

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ

Ηλεκτροχημεία

1. Εισαγωγή

Στις παραγράφους 6 και 16 του Κεφαλαίου V αναπτύχθηκαν ωρισμένα θέματα Ηλεκτροχημείας, του παλαιότατου αυτού κλάδου της Φυσικοχημείας. Τα θέματα εκείνα αφορούσαν στη συμπεριφορά και τις αντιδράσεις των ιόντων μέσα στην κύρια μάζα του ηλεκτρολύτη (ιονικά φαινόμενα). Αλλά ο ηλεκτρολύτης βρίσκεται σε επαφή και με άλλες φάσεις, π.χ. αέριες ή στερεές, από τις οποίες διαχωρίζεται με οριακές επιφάνειες. Τέτοιες διαχωριστικές επιφάνειες, αναφερόμενες στο εξής και ως **διαφασικές περιοχές**, είναι π.χ. η ελεύθερη επιφάνεια του ηλεκτρολύτη (η οποία τον διαχωρίζει από το υπερκείμενο αέριο) ή τα τοιχώματα του δοχείου (μέσα στο οποίο περιέχεται) ή ακόμη η επιφάνεια ενός μετάλλου βυθιζόμενου μέσα σ' αυτόν κ.ά. Στις διαχωριστικές επιφάνειες του ηλεκτρολύτη λαμβάνουν χώρα ωρισμένα φαινόμενα, τελείως διαφορετικά από εκείνα, τα οποία παρατηρούνται μέσα στην κύρια μάζα του. Αν μάλιστα η άλλη φάση έχει ωρισμένη ηλεκτρική αγωγιμότητα, η διαφασική περιοχή γίνεται θέατρο σπουδαιωτάτων χημικών αντιδράσεων, οι οποίες έχουν τόσο θεωρητική, όσο και μέγιστη πρακτική σημασία. Οι αντιδράσεις αυτές των ιόντων σε διαφασικές περιοχές αποτελούν το κύριο αντικείμενο του παρόντος Κεφαλαίου. Ανήκουν στα καλούμενα **ηλεκτροδιακά φαινόμενα**, τα οποία αποτελούν τον πλέον σύγχρονο τομέα έρευνας της Ηλεκτροχημείας. Όπως και στις συνήθεις χημικές αντιδράσεις, που μελετήσαμε μέχρι τώρα, έτσι και στις ανωτέρω αναφερθείσες αντιδράσεις ανακύπτουν δύο προβλήματα για μελέτη: εκείνο της **ισορροπίας (ηλεκτροχημική ισορροπία)** και εκείνο της **ταχύτητας των αντιδράσεων (ηλεκτροχημική κινητική)**.

Και με τα δύο αυτά ηλεκτροδιακά φαινόμενα θα ασχοληθούμε λεπτομερώς στο παρόν Κεφάλαιο, αφού προτάξουμε με μεγάλη συντομία ωρισμένα θέματα, που ανήκουν στα ιονικά φαινόμενα.

2. Αγωγιμότητα διαλυμάτων

Στα μέταλλα το ηλεκτρικό ρεύμα άγεται με τα ηλεκτρόνια, ενώ σε διαλύματα ηλεκτρολυτών με τα ιόντα. Και στις δύο περιπτώσεις ακολουθείται ο **Νόμος του OHM** ($I = V/R$). Η αγωγιμότητα, G , είναι το αντίστροφο της αντιστάσεως:

$$G = \frac{1}{R} \text{ mho ή } S (= \Omega^{-1}) \quad (9-1)$$

Η αγωγιμότητα μιας ομογενούς ουσίας είναι ανάλογη προς το εμβαδόν της κάθετης διατομής A και αντιστρόφως ανάλογη προς το μήκος του αγωγού l :

$$G = \kappa \frac{A}{l} \quad (9-2)$$

Ο συντελεστής αναλογίας κ λέγεται **ειδική αγωγιμότητα** και εκφράζεται σε $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ (όταν η A μετράται σε m^2 και το l σε m). Η ειδική αγωγιμότητα παριστά προφανώς την αγωγιμότητα ενός κύβου ακμής 1 m .

Από την Εξ. 9-2 προκύπτει

$$\kappa = \frac{l}{A} G = CG = \frac{C}{R} \quad (9-3)$$

όπου C η σταθερά της αγωγιμομετρικής κυψελίδας, της οποίας η τιμή ισοδυναμεί με το λόγο I/A .

Για τη σύγκριση των αγωγιμοτήτων διαφόρων ουσιών χρησιμοποιείται η καλούμενη **ισοδύναμη αγωγιμότητα**. Αν το διάλυμα περιέχει c ισοδύναμα/ m^3 , η ειδική αγωγιμότητά του θα οφείλεται σ' αυτά. Γράφουμε λοιπόν $\kappa = \Lambda c$, ο δε συντελεστής αναλογίας Λ είναι η ισοδύναμη αγωγιμότητα του διαλύματος. Από τη σχέση αυτή προκύπτει ότι

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ eq}^{-1} \quad (9-4)$$

Αν η συγκέντρωση c εκφράζεται σε mol m^{-3} , η Λ λέγεται **γραμμομοριακή αγωγιμότητα** και συμβολίζεται ειδικότερα ως Λ_m ($\Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$).

Για τη μέτρηση της αγωγιμότητας (ή της αντιστάσεως) ενός διαλύματος ηλεκτρολύτη απαιτείται κατάλληλη κυψελίδα με ηλεκτρόδια, με τη βοήθεια των οποίων ηλεκτρικό ρεύμα διαρρέει τον ηλεκτρολύτη. Ακόμη, απαιτείται τρόπος μέτρησης της αντιστάσεως του διαλύματος, με το οποίο είναι γεμάτη η κυψελίδα. Αυτό επιτυγχάνεται απλούστατα με γέφυρα WHEATSTONE εναλλασσόμενου ρεύματος (γέφυρα KOHLRAUSCH), για να αποφεύγονται φαινόμενα πολώσεως, που οφείλονται στη διαβίβαση συνεχούς ρεύματος διά μέσου του ηλεκτρολύτη. Στη θέση του γαλβανομέτρου χρησιμοποιούνται συνήθως ακουστικά, σε συνδυασμό με ρεύμα υψηλής (ακουστικής) συχνότητας.

Αντί του ανωτέρω τρόπου μέτρησης της αντιστάσεως, μπορεί να χρησιμοποιη-

θεί γέφυρα απ' ευθείας ανάγνωσης, η οποία δίνει την αντίσταση σε Ω ή την αγωγιμότητα του διαλύματος σε S και υποπολλαπλασιά τους.

Η σταθερά της κυψελίδας C προσδιορίζεται χρησιμοποιώντας διάλυμα γνωστής ειδικής αγωγιμότητας κ , συνήθως υδατικό διάλυμα χλωριούχου καλίου γνωστής συγκεντρώσεως. Από τη γνωστή τιμή της κ και την μετρούμενη αγωγιμότητα G (ή την αντίσταση R) του διαλύματος του KCl , βρίσκεται η σταθερά της κυψελίδας C , βάσει της Εξ. 9-3. Έχοντας προσδιορίσει την C , η εξίσωση αυτή μπορεί πλέον να χρησιμοποιηθεί για την εύρεση της άγνωστης κ άλλου διαλύματος από τη μετρούμενη νέα τιμή της G ή της R . Μετά υπολογίζεται η ισοδύναμη ή η γραμμομοριακή αγωγιμότητα με τη βοήθεια της Εξ. 9-4, αφού η συγκέντρωση c του ηλεκτρολύτη είναι γνωστή.

Το συνηθισμένο απεσταγμένο νερό είναι ακατάλληλο για πειράματα αγωγιμότητας ηλεκτρολυτών, επειδή έχει μεγάλη σχετικώς ειδική αγωγιμότητα ($3 - 5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$). Αυτό οφείλεται κυρίως στο διαλυμένο CO_2 του αέρα, το οποίο μπορεί να απομακρυνθεί με βρασμό του απεσταγμένου νερού ή με ειδική απόσταξη. Οι στήλες των ιονανταλλακτικών ρητινών δίνουν νερό με $\kappa \approx 0,5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$, που είναι αρκετά ικανοποιητικό για τα περισσότερα αγωγιμομετρικά πειράματα. Το νερό αυτό, εκτιθέμενο στον αέρα, απορροφά CO_2 και η ειδική αγωγιμότητά του αυξάνει. Ειδικές προφυλάξεις απαιτούνται, ώστε η αγωγιμότητα του νερού να γίνει μικρότερη του $0,1 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$.

Προσδιορισμός της σταθεράς διαστάσεως ασθενούς οξέος. Η ισοδύναμη αγωγιμότητα ενός ηλεκτρολύτη Λ αποτελεί μέτρο του αριθμού και της ταχύτητας οδεύσεως προς τα ηλεκτρόδια όλων των ιόντων, τα οποία προέρχονται από ένα ισοδύναμο του ηλεκτρολύτη. Η Λ όλων των ηλεκτρολυτών αυξάνει κατά την αραίωση του διαλύματος. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση του αριθμού και της ευκινησίας των ιόντων. Ο ARRHENIUS, παραδεχόμενος ότι οι ευκινησίες των ιόντων είναι ανεξάρτητες της συγκεντρώσεως, υπέθεσε ότι κατά την αραίωση του διαλύματος αυξάνει ο βαθμός διαστάσεως α και ότι η διάσταση είναι πλήρης σε άπειρη αραίωση. Βάσει αυτού, ο βαθμός διαστάσεως δίνεται από τη σχέση

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0} \quad (9-5)$$

όπου Λ^0 η ισοδύναμη αγωγιμότητα σε άπειρη αραίωση. Η θεωρία αυτή είναι κατά προσέγγιση ορθή, όταν έχουμε α σ θ ε ν ε ί ς ηλεκτρολύτες.

Είδαμε ότι η διάσταση ενός ασθενούς οξέος σε νερό παριστάνεται με την Εξ. 5-144, η δε θερμοδυναμική σταθερά χημικής ισορροπίας δίνεται από την Εξ. 5-145. Αν το διάλυμα του οξέος συμπεριφέρεται ιδανικώς, οι συντελεστές ενεργότητας είναι ίσοι προς τη μονάδα. Αυτό βέβαια δεν συμβαίνει ποτέ στην πράξη, αλλά για α σ θ ε ν ε ί ς ηλεκτρολύτες γράφουμε συνήθως την κλασική σταθερά διαστάσεως (πρβλ. Εξ. 5-152):

$$K'_{\text{οξ}} = \frac{a^2 c}{1-a} \quad (9-6)$$

όπου c η συγκέντρωση του οξέος (mol dm^{-3}) και a ο βαθμός διαστάσεώς του. Η $K'_{\text{οξ}}$ κατά προσέγγιση μόνο παραμένει σταθερά. Γίνεται ίση προς την αληθή θερμοδυναμική σταθερά διαστάσεως $K_{\text{οξ}}$ σε άπειρη αραίωση, όπου όλοι οι συντελεστές ενεργότητας γίνονται ίσοι προς τη μονάδα.

Αντικαθιστώντας το a με το Λ/Λ^0 στην Εξ. 9-6, παίρνουμε την ισοδύναμη εξίσωση

$$K'_{\text{οξ}} = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda^0(\Lambda^0 - \Lambda)}$$

ή υπό άλλη μορφή

$$\Lambda c = -K'_{\text{οξ}} \Lambda^0 + K'_{\text{οξ}} (\Lambda^0)^2 \frac{1}{\Lambda} \quad (9-7)$$

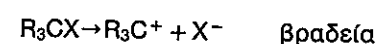
Υπό τη μορφή αυτή μπορεί να ελεγχθεί πειραματικώς η ορθότητα του Νόμου αραίωσης του OSTWALD (Εξ. 9-6), με γραφική παράσταση του γινομένου Λc έναντι του $1/\Lambda$ και μάλιστα υπολογίζονται έτσι η Λ^0 και η $K'_{\text{οξ}}$ από την κλίση $K'_{\text{οξ}} (\Lambda^0)^2$ και την τεταγμένη της αρχής $-K'_{\text{οξ}} \Lambda^0$.

Ο KOHLRAUSCH ανακάλυψε το **Νόμο της ανεξάρτητης οδεύσεως των ιόντων**, σύμφωνα με τον οποίο η ισοδύναμη αγωγιμότητα σε άπειρη αραίωση Λ^0 για οποιοδήποτε άλας μπορεί να εκφραστεί ως άθροισμα της ισοδύναμης αγωγιμότητας του κατιόντος λ_+^0 και εκείνης του ανιόντος λ_-^0 σε άπειρη αραίωση:

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad (9-8)$$

Οι λόγοι $\lambda_+/\Lambda = t_+$ και $\lambda_-/\Lambda = t_-$ λέγονται **αριθμοί μεταφοράς** των ιόντων και παριστούν το κλάσμα του ρεύματος, που άγεται από κάθε ιόν.

Πειράματα κινητικής χημικών αντιδράσεων. Όπως είδαμε στο προηγούμενο Κεφάλαιο (σελ. 419), η υδρόλυση των τριτοταγών αλκυλαλογονιδίων σε διαλύματα νερού-αλκοόλης προχωρεί με μηχανισμό S_N1 , με καθορίζον την ταχύτητα στάδιο τη μονομοριακή ετερόλυση του αλκυλαλογονιδίου (πρβλ. Εξ. 8-50 και 8-51):



όπου $X = \text{αλογόνο}$. Το σχηματιζόμενο καρβωνιόν αντιδρά κατόπιν ταχέως με τα υπάρχοντα στο διάλυμα OH^- , αλλά και με τον διαλύτη (H_2O , MeOH , EtOH κ.ά.), δίνοντας το τελικό προϊόν, π.χ.



Η όλη αντίδραση δίνεται από το άθροισμα των δύο ανωτέρω σταδίων:



Ο μηχανισμός αυτός συμφωνεί με το γεγονός ότι κινητικώς η όλη αντίδραση είναι πρώτης τάξεως ως προς το αλκυλαλογονίδιο και ανεξάρτητη της παρουσίας ή της συγκεντρώσεως ιόντων υδροξυλίου στο διάλυμα. Η παρακολούθηση της αντιδράσεως μπορεί να επιτευχθεί με ογκομέτρηση δειγμάτων από το μίγμα της αντιδράσεως και εύρεση του ποσού του παραχθέντος υδραλογόνου ΗΧ, συναρτήσει του χρόνου. Αντί της χημικής αυτής μεθόδου, η αντίδραση παρακολουθείται ευκολώτερα μετρώντας την ηλεκτρική αγωγιμότητα του διαλύματος, η οποία αυξάνει με το χρόνο.

Η ολοκληρωμένη εξίσωση της ταχύτητας για αντιδράσεις πρώτης τάξεως είναι η Εξ. 8-16:

$$\ln c = \ln c_0 - kt \quad (9-10)$$

όπου c η συγκέντρωση του αλκυλαλογονιδίου σε χρόνο t και c_0 η αρχική του συγκέντρωση. Αν x είναι η συγκέντρωση του υδραλογόνου σε χρόνο t , τότε $c = c_0 - x$ και η Εξ. 9-10 γίνεται (πρβλ. και Εξ. 8-22)

$$\ln(c_0 - x) = \ln c_0 - kt \quad (9-11)$$

Αν G_0 και G_∞ είναι η αγωγιμότητα του διαλύματος σε χρόνο $t=0$ και $t=\infty$, αντίστοιχως, η διαφορά $G_\infty - G_0$ είναι ανάλογη προς την c_0 , επειδή σε $t=0$ η συγκέντρωση του υδραλογόνου είναι μηδέν, ενώ σε $t=\infty$ είναι ίση προς την αρχική συγκέντρωση του αλκυλαλογονιδίου c_0 . Η διαφορά όμως $G_t - G_0$ είναι ανάλογη προς την παραχθείσα ποσότητα του υδραλογόνου x σε χρόνο t . Η διαφορά λοιπόν $c_0 - x$ είναι ανάλογη προς τη διαφορά $(G_\infty - G_0) - (G_t - G_0) = G_\infty - G_t$. Αν λοιπόν στην Εξ. 9-11 τα c_0 και $c_0 - x$ αντικατασταθούν με τα $G_\infty - G_0$ και $G_\infty - G_t$, αντίστοιχως, προκύπτει

$$\ln(G_\infty - G_t) = \ln(G_\infty - G_0) - kt \quad (9-12)$$

Η σταθερά k μπορεί λοιπόν να προσδιορισθεί από την κλίση της ευθείας γραμμής, την οποία παίρνουμε όταν ο $\ln(G_\infty - G_t)$ παρασταθεί γραφικώς έναντι του t . Αντί αυτού ο $\ln[(G_\infty - G_0)/(G_\infty - G_t)]$ μπορεί να παρασταθεί γραφικώς έναντι του t . Κατά τι διαφέρει η γραφική αυτή παράσταση από την προηγούμενη; Παρατηρούμε επίσης ότι για τους υπολογισμούς δεν απαιτείται η γνώση της σταθεράς C της κυψελίδας. Γιατί;

Αγωγιμομετρικές τιτλοδοτήσεις. Μετρήσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον καθορισμό του τέλους της αντιδράσεως μεταξύ ηλεκτρολυτών, όπως η εξουδετέρωση οξέων από βάσεις, αντιδράσεις καταβυθίσεως κ.ά. Η μέθοδος προσφέρεται ιδιαίτερας για χρωματισμένα ή μη διαυγή διαλύματα, για πολύ αραιά διαλύματα, καθώς επίσης και σε αντιδράσεις, για τις οποίες δεν υπάρχει κατάλληλος δείκτης.

Η προσθήκη διαλύματος ενός ηλεκτρολύτη B^+A^- σε διάλυμα ενός άλλου ηλεκτρολύτη D^+C^- προκαλεί μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του τελευταίου, λόγω μεταβολής του όγκου και λόγω ιονικών αντιδράσεων. Αν κατά την προ-

σθήκη δεν προκαλείται σημαντική μεταβολή του όγκου και αν δεν λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις, η αγωγιμότητα του διαλύματος του D^+C^- αυξάνει βαθμιαία με την προσθήκη του B^+A^- . Αν όμως λαμβάνει χώρα ιονική αντίδραση



και ένα από τα προϊόντα, DA, ιονίζεται ελάχιστα ή είναι αδιάλυτο, επέρχεται αξιοσημείωτη μεταβολή της αγωγιμότητας στο ισοδύναμο σημείο. Κατά την τιτλοδότηση του ενός διαλύματος με το άλλο, το ιόν D^+ αντικαθίσταται με το B^+ και η αγωγιμότητα αυξάνει ή ελαττώνεται, αναλόγως της σχετικής ευκινησίας των δύο ιόντων.

Ως ευκινησία u ενός ιόντος ορίζεται η ταχύτητα ($m s^{-1}$), την οποία αυτό αποκτά σε ηλεκτρικό πεδίο εντάσεως $1 V m^{-1}$. Συνεπώς η u δίνεται σε $m s^{-1}/V m^{-1} = m^2 s^{-1} V^{-1}$. Η σχέση της προς την ισοδύναμη αγωγιμότητα των ιόντων λ είναι

$$u_+ = \frac{\lambda_+}{F} \quad \text{και} \quad u_- = \frac{\lambda_-}{F} \quad (9-14)$$

όπου F η σταθερά του FARADAY.

Η προσθήκη ισχυρής βάσεως σε ισχυρό οξύ συνοδεύεται από ελάττωση της αγωγιμότητας, λόγω αντικατάστασης του H^+ με το λιγώτερο ευκίνητο κατιόν της βάσεως. Στο ισοδύναμο σημείο, δηλ. στο σημείο της πλήρους εξουδετέρωσης, όλα τα H^+ έχουν απομακρυνθεί από το διάλυμα και η περαιτέρω προσθήκη βάσεως έχει ως συνέπεια την αύξηση της αγωγιμότητας, λόγω της παρουσίας ιόντων OH^- . Συνεπώς, η γραφική παράσταση της αγωγιμότητας του διαλύματος έναντι του όγκου της προστιθέμενης βάσεως αποτελείται από δύο ευθείες, οι οποίες τέμνονται στο ισοδύναμο σημείο. Η τιτλοδότηση μπορεί βέβαια να γίνει και αντιστρόφως.

Όταν η βάση είναι ισχυρή, αλλά το οξύ ασθενές, το τελευταίο προστίθεται στη βάση και όχι αντιστρόφως. Γιατί;

Ποια διαδικασία πρέπει να τηρηθεί στην περίπτωση ασθενούς βάσεως και ισχυρού οξέος;

Σε αντιδράσεις καταβυθίσεως, όσο μικρότερη είναι η ευκινησία του ιόντος, το οποίο αντικαθιστά το αντιδρών ιόν, τόσο ακριβέστερο είναι το αποτέλεσμα. Έτσι, προτιμάται η τιτλοδότηση διαλύματος νιτρικού αργύρου με χλωριούχο νάτριο και όχι με υδροχλωρικό οξύ.

Για να αποφευχθεί σημαντική αύξηση του όγκου κατά την τιτλοδότηση, η συγκέντρωση του τιτλοδοτούμενου διαλύματος πρέπει να είναι 5-10 φορές μεγαλύτερη από εκείνη του τιτλοδοτούμενου, η δε προσθήκη να γίνεται με μικροπροχοΐδα. Η διόρθωση λόγω αυξήσεως του όγκου γίνεται με πολλαπλασιασμό της ειδικής αγωγιμότητας επί $(V+v)/V$, όπου V είναι ο αρχικός όγκος του διαλύματος και v ο όγκος του προστιθέμενου αντιδραστήριου.

3. Ενεργότητες και συντελεστές ενεργότητας σε διαλύματα ηλεκτρολυτών

Στην παράγραφο 16 του Κεφ. V εξετάσαμε κυρίως ασθενείς ηλεκτρολύτες. Σε διαλύματα τέτοιων ηλεκτρολυτών οι συγκεντρώσεις των ιόντων είναι μικρές και οι αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά δεν είναι σημαντικές. Οι συντελεστές ενεργότητας έχουν τιμές κοντά στη μονάδα και έτσι οι σταθερές ισορροπίας με βάση τις συγκεντρώσεις δεν απέχουν πολύ από τις θερμοδυναμικές σταθερές ισορροπίας. Εντούτοις, τα διαλύματα των ισχυρών ηλεκτρολυτών δείχνουν σημαντικές αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά, ακόμη και σε συγκεντρώσεις πολύ μικρότερες από εκείνες, στις οποίες οι μη ηλεκτρολύτες θα συμπεριφέρονταν ήδη ως αραιά ιδανικά διαλύματα. Το πρόβλημα του ορισμού των ενεργοτήτων σε διαλύματα ηλεκτρολυτών είναι περισσότερο περίπλοκο εκείνου των μη ηλεκτρολυτών. Ειδικές εξισώσεις απαιτούνται εδώ για την έκφραση της ενεργότητας.

Ορισμοί και βασικές σχέσεις. Έστω διάλυμα, που περιέχει n μοί ενός ισχυρού ηλεκτρολύτη $A_{\nu_+} B_{\nu_-}$, ο οποίος θεωρείται ότι διίσταται πλήρως, δίνοντας $n\nu_+$ μοί κατιόντων και $n\nu_-$ μοί ανιόντων. Σύμφωνα με τη σχέση $G = \sum n_i \mu_i$ (Εξ. 3-85), η ελεύθερη ενέργεια της διαλυμένης ουσίας είναι

$$G = n\mu = (n\nu_+) \mu_+ + (n\nu_-) \mu_- \quad (9-15)$$

Τα μ_+ και μ_- παριστούν τα χημικά δυναμικά του ηλεκτρολύτη, των θετικών ιόντων και των αρνητικών ιόντων, αντιστοίχως. Από την ανωτέρω σχέση έπεται ότι

$$\mu = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- \quad (9-16)$$

Αν το χημικό δυναμικό του ηλεκτρολύτη μ διαιρεθεί με το σύνολο των μοί των ιόντων $\nu = \nu_+ + \nu_-$, τα οποία προέρχονται από 1 μοί ηλεκτρολύτη, προκύπτει το μέσο χημικό δυναμικό των ιόντων μ_{\pm} , το οποίο έτσι ορίζεται με τη σχέση

$$\mu_{\pm} = \frac{\mu}{\nu} = \frac{\nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-}{\nu} \quad (9-17)$$

Ορίζουμε ακόμη τις διάφορες ενεργότητες, αναλόγως προς τις Εξ. 5-120, 5-121 και 5-122, με τις σχέσεις

$$\mu = \mu^{\ominus} + RT \ln a \quad (9-18\alpha)$$

$$\mu_+ = \mu_+^{\ominus} + RT \ln a_+ \quad (9-18\beta)$$

$$\mu_- = \mu_-^{\ominus} + RT \ln a_- \quad (9-18\gamma)$$

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^{\ominus} + RT \ln a_{\pm} \quad (9-18\delta)$$

Στις σχέσεις αυτές μ^{\ominus} , μ_+^{\ominus} , μ_-^{\ominus} και μ_{\pm}^{\ominus} είναι τα διάφορα χημικά δυναμικά στην πρότυπη κατάσταση. Με το σύμβολο a_{\pm} παριστούμε τη μέση ενεργότητα των ιόντων.

ντων. Αντικατάσταση των ανωτέρω σχέσεων στην Εξ. 9-17 δίνει τις σχέσεις μεταξύ των διαφόρων ενεργοτήτων a , a_+ , a_- και a_{\pm} :

$$\mu_{\pm}^{\ominus} + RT \ln a_{\pm} = \frac{\mu^{\ominus} + RT \ln a}{\nu} = \frac{\nu_+ (\mu_+^{\ominus} + RT \ln a_+) + \nu_- (\mu_-^{\ominus} + RT \ln a_-)}{\nu}$$

$$\text{ή } \mu_{\pm}^{\ominus} + RT \ln a_{\pm} = \frac{\mu^{\ominus}}{\nu} + \frac{RT \ln a}{\nu} = \frac{\nu_+ \mu_+^{\ominus} + \nu_- \mu_-^{\ominus}}{\nu} + \frac{RT \ln (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})}{\nu}$$

Αλλά η Εξ. 9-17 προβλέπει επίσης ότι

$$\mu_{\pm}^{\ominus} = \frac{\mu^{\ominus}}{\nu} = \frac{\nu_+ \mu_+^{\ominus} + \nu_- \mu_-^{\ominus}}{\nu}$$

Έπεται συνεπώς η σχέση

$$RT \ln a_{\pm} = \frac{RT \ln a}{\nu} = \frac{RT \ln (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})}{\nu}$$

$$\text{ή } \ln a_{\pm} = \ln a = \ln (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})$$

$$\text{ή τέλος } a = a_{\pm}^{\nu} = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} \quad (9-19)$$

$$\text{όπου } \nu = \nu_+ + \nu_-$$

Η εξίσωση αυτή δείχνει ότι η μέση ιονική ενεργότητα a_{\pm} είναι ο γεωμετρικός μέσος όρος των χωριστών ιονικών ενεργοτήτων a_+ και a_- .

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ. Για ηλεκτρολύτες όπως το NaCl και ο CuSO₄ έχουμε $\nu_+ = 1$, $\nu_- = 1$ και $\nu = 2$. Για την περίπτωση αυτή, η Εξ. 9-19 δίνει

$$a = a_{\pm}^2 \quad \text{και} \quad a_{\pm}^2 = a_+ \cdot a_- \quad \text{ή} \quad a_{\pm} = \sqrt{a_+ \cdot a_-}$$

Η ενεργότητα του ηλεκτρολύτη συναρτίζει της γραμμομοριακής συγκέντρωσης c βρίσκεται με αντικατάσταση στην Εξ. 9-19 των a_+ και a_- από τα γινόμενα $c_+ \gamma_+$ και $c_- \gamma_-$, αντιστοίχως, σύμφωνα με την Εξ. 5-124:

$$a = (c_+ \gamma_+)^{\nu_+} \cdot (c_- \gamma_-)^{\nu_-}$$

Από τον τύπο του ηλεκτρολύτη $A_{\nu_+} B_{\nu_-}$ προκύπτει αμέσως ότι $c_+ = \nu_+ c$ και $c_- = \nu_- c$, οπότε η ανωτέρω σχέση γίνεται

$$a = (\nu_+ c \gamma_+)^{\nu_+} \cdot (\nu_- c \gamma_-)^{\nu_-} = (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-}) c^{\nu_+ + \nu_-} (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})$$

Ακόμη, αναλόγως προς τη σχέση 9-19, ορίζουμε έναν μέσο συντελεστή ιονικής ενεργότητας γ_{\pm} , ως γεωμετρικό μέσον όρο των συντελεστών γ_+ και γ_- :

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-} \quad (9-20)$$

Η προηγούμενη εξίσωση γίνεται τότε

$$a = (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-}) c^{\nu} \gamma_{\pm}^{\nu} \quad (9-21)$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ. Για τους ηλεκτρολύτες NaCl, CuSO₄, CaCl₂ και LaCl₃ η Εξ. 9-21 δίνει

$$a(\text{NaCl}) = (1^1 \cdot 1^1) c^2 \gamma_{\pm}^2 = c^2 \gamma_{\pm}^2$$

$$a(\text{CuSO}_4) = (1^1 \cdot 1^1) c^2 \gamma_{\pm}^2 = c^2 \gamma_{\pm}^2$$

$$a(\text{CaCl}_2) = (1^1 \cdot 2^2) c^3 \gamma_{\pm}^3 = 4c^3 \gamma_{\pm}^3$$

$$a(\text{LaCl}_3) = (1^1 \cdot 3^3) c^4 \gamma_{\pm}^4 = 27c^4 \gamma_{\pm}^4$$

Ιονική ισχύς του διαλύματος. Ο μέσος συντελεστής ιονικής ενεργότητας προσδιορίζεται πειραματικώς με διάφορες μεθόδους, μία από τις οποίες θα περιγράψουμε αργότερα. Η συγκριτική μελέτη των πειραματικών αποτελεσμάτων οδήγησε τους G. N. LEWIS και M. RANDALL στο συμπέρασμα ότι ο μέσος συντελεστής ιονικής ενεργότητας εξαρτάται, όχι μόνο από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη, στα ιόντα του οποίου ο συντελεστής αυτός αναφέρεται, αλλά από τη συγκέντρωση και το φορτίο όλων των ιόντων του διαλύματος. Για την περιγραφή της εξαρτήσεως αυτής, οι ανωτέρω εισήγαγαν την έννοια της **ιονικής ισχύος του διαλύματος** I , η οποία ορίζεται ως

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (9-22)$$

c_i είναι η συγκέντρωση του i ιόντος με σθένος z_i . Ως παράδειγμα, έστω η ιονική ισχύς διαλύματος που περιέχει KCl 0,1 mol dm⁻³ και K₂SO₄ 0,2 mol dm⁻³:

$$c(\text{K}^+) = 0,1 + 0,4 = 0,5 \quad \text{και} \quad z(\text{K}^+) = 1$$

$$c(\text{Cl}^-) = 0,1 \quad \text{και} \quad z(\text{Cl}^-) = 1$$

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,2 \quad \text{και} \quad z(\text{SO}_4^{2-}) = 2$$

$$I = \frac{1}{2} (0,5 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 2^2) = 0,7$$

Οι LEWIS και RANDALL βρήκαν εμπειρικώς ότι σε αραιά διαλύματα (αραιότερα του 0,1 mol dm⁻³) ο μέσος συντελεστής ιονικής ενεργότητας ενός ισχυρού ηλεκτρολύτη είναι ο αυτός σε όλα τα διαλύματα της αυτής ιονικής ισχύος.

Τον εμπειρικό αυτόν κανόνα ερμηνεύει η κατωτέρω περιγραφόμενη θεωρία, η οποία και οδηγεί σε θεωρητικό υπολογισμό των συντελεστών ενεργότητας για ιονικά διαλύματα.

Η θεωρία DEBYE-HÜCKEL. Αυτή αποτελεί ένα από τα ωραιότερα παραδείγματα υπολογισμού θερμοδυναμικού μεγέθους (του συντελεστή ιονικής ενεργότητας)

από τις ιδιότητες των μικροσκοπικών σωματίων (ιόντων), τα οποία συνιστούν το σύστημα. Όπως θυμόμαστε, οι ενεργότητες και οι συντελεστές ενεργότητας των μη ιδανικών διαλυμάτων έχουν εισαχθεί για να διατηρηθεί η μορφή των εξισώσεων, οι οποίες δίνουν το χημικό δυναμικό σε ιδανικά διαλύματα συναρτήσει του x_i , m_i ή c_i (πρβλ. σελ. 230). Το αυτό ισχύει και για τα ιονικά διαλύματα, τα οποία, όπως αναφέρθηκε, δείχνουν μεγάλες αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά.

Έστω διάλυμα, που περιέχει διάφορα είδη ιόντων. Αν αυτό ήταν ιδανικό, για κάθε είδος ιόντων i θα ίσχυε η Εξ. 5-104, την οποία γράφουμε εδώ ως

$$(\mu_i)_{\text{idan.}} = \mu_i^\ominus + RT \ln c_i \quad (9-23)$$

Το χημικό δυναμικό των ιόντων i στο διάλυμα είναι η μερική γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια GIBBS των εν λόγω ιόντων (πρβλ. σελ. 108). Και αν ακόμη δεν υπήρχαν ηλεκτροστατικές επιδράσεις μεταξύ των ιόντων, η ελεύθερη αυτή ενέργεια θα ήταν διαφορετική από εκείνη μη φορτισμένων σωματίων, επειδή απαιτείται έργο για να φορτισθούν τα σωματίδια. Το έργο αυτό ανά ιόν δίνεται από τη σχέση

$$w_{\text{idan.}} = \int_0^Q \psi dQ \quad (9-24)$$

όπου $Q = z_i e$ είναι το φορτίο κάθε ιόντος και ψ το ηλεκτροστατικό δυναμικό στην επιφάνεια του ιόντος. Όταν δεν υπάρχουν επιδράσεις από άλλα ιόντα, το δυναμικό αυτό οφείλεται στο φορτιζόμενο ιόν και αν το τελευταίο θεωρηθεί φορτισμένη σφαίρα ακτίνας r_i σε μέσο διηλεκτρικής σταθεράς D , είναι

$$\psi_1 = \frac{Q}{Dr_i} = \frac{z_i e}{Dr_i} \quad (9-25)$$

Η Εξ. 9-24 λοιπόν γίνεται

$$w_{\text{idan.}} = \int_0^Q \frac{Q}{Dr_i} dQ = \frac{Q^2}{2Dr_i} = \frac{Q}{2} \cdot \psi_1 = \frac{z_i e}{2} \cdot \psi_1 \quad (9-26)$$

Ανά mol ιόντων (δηλ. ανά γραμμοϊόν) το έργο αυτό θα είναι

$$N_A w_{\text{idan.}} = \frac{N_A z_i e}{2} \cdot \psi_1$$

όπου N_A ο αριθμός του AVOGADRO. Μέρος του $(\mu_i)_{\text{idan.}}$ της Εξ. 9-23 οφείλεται στο ανωτέρω έργο.

Εγκαταλείπουμε τώρα την υποθετική κατάσταση ιδανικού διαλύματος ιόντων και στρεφόμαστε προς το πραγματικό διάλυμα, του οποίου το χημικό δυναμικό δίνεται από την Εξ. 9-18β ή 9-18γ:

$$(\mu_i)_{\text{πραγμ.}} = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i$$

όπου ο δείκτης i ετέθη αντί του $+$ ή $-$ των Εξ. 9-18. Επειδή $a_i = c_i \gamma_i$, η ανωτέρω σχέση γίνεται

$$(\mu_i)_{\text{πραγμ.}} = \mu_i^\ominus + RT \ln c_i + RT \ln \gamma_i$$

Με αφαίρεση απ' αυτήν της Εξ. 9-23 προκύπτει

$$(\mu_i)_{\text{πραγμ.}} - (\mu_i)_{\text{idan.}} = RT \ln \gamma_i$$

ή

$$\Delta \mu_i = RT \ln \gamma_i \quad (9-27)$$

Σε τι οφείλεται η διαφορά αυτή μεταξύ της ελεύθερης ενέργειας του πραγματικού και του ιδανικού διαλύματος; Ο εμπειρικός κανόνας των LEWIS και RANDALL (σελ. 477), ότι οι συντελεστές ενεργότητας εξαρτώνται από την ιονική ισχύ του διαλύματος (δηλ. από τη συγκέντρωση και το φορτίο όλων των ιόντων), υποδεικνύει ότι ο όρος $RT \ln \gamma_i = \Delta \mu_i$ οφείλεται στην ηλεκτροστατική επίδραση μεταξύ των φορτίων των ιόντων. Με άλλες λέξεις, το έργο το οποίο απαιτείται για να φορτισθεί το ιόν παρουσία όλων των υπολοίπων ιόντων δεν είναι $z_i e \psi_1 / 2$, όπως η Εξ. 9-26 προβλέπει, αλλά

$$w_{\text{πραγμ.}} = \frac{z_i e}{2} (\psi_1 + \psi_2) = \frac{z_i e}{2} \psi_1 + \frac{z_i e}{2} \psi_2$$

όπου ψ_2 είναι το δυναμικό στην επιφάνεια του ιόντος, το οποίο δημιουργείται λόγω της παρουσίας των άλλων ιόντων στο διάλυμα. Με αφαίρεση από την τελευταία σχέση της Εξ. 9-26 προκύπτει

$$w_{\text{πραγμ.}} - w_{\text{idan.}} = \frac{z_i e}{2} \psi_2 \quad \text{ανά ιόν}$$

ή

$$N_A (w_{\text{πραγμ.}} - w_{\text{idan.}}) = \frac{N_A z_i e}{2} \psi_2 \quad \text{ανά mol}$$

Η διαφορά αυτή της ενέργειας μπορεί τώρα να εξισωθεί προς το $\Delta \mu_i$ ή προς το $RT \ln \gamma_i$ της σχέσεως 9-27:

$$RT \ln \gamma_i = \frac{N_A z_i e}{2} \psi_2 \quad (9-28)$$

Απομένει λοιπόν να υπολογισθεί το ψ_2 .

Σύμφωνα με το πρότυπο των P. DEBYE και E. HÜCKEL (1923), θεωρούμε ένα συγκεκριμένο θετικό ιόν, καλούμενο στο εξής κεντρικό ιόν. Τα λόγω της θερμικής κινήσεως πλησίον του διερχόμενα αρνητικά ιόντα υφίστανται έλξεις από το θετικό ιόν, ενώ τα θετικά ιόντα απωθούνται. Αν ήταν δυνατή η στιγμιαία λήψη πολλών φωτογραφιών, η υπέρθεσή τους θα έδειχνε το κεντρικό ιόν περιβαλλόμενο από περισσότερα αρνητικά παρά θετικά ιόντα με δημιουργία γύρω απ' αυτό σφαιρικής συμμετρικής **ιονικής ατμόσφαιρας** από ιόντα αντίθετου φορτίου. Βεβαίως η ατμόσφαιρα αυτή στατικά δεν υφίσταται, αλλά απλώς παριστά τη μέση χρονική κατανομή των ιόντων πέριξ του κεντρικού ιόντος. Ανάλογα συμβαίνουν

όταν το κεντρικό ιόν είναι αρνητικό. Λόγω της ιονικής ατμόσφαιρας, η ηλεκτρική πυκνότητα ρ (φορτίο ανά μονάδα όγκου) στη γειτονία του κεντρικού ιόντος δεν είναι μηδέν, όπως θα συνέβαινε επί ομοιόμορφης κατανομής όλων των ιόντων στο διάλυμα. Η τιμή της υπολογίζεται με τη σχέση

$$\rho = \sum_i N_i z_i e$$

όπου N_i οι τοπικές συγκεντρώσεις (ιόντα ανά cm^3) κάθε είδους ιόντων. Στην ηλεκτρική αυτή πυκνότητα γύρω από το κεντρικό ιόν οφείλεται το δυναμικό ψ_2 . Το δυναμικό, ως συνάρτηση της απόστασης r από το κεντρικό ιόν και της ηλεκτρικής πυκνότητας, δίνεται από την εξίσωση του POISSON

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{d\psi}{dr} = - \frac{4\pi\rho}{D} \quad (9-29)$$

Η λύση της εξίσωσης αυτής, με τη χρησιμοποίηση ωρισμένων προσεγγίσεων και των κατάλληλων οριακών συνθηκών, δίνει το ψ ως συνάρτηση του r :

$$\psi = \frac{z_i e}{Dr} - \frac{z_i e \kappa}{D} \quad (9-30)$$

$$\text{όπου} \quad \kappa = \left(\frac{8\pi e^2 N_A}{1000 DkT} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \right)^{1/2} = B I^{1/2} \quad (9-31)$$

και I είναι η ιονική ισχύς του διαλύματος (βλ. Εξ. 9-22).

Αν r_i είναι η ακτίνα του κεντρικού ιόντος, το δυναμικό στην επιφάνειά του δίνεται λοιπόν από την Εξ. 9-30 με r_i στη θέση του r . Ο πρώτος όρος του δεύτερου μέλους είναι το δυναμικό ψ_1 , το οποίο οφείλεται σ' αυτό τούτο το ιόν, όπως δείχνει η Εξ. 9-25. Ο δεύτερος όρος οφείλεται στην ιονική ατμόσφαιρα, δηλ.

$$\psi_2 = - \frac{z_i e \kappa}{D} \quad (9-32)$$

Εξετάζοντας τις Εξ. 9-30 και 9-32, διαπιστώνουμε ωρισμένα σπουδαία χαρακτηριστικά. Πρώτον, παρατηρούμε ότι το ολικό δυναμικό ψ στην επιφάνεια του ιόντος εμφανίζεται ελαττωμένο έναντι του ψ_1 . Αυτό συμβιβάζεται απολύτως με το πρότυπο της ιονικής ατμόσφαιρας, που έχει φορτίο αντίθετο εκείνου του κεντρικού ιόντος. Δεύτερον, το οφειλόμενο στην ατμόσφαιρα δυναμικό ψ_2 είναι ανεξάρτητο της απόστασης r από το κεντρικό ιόν. Τρίτον, το κ έχει ιδιαίτερη φυσική σημασία, διότι από τη σχέση 9-31 προκύπτει ότι έχει διαστάσεις αντίστροφου μήκους. Το κ^{-1} λοιπόν παριστά μήκος και αν γράψουμε την Εξ. 9-32 ως $\psi_2 = -z_i e / D \kappa^{-1}$, συμπεραίνουμε ότι το ψ_2 ισοδυναμεί με το δυναμικό, το οποίο αναπτύσσεται επί του κεντρικού ιόντος από ένα απλό φορτίο $-z_i e$, δηλ. ίσο και αντίθετο προς εκείνο του ιόντος, σε απόσταση κ^{-1} απ' αυτό. Γι' αυτό το κ^{-1} λέγεται και **ακτίνα της ιονικής ατμόσφαιρας ή αντίστροφο μήκος DEBYE-HÜCKEL**.

Επιστρέφουμε τώρα στην Εξ. 9-28, αντικαθιστώντας σ' αυτήν το ψ_2 με το ίσο

του από την Εξ. 9-32, για να υπολογίσουμε το συντελεστή ιονικής ενεργότητας:

$$RT \ln \gamma_i = - \frac{N_A z_i^2 e^2}{2D} \kappa$$

Με αντικατάσταση του κ από την Εξ. 9-31, παίρνουμε

$$\log \gamma_i = - \left(\frac{1}{2,303} \cdot \frac{e^2}{2DkT} \cdot B \right) z_i^2 I^{1/2} \quad (9-33)$$

$$\text{ή} \quad \log \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I} \quad (9-34)$$

Επομένως, υπολογίζεται θεωρητικώς ο ιονικός συντελεστής ενεργότητας γ_i (γ_+ ή γ_-). Αλλά ο θεωρητικός αυτός υπολογισμός δεν μπορεί να ελεγχθεί με το πείραμα, επειδή οι συντελεστές ενεργότητας των ιόντων γ_+ ή γ_- δεν μπορούν να προσδιορισθούν πειραματικώς. Για να καταστεί δυνατή η σύγκριση της θεωρίας με το πείραμα, πρέπει να βρούμε σχέση, που να δίνει το μέσο συντελεστή ιονικής ενεργότητας γ_{\pm} , ο οποίος και προσδιορίζεται πειραματικώς.

Λογαριθμώντας την Εξ. 9-20 και αντικαθιστώντας τους $\log \gamma_+$ και $\log \gamma_-$ με το δεύτερο μέλος της Εξ. 9-34, παίρνουμε

$$v \log \gamma_{\pm} = v_+ (-A z_+^2 \sqrt{I}) + v_- (-A z_-^2 \sqrt{I})$$

$$\text{ή} \quad \log \gamma_{\pm} = -A \frac{v_+ z_+^2 + v_- z_-^2}{v} \cdot \sqrt{I} \quad (9-35)$$

Λόγω της ηλεκτρικής ουδετερότητας του διαλύματος είναι $v_+ z_+ = v_- z_-$ (το z_- το παίρνουμε με θετικό σημείο). Συνεπώς

$$\begin{aligned} v_+ z_+^2 + v_- z_-^2 &= v_+ z_+ z_+ + v_- z_- z_- = v_- z_- z_+ + v_+ z_+ z_- \\ &= z_+ z_- (v_+ + v_-) = z_+ z_- v \end{aligned}$$

Θέτοντας αντί του $v_+ z_+^2 + v_- z_-^2$ το $z_+ z_- v$ στην Εξ. 9-35, έχουμε το επιθυμητό αποτέλεσμα:

$$\log \gamma_{\pm} = -A z_+ z_- \sqrt{I} \quad (9-36)$$

Οι Εξ. 9-34 και 9-36 αναφέρονται ως **οριακός Νόμος DEBYE-HÜCKEL**. Αναδρομή στη σελ. 477 δείχνει ότι η εκεί αναφερθείσα εμπειρική γενίκευση των LEWIS και RANDALL βρίσκει εδώ τη θεωρητική της ερμηνεία.

Ως συμπέρασμα, οι ιονικοί συντελεστές ενεργότητας υπολογίζονται θεωρητικώς, αν είναι γνωστή η ιονική ισχύς του διαλύματος I , τα σθένη των ιόντων z_+ και z_- και η τιμή της σταθεράς A . Όπως δείχνουν οι Εξ. 9-33 και 9-31, η A είναι συνάρτηση διαφόρων φυσικών σταθερών (N_A, e, k), της θερμοκρασίας και της διηλεκτρικής σταθεράς D του διαλυτικού μέσου. Για υδατικά διαλύματα και σε 25°C η υπολογιζόμενη τιμή της A είναι 0,51.

Η θεωρητική εξίσωση 9-36 προβλέπει ότι για άπειρη αραιώση ($I=0$) είναι

$\log \gamma_{\pm} = 0$ και $\gamma_{\pm} = 1$. Αυτό συμφωνεί με το πείραμα. Ακόμη προβλέπει ότι ο $\log \gamma_{\pm}$ ελαττώνεται γραμμικά με την \sqrt{I} , η δε αντίστοιχη γραφική παράσταση έχει κλίση ίση προς $-Az_+z_-$. Η κλίση αυτή είναι ανεξάρτητη της φύσεως του ηλεκτρολύτη, εξαρτάται δε μόνο από το σθένος των ιόντων του. Τι λέει το πείραμα για τις τελευταίες αυτές προβλέψεις; Για πολύ αραιά διαλύματα (ιονικής ισχύος μέχρι 0,01 περίπου) οι γραμμικές παραστάσεις των πειραματικών τιμών του $\log \gamma_{\pm}$ έναντι της \sqrt{I} είναι πράγματι γραμμικές, διερχόμενες από την αρχή των αξόνων, η δε κλίση τους βρίσκεται σε θαυμάσια συμφωνία (συνήθως μέσα στα όρια $\pm 1\%$) με τη θεωρητικώς υπολογιζόμενη. Έτσι, το απλό πρότυπο της ιονικής ατμόσφαιρας οδήγησε σε μια πολύ επιτυχή θεωρία για τα ιονικά διαλύματα, τουλάχιστον για πολύ μικρές συγκεντρώσεις.

Για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις όμως, ο οριακός Νόμος DEBYE-HÜCKEL αποτυγχάνει. Όχι μόνο οι αναφερθείσες γραφικές παραστάσεις δεν είναι ευθείες, αλλά εξαρτώνται και από τη φύση του ηλεκτρολύτη. Η θεωρία βελτιώνεται, αν ληφθεί υπ' όψη ότι για μεγάλες συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη, τα ιόντα δεν μπορούν πλέον να θεωρηθούν σημειακά φορτία, δηλ. η ακτίνα τους δεν είναι αμελητέα συγκρινόμενη με την ακτίνα κ^{-1} της ιονικής ατμόσφαιρας. Πράγματι, από την Εξ. 9-31 παρατηρούμε ότι, αυξανόμενης της ιονικής ισχύος, η κ^{-1} ελαττώνεται. Για ηλεκτρολύτη με σθένη 1-1, όταν μεταβάλλεται η συγκέντρωση από 0,001 M μέχρι 0,01 M και ακόμη μέχρι 0,1 M, η κ^{-1} ελαττώνεται από 10 περίπου μέχρι 3 και ακόμη μέχρι 1 nm περίπου. Οι τιμές αυτές πρέπει να συγκριθούν με την ακτίνα των ιόντων, η οποία είναι της τάξεως του 0,1 nm. Αν ληφθεί υπ' όψη το πεπερασμένο μέγεθος των ιόντων, η Εξ. 9-36 βελτιώνεται ως

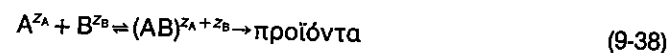
$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{Az_+z_-\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}} \quad (9-37)$$

Η σταθερά B είναι η αυτή όπως στην Εξ. 9-31, το δε a είναι η μέση απόσταση της πλησιέστερης προσεγγίσεως των κατιόντων και των ανιόντων. Το Ba έχει συνήθως τιμή πλησίον της μονάδας.

4. Επίδραση άλατος στις ιονικές αντιδράσεις

Οι μεγάλες αποκλίσεις των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων από την ιδανική συμπεριφορά, λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων, έχουν επίδραση και στην ταχύτητα των αντιδράσεων μεταξύ ιόντων. Η πρώτη θεωρητική επεξεργασία του φαινομένου οφείλεται στους J. N. BRÖNSTED και N. BJERRUM (1922).

Ας θεωρήσουμε τη διμοριακή αντίδραση



όπου z_A και z_B είναι τα ιονικά φορτία των αντιδρώντων και $(AB)^{z_A+z_B}$ το ενεργο-

ποιημένο σύμπλοκο. Η σταθερά ισορροπίας $K^{\#}$ πρέπει να εκφραστεί εδώ με ενεργότητες, αντί συγκεντρώσεων:

$$K^{\#} = \frac{a_{AB^{\#}}}{a_A a_B} = \frac{c_{AB^{\#}}}{c_A c_B} \cdot \frac{\gamma_{AB^{\#}}}{\gamma_A \gamma_B}$$

και συνεπώς

$$c_{AB^{\#}} = K^{\#} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^{\#}}} c_A c_B$$

Αντικαθιστώντας στην Εξ. 8-151 την v από την Εξ. 8-150 και την $c_{AB^{\#}}$ από την ανωτέρω σχέση, παίρνουμε

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{kT}{h} K^{\#} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^{\#}}} c_A c_B$$

Συγκρίνοντας την εξίσωση αυτή με την εμπειρική κινητική εξίσωση $-dc_A/dt = k_1 c_A c_B$, συμπεραίνουμε ότι η σταθερά ταχύτητας δίνεται από τη σχέση

$$k_1 = \frac{kT}{h} K^{\#} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^{\#}}} \quad (9-39)$$

Σε αραιά διαλύματα οι συντελεστές ενεργότητας μπορούν να υπολογισθούν με τον οριακό Νόμο DEBYE-HÜCKEL (Εξ. 9-34). Είδαμε ότι για υδατικά διαλύματα και σε 25°C η εξίσωση αυτή γίνεται

$$\log \gamma_i = -0,51 z_i^2 \sqrt{I} \quad (9-40)$$

Λογαριθμώντας την Εξ. 9-39 και αντικαθιστώντας την 9-40, παίρνουμε

$$\log k_1 = \log \left(\frac{kT}{h} K^{\#} \right) - 0,51 \sqrt{I} [z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2]$$

ή

$$\log k_1 = \log \left(\frac{kT}{h} K^{\#} \right) + 1,02 z_A z_B \sqrt{I} \quad (9-41)$$

Αυτή είναι η **Εξίσωση BRÖNSTED-BJERRUM**, η οποία προβλέπει ότι η γραφική παράσταση του $\log k_1$ έναντι της \sqrt{I} πρέπει να είναι γραμμική με κλίση ίση περίπου προς το γινόμενο των ιονικών φορτίων $z_A z_B$ (σε υδατικά διαλύματα και 25°C). Διακρίνουμε τρεις περιπτώσεις:

(1) Αν τα φορτία z_A και z_B είναι του αυτού σημείου (αμφότερα θετικά ή αμφότερα αρνητικά), η κλίση της ευθείας είναι θετική, δηλ. η σταθερά ταχύτητας αυξάνει αυξανόμενης της ιονικής ισχύος του διαλύματος.

(2) Αν τα z_A και z_B έχουν αντίθετο σημείο, η κλίση είναι αρνητική, δηλ. η σταθερά ταχύτητας ελαττώνεται με την ιονική ισχύ.

(3) Όταν ένα από τα αντιδρώντα είναι αφόρτιστο, το γινόμενο $z_A z_B$ είναι μηδέν και η σταθερά ταχύτητας είναι ανεξάρτητη της ιονικής ισχύος.

Οι θεωρητικές αυτές προβλέψεις έχουν επαληθευθεί πειραματικώς σε πολλές αντιδράσεις.

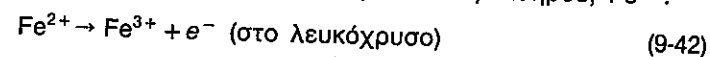
Η επίδραση της ιονικής ισχύος του διαλύματος στη σταθερά της ταχύτητας της αντιδράσεως, όπως την περιγράψαμε, αναφέρεται ως **πρωτογενής επίδραση άλατος** (primary salt effect).

Η ασφαλέστερη μέθοδος αποφυγής σφαλμάτων κατά την κινητική μελέτη ιονικών αντιδράσεων, είναι η προσθήκη στο διάλυμα σημαντικής περισσειας ενός αδρανούς άλατος, π.χ. NaCl, ούτως ώστε η ιονική ισχύς του διαλύματος να παραμένει πρακτικώς σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια της αντιδράσεως.

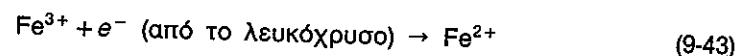
Μετά τη σύντομη αυτή ανασκόπηση των **ιονικών φαινομένων**, αρχίζουμε από την επόμενη παράγραφο τη λεπτομερή εξέταση των **ηλεκτροδιακών φαινομένων** (πρβλ. Εισαγωγή). Θα προτάξουμε μερικά θέματα για τη φύση των αντιδράσεων στις διαχωριστικές επιφάνειες μεταξύ ενός ηλεκτρολύτη και ενός μετάλλου, ωρισμένα επακόλουθα τους, καθώς και τη δομή της διαφασικής περιοχής.

5. Χημικές αντιδράσεις στις διαφασικές περιοχές

Αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου-Ανοδικό και καθοδικό ρεύμα. Στις διαφασικές περιοχές λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις, κατά τις οποίες ηλεκτρικά φορτία (ηλεκτρόνια ή ιόντα) μεταφέρονται από τον ηλεκτρολύτη στο μέταλλο ή αντιστρόφως. Ας θεωρήσουμε π.χ. σύρμα ή φύλλο λευκόχρυσου βυθισμένο μέσα σε υδατικό διάλυμα ιόντων τριθενούς σιδήρου, Fe^{2+} . Στη διαχωριστική επιφάνεια διαλύματος-μετάλλου (διαφασική περιοχή), τα ιόντα Fe^{2+} αποδίδουν ηλεκτρόνια στο λευκόχρυσο, οπότε μετατρέπονται σε ιόντα τριθενούς σιδήρου, Fe^{3+} :

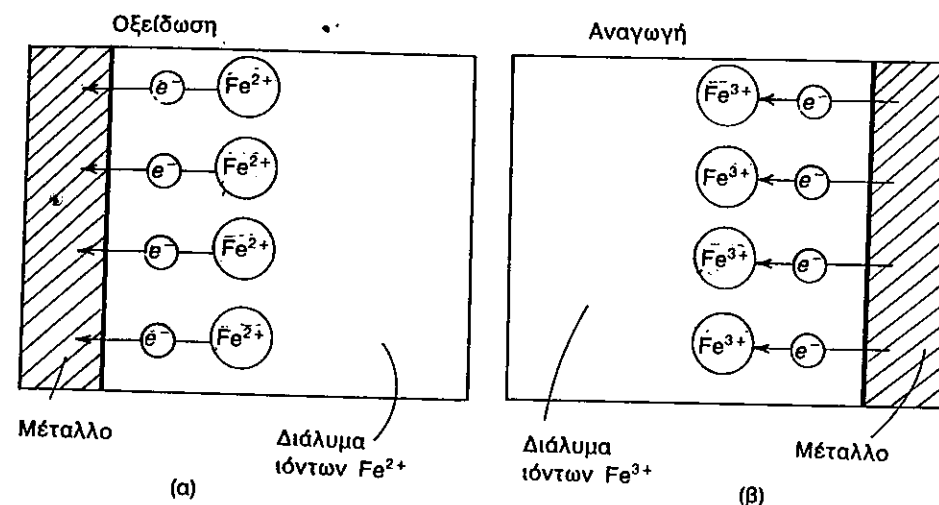


Αυτό φαίνεται παραστατικά στο Σχ. 9-1α. Προφανώς η αντίδραση 9-42 είναι οξειδωτική. Αν ο λευκόχρυσος βυθισθεί σε διάλυμα ιόντων τριθενούς σιδήρου, λαμβάνει χώρα η αντίστροφη αντίδραση, δηλ. μεταφορά ηλεκτρονίων από το μέταλλο στα ιόντα Fe^{3+} του διαλύματος:

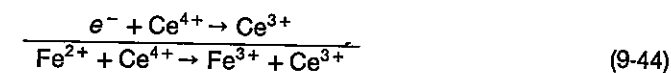
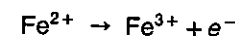


Στην περίπτωση αυτή η αντίδραση είναι αναγωγική (Σχ. 9-1β). Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι στις διαχωριστικές επιφάνειες μεταξύ μετάλλου και ηλεκτρολύτη λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις ηλεκτροχημικής φύσεως, οι οποίες λέγονται ειδικότερα **αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου**.

Ποια τα επακόλουθα των αντιδράσεων αυτών; Αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου δεν γίνονται μόνο ετερογενώς, δηλ. σε διαχωριστικές επιφάνειες, αλλά και ομογενώς μέσα στην κύρια μάζα ενός διαλύματος. Ως παράδειγμα, τα ιόντα Fe^{2+} μπορούν να οξειδωθούν προς Fe^{3+} , αποδίδοντας ηλεκτρόνια σε ιόντα τετραθενούς δημητρίου Ce^{4+} :

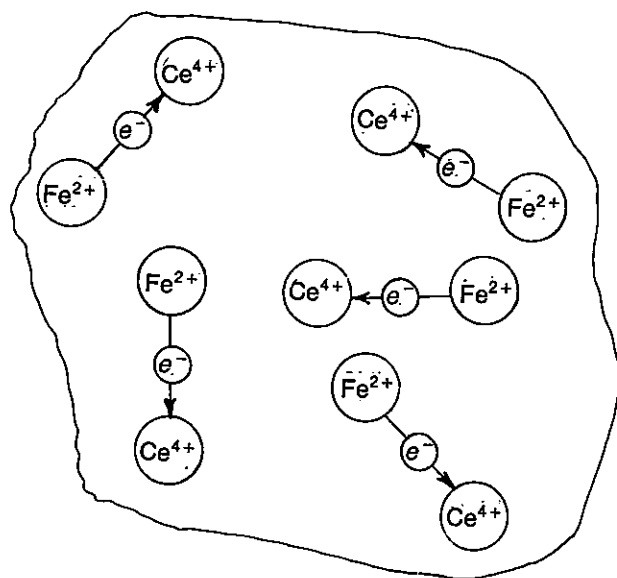


Σχ. 9-1. Αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίου διά μέσου της διαχωριστικής επιφάνειας



Μεταξύ όμως της αντιδράσεως αυτής και της 9-42 υπάρχει η εξής σπουδαία διαφορά. Κάθε μεταφορά ηλεκτρονίου μπορεί να παρασταθεί με διάνυσμα, που δείχνει τη διεύθυνση κινήσεως του ηλεκτρονίου. Κατά την αντίδραση 9-44, η οποία επιτελείται μέσα στο διάλυμα, η διεύθυνση των διανυσμάτων είναι τυχαία (Σχ. 9-2). Συνεπώς δεν δημιουργείται ηλεκτρικό ρεύμα στο διάλυμα. Αντίθετα, κατά την αντίδραση 9-42 ή 9-43 στις διαχωριστικές επιφάνειες, όλα τα διανύσματα έχουν την αυτή διεύθυνση (Σχ. 9-1). Η κίνηση των ηλεκτρονίων κατευθύνεται είτε από το διάλυμα προς το μέταλλο, είτε από το μέταλλο προς το διάλυμα. Η χημική αντίδραση έχει εδώ ως συνέπεια τη δίοδο στοιχειώδους ηλεκτρικού ρεύματος δια μέσου της διαχωριστικής επιφάνειας. Το ρεύμα αυτό λέγεται **ανοδικό**, όταν ηλεκτρόνια κινούνται από τον ηλεκτρολύτη προς το μέταλλο (ή θετικά φορτία αντισθέτως), όπως στο Σχ. 9-1α. Η εδώ επιτελούμενη οξειδωτική ονομάζεται κατ' αναλογία **ανοδική αντίδραση**. Το ανοδικό ρεύμα θεωρείται κατά συμφωνία θετικό ($I > 0$). Αν τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το μέταλλο προς τον ηλεκτρολύτη (ή θετικά φορτία αντισθέτως), το ρεύμα λέγεται **καθοδικό** και η επιτελούμενη εδώ αναγωγική **καθοδική αντίδραση** (Σχ. 9-1β). Το καθοδικό ρεύμα ορίζεται ως αρνητικό ($I < 0$).

Στην Ηλεκτροχημεία αντί του ρεύματος I (A), χρησιμοποιείται συνήθως η πυκνότητα ρεύματος, i ($A \cdot m^{-2}$). Η ανοδική πυκνότητα ρεύματος ορίζεται και πάλι ως θετική, ενώ η καθοδική ως αρνητική.

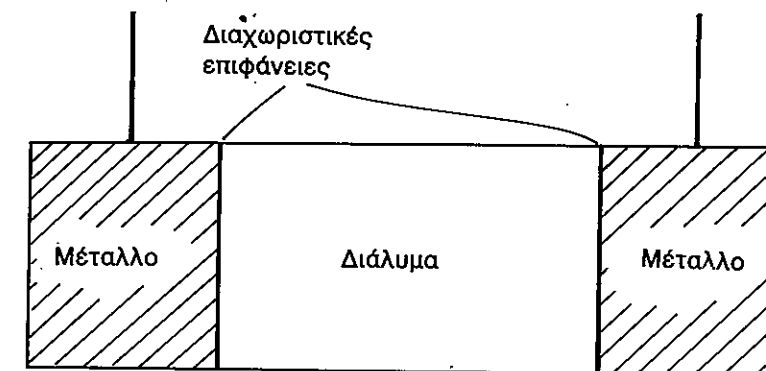


Σχ. 9-2. Αντίδραση μεταφοράς φορτίου μέσα στη μάζα του διαλύματος

Ηλεκτροχημικά στοιχεία και ηλεκτρολυτικά κελία. Από τα μέχρι τώρα εκτεθέντα προκύπτει ότι η μεταξύ μετάλλου-ηλεκτρολύτη διαχωριστική επιφάνεια διαθέτει δύο σπουδαίες δυνατότητες: Την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος με επιτέλεση χημικών αντιδράσεων και την επιτέλεση χημικών αντιδράσεων με τη δίοδο ηλεκτρικού ρεύματος.

Αλλά ανακύπτει αμέσως το ερώτημα: Μπορούν τα δύο αυτά να επιτευχθούν με χρησιμοποίηση μίας και μόνης διαχωριστικής επιφάνειας; Και η απάντηση είναι ΟΧΙ. Διότι οι δύο πλευρές της επιφάνειας πρέπει να συνδεθούν με εξωτερικό κύκλωμα. Και η μεν σύνδεση του μετάλλου ουδεμία πρακτικώς δυσκολία παρουσιάζει. Επιτυγχάνεται με ένα μεταλλικό αγωγό. Η σύνδεση με τον ηλεκτρολύτη μπορεί βέβαια να επιτευχθεί εμβαπτίζοντας μέσα σ' αυτόν έναν άλλο μεταλλικό αγωγό. Αλλά η εμβάπτιση αυτή δημιουργεί μια νέα, δεύτερη διαχωριστική επιφάνεια. Επομένως, για να αξιοποιηθούν οι δυνατότητες της μίας διαχωριστικής επιφάνειας, απαιτείται η δημιουργία και δεύτερης τέτοιας επιφάνειας. Έχουμε λοιπόν το σύστημα του Σχ. 9-3, το οποίο γράφουμε εν συντομία ως $Me | \text{Διάλυμα} | Me'$. Οι κάθετες γραμμές παριστούν τις διαχωριστικές επιφάνειες. Οι δύο ακραίες φάσεις μπορούν να είναι από το αυτό μέταλλο Me ή από δύο διαφορετικά μέταλλα Me και Me' .

Όταν ένα τέτοιο σύστημα χρησιμοποιείται για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, με επιτέλεση χημικών αντιδράσεων, λέγεται **ηλεκτροχημικό ή γαλβανικό στοιχείο**, ενώ όταν χρησιμοποιείται για επιτέλεση αντιδράσεων και συνεπώς παραγωγή χημικών ουσιών, με την παροχή ηλεκτρικής ενέργειας, αναφέρεται ως **ηλε-**



Σχ. 9-3. Το σύστημα ηλεκτρονικός αγωγός|ιονικός αγωγός|ηλεκτρονικός αγωγός

κτρολυτικό κελίο. Δίνουμε ωρισμένα παραδείγματα.

Το ηλεκτροχημικό **στοιχείο DANIELL** δείχνεται στο Σχ. 9-4. Η ράβδος ψευδαργύρου μαζί με το διάλυμα των ιόντων ψευδαργύρου ($ZnSO_4$) αποτελεί το **ηλεκτρόδιο ή ημιστοιχείο** $Zn | Zn^{2+}$. Αναλόγως, η ράβδος χαλκού με το διάλυμα των ιόντων του ($CuSO_4$) είναι ηλεκτρόδιο $Cu | Cu^{2+}$. Στο πρώτο ηλεκτρόδιο (**άνοδος**) λαμβάνει χώρα η ανοδική αντίδραση (οξειδωση)



ενώ στο δεύτερο (**κάθοδος**) η καθοδική αντίδραση (αναγωγή)

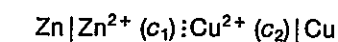


Η όλη αντίδραση μέσα στο ηλεκτροχημικό στοιχείο δίνεται από το άθροισμα των δύο αντιδράσεων 9-45 και 9-46 στα ηλεκτρόδια:

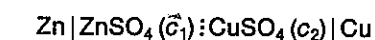


Η ηλεκτρική επαφή μεταξύ των δύο ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων ($ZnSO_4$ και $CuSO_4$) επιτυγχάνεται με ένα πορώδες διάφραγμα, το οποίο πρακτικώς παρεμποδίζει την ανάμιξή τους.

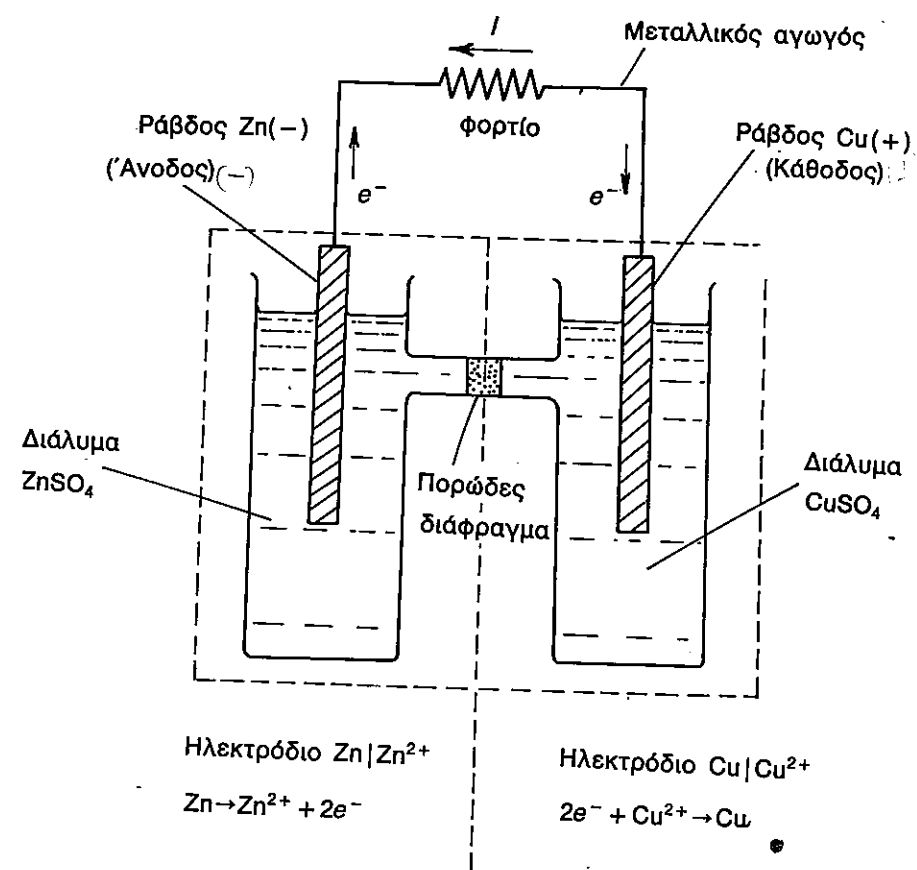
Ο συμβολισμός του στοιχείου DANIELL είναι



ή



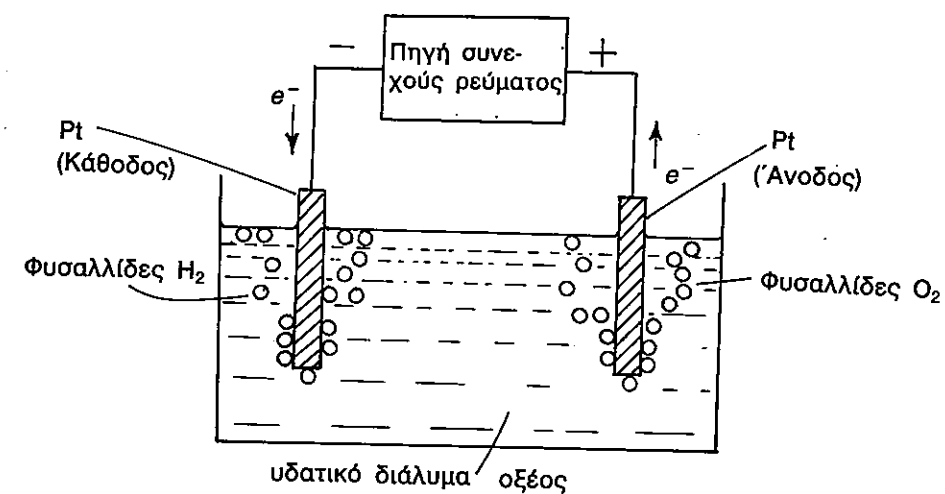
δηλ. συνίσταται στην αναγραφή της **συστάσεως** των φάσεων κατά τη σειρά επαφής τους. Οι διαχωριστικές επιφάνειες δηλώνονται, όπως αναφέρθηκε με κάθετες γραμμές. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει επαφή δύο διαλυμάτων. Αντί της γραμμομοριακής συγκεντρώσεως c , μπορεί να χρησιμοποιηθεί η γραμμομοριακή περιεκτικότητα m ή ακριβέστερα η ενεργότητα a .



Σχ. 9-4. Στοιχείο DANIELL, $Zn|Zn^{2+}; Cu^{2+}|Cu$

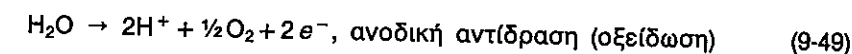
Όταν στους δύο πόλους του στοιχείου DANIELL συνδεθεί εξωτερικό φορτίο (π.χ. ηλεκτρική αντίσταση, ηλεκτρικός κινητήρας), οι επιτελούμενες στα δύο ηλεκτρόδια χημικές αντιδράσεις 9-45 και 9-46 προκαλούν τη διέοδο μέσα απ' αυτό ηλεκτρικού ρεύματος, υπό παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Στον εξωτερικό αγωγό το ρεύμα άγεται με τα ηλεκτρόνια, τα οποία κινούνται από τον ψευδάργυρο — όπου παράγονται με την αντίδραση 9-45 — προς το χαλκό — όπου καταναλώνονται με την αντίδραση 9-46. Μέσα στα διαλύματα το ρεύμα άγεται με τα ιόντα. Η εναλλαγή των φορέων του ρεύματος γίνεται βεβαίως στις δύο διαχωριστικές επιφάνειες. Η αποδιδόμενη στο εξωτερικό φορτίο ηλεκτρική ενέργεια παράγεται με δαπάνη της χημικής αντιδράσεως 9-47, η οποία προχωρεί αυθόρμητως ($\Delta G < 0$) οδηγώντας στη διάλυση του μετάλλου της ανόδου ($Zn \rightarrow Zn^{2+}$) και στην απόθεση μετάλλου επί της καθόδου ($Cu^{2+} \rightarrow Cu$).

Στο Σχ. 9-5 έχουμε παράδειγμα ηλεκτρολυτικού κελλίου. Η πηγή του συνεχούς ρεύματος «ωθεί» ηλεκτρόνια στο αριστερό ηλεκτρόδιο. Στη διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ του ηλεκτροδίου αυτού και του διαλύματος τα ηλεκτρόνια αυτά αντιδρούν με τα κατιόντα υδρογόνου του διαλύματος*, παράγοντας άτομα H, τα οποία συνεχώνονται προς μόρια H_2 :



Σχ. 9-5. Παραγωγή χημικών ουσιών με κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας

Από το δεξιό ηλεκτρόδιο η πηγή του ρεύματος «αντλεί» ηλεκτρόνια, προκαλώντας στη διαχωριστική επιφάνειά του μεταφορά ηλεκτρονίων από μόρια νερού προς το μέταλλο, υπό σχηματισμό τελικώς μορίων O_2 :



Προσθέτοντας τις αντιδράσεις 9-48 και 9-49, παίρνουμε το συνολικό αποτέλεσμα



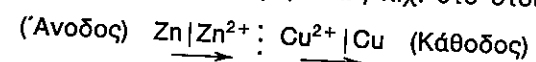
Δηλ. οι διαχωριστικές επιφάνειες χρησιμοποιούνται για την παραγωγή χημικών ουσιών (H_2 και O_2) με δαπάνη της ηλεκτρικής ενέργειας εξωτερικής πηγής. Σε συνθήκες ή μετρίως υψηλές θερμοκρασίες η αντίδραση 9-50 ουδέποτε λαμβάνει χώρα αυθόρμητως ($\Delta G > 0$).

Σημειώνουμε σε παρένθεση ότι οι όροι «άνοδος» και «κάθοδος» (πρβλ. Σχ. 9-4

* Προς απλοποίηση της γραφής τα κατιόντα υδρογόνου παριστάνονται εδώ απλώς ως H^+ , αντί του ορθού H_3O^+ .

και 9-5) δεν έχουν σχέση με το σημείο (+ ή -) των ηλεκτροδίων, αλλά μόνο με τη φορά του ρεύματος και το είδος της εκεί επιτελούμενης ηλεκτροχημικής αντιδράσεως. Στην άνοδο επιτελείται πάντοτε ο ξείδος (ηλεκτρόνια «άνέρχονται» από το διάλυμα προς το μέταλλο και από εκεί στο εξωτερικό κύκλωμα). Στην κάθοδο επιτυγχάνεται πάντοτε αναγωγή (ηλεκτρόνια «κατέρχονται» από το εξωτερικό κύκλωμα προς το μέταλλο και από εκεί προς το διάλυμα).

Κατά το συμβολισμό των ηλεκτροχημικών στοιχείων συνηθίζεται η άνοδος να γράφεται αριστερά, η δε κάθοδος δεξιά, όπως π.χ. στο στοιχείο DANIELL:



Η συνολική αντίδραση μέσα στο στοιχείο λαμβάνει τότε χώρα από αριστερά προς τα δεξιά, δηλ. από τον Zn σχηματίζονται ιόντα Zn^{2+} και από ιόντα Cu^{2+} σχηματίζεται Cu (πρβλ. Εξ. 9-47). Η φορά του ρεύματος μέσα στο στοιχείο είναι η αυτή με την κατεύθυνση της χημικής αντιδράσεως, όπως δείχνουν τα βέλη ανωτέρω.

Νόμοι του FARADAY. Η μάζα m κάθε ουσίας, η οποία αντιδρά ή σχηματίζεται κατά μία ηλεκτροχημική αντίδραση, είναι ανάλογος της διερχόμενης διά του ηλεκτροδίου ποσότητας ηλεκτρισμού, It (1ος Νόμος του FARADAY) και ανάλογος του γραμμοϊσοδύναμου A κάθε ουσίας (2ος Νόμος του FARADAY):

$$m = \frac{1}{F} ItA$$

(9-51)

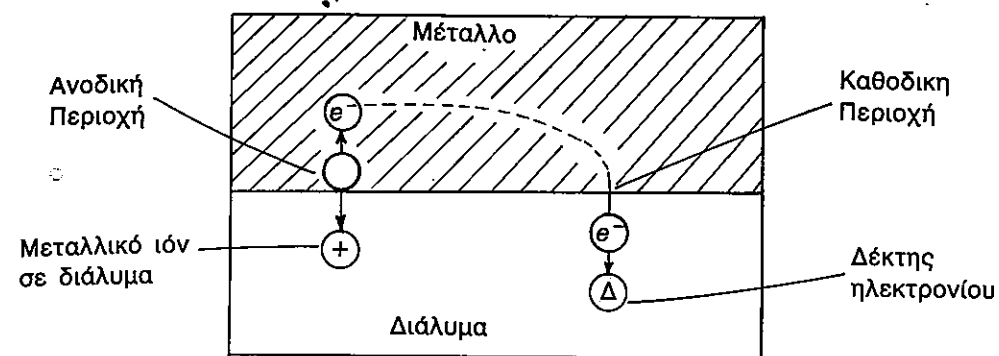
Η φυσική σημασία του συντελεστή αναλογίας $1/F$ καταφαίνεται από το γεγονός ότι για $F=It$ είναι $m=A$. Συνεπώς το F (σταθερά του FARADAY) ισούται με την ποσότητα του ηλεκτρισμού, η οποία απαιτείται για να αντιδράσει ή να παραχθεί ένα γραμμοϊσοδύναμο ουσίας, δηλ. με το ηλεκτρικό φορτίο ενός μοί ηλεκτρονίων:

$$1 \text{ faraday} = F = N_A e = 96490 \text{ C mol}^{-1}$$

(9-52)

Διάβρωση των μετάλλων. Περιγράψαμε δύο τύπους ηλεκτροχημικών συστημάτων: Τα γαλβανικά στοιχεία, τα οποία λειτουργούν μόνα τους και χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και τα ηλεκτρολυτικά κελιά, τα οποία λειτουργούν με εξωτερική πηγή ηλεκτρικής ενέργειας και χρησιμοποιούνται για παραγωγή χημικών ουσιών. Σε αμφότερα τα συστήματα αυτά οι ηλεκτρονικοί αγωγοί των δύο διαφασικών περιοχών είναι χωριστά τεμάχια μετάλλου (βλ. Σχ. 9-3). Αλλά υπάρχει η δυνατότητα οι δύο ηλεκτρονικοί αγωγοί να είναι δύο περιοχές του αυτού μεταλλικού τεμαχίου και στη μία απ' αυτές να λαμβάνει χώρα αυθορμήτως ανοδική αντίδραση (μετατροπή του μετάλλου σε ιόντα, δηλ. διάλυσή του), στην άλλη δε καθοδική αντίδραση (Σχ. 9-6).

Κατά την επιτέλεση των αντιδράσεων αυτών τα ηλεκτρόνια κινούνται δια μέσου του μετάλλου από τη μία περιοχή στην άλλη, σαν να είχαμε δύο βραχυκυκλωμένες διαφασικές περιοχές. Στην ανοδική περιοχή το μέταλλο καταναλώνεται (διαβρώ-



Σχ. 9-6. Ηλεκτροχημική διάβρωση μετάλλου

νεται) μετατρέπόμενο σε ιόντα, όπως ακριβώς συνέβαινε με τον Zn στο στοιχείο DANIELL (Σχ. 9-4), αλλά η παραγόμενη εδώ ηλεκτρική ενέργεια δεν χρησιμοποιείται επωφελώς, επειδή δεν μπορεί να διοχετευθεί στο εξωτερικό κύκλωμα.

Ως παράδειγμα, ας θεωρήσουμε τεμάχιο ψευδαργύρου μέσα σε αραιό διάλυμα οξέος. Σε ωρισμένες περιοχές της επιφάνειας του μετάλλου λαμβάνει χώρα η αντίδραση $2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2$, δηλ. αναγωγή των ιόντων H^+ . Από τις περιοχές αυτές εκλύονται συνεχώς φυσαλλίδες αερίου H_2 . Σε άλλες περιοχές, από τις οποίες δεν εκλύεται υδρογόνο, λαμβάνει χώρα η αντίδραση $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$, δηλ. οξειδωση του μετάλλου και διάλυσή του. Τα εδώ παραγόμενα ηλεκτρόνια, κυκλοφορούν δια μέσου του μετάλλου και φθάνουν στις πρώτες περιοχές, όπου ανάγουν τα ιόντα H^+ και έτσι η αντίδραση συνεχίζεται αυθορμήτως μέχρι πλήρους διάβρωσης και διαλύσεως του μετάλλου.

6. Η ηλεκτρική διπλοστοιβάδα

Οι αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου, κατά τις οποίες ηλεκτρόνια (ή ιόντα) εγκαταλείπουν τη μία φάση, διέρχονται δια της διαχωριστικής επιφάνειας και καταλήγουν στην άλλη φάση, έχει το εξής σπουδαίο επακόλουθο. Εκατέρωθεν της διαχωριστικής επιφάνειας συσσωρεύονται ηλεκτρικά φορτία και μάλιστα αρνητικά προς την πλευρά της μιας φάσεως και θετικά προς την πλευρά της άλλης φάσεως, σχηματιζόμενη έτσι **ηλεκτρική διπλοστοιβάδα**. Η όλη διαφασική περιοχή, λαμβανόμενη ως σύνολο, εμφανίζεται ηλεκτρικώς ουδέτερη, αφού οι δυο όψεις της έχουν ίσα και αντίθετα ηλεκτρικά φορτία.

Ο σχηματισμός της διπλοστοιβάδας δεν οφείλεται βέβαια μόνο σε αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου, αλλά και στην ανισοτροπία των δυνάμεων, οι οποίες ασκούνται επί των ιόντων και των διπόλων του διαλύτη πλησίον της διαφασικής περιοχής. Οι δυνάμεις αυτές είναι διαφορετικές κατά την κατεύθυνση προς τη διαχωριστική επιφάνεια ή προς την κύρια μάζα του ηλεκτρολύτη. Το αποτέλεσμα είναι

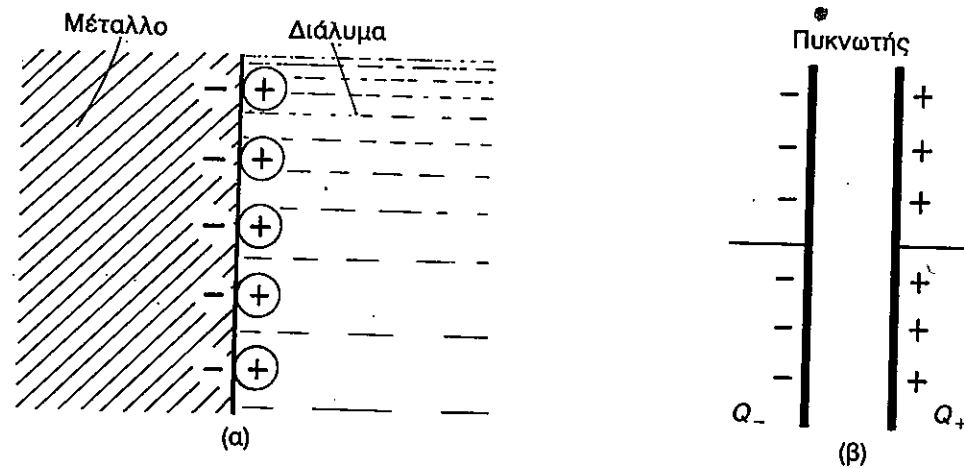
ο κατά προτίμηση προσανατολισμός των διπόλων του διαλύτη (π.χ. του νερού) κατά μία κατεύθυνση και η περίσσεια θετικών ή αρνητικών ιόντων πλησίον της επιφάνειας. Η άλλη πλευρά της διαχωριστικής επιφάνειας (το μέταλλο) ανταποκρίνεται με συσσώρευση αντίθετων φορτίων πλησίον της, δηλ. με συσσώρευση ή απομάκρυνση απ' αυτήν ηλεκτρονίων.

Ο διαχωρισμός αυτός των ηλεκτρικών φορτίων εκατέρωθεν της διαχωριστικής επιφάνειας και η κατ' αυτόν τον τρόπο δημιουργία της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη διαφοράς δυναμικού μεταξύ των δύο φάσεων, που βρίσκονται σε επαφή, όπως αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού μεταξύ των πλακών φορτισμένου πυκνωτή.

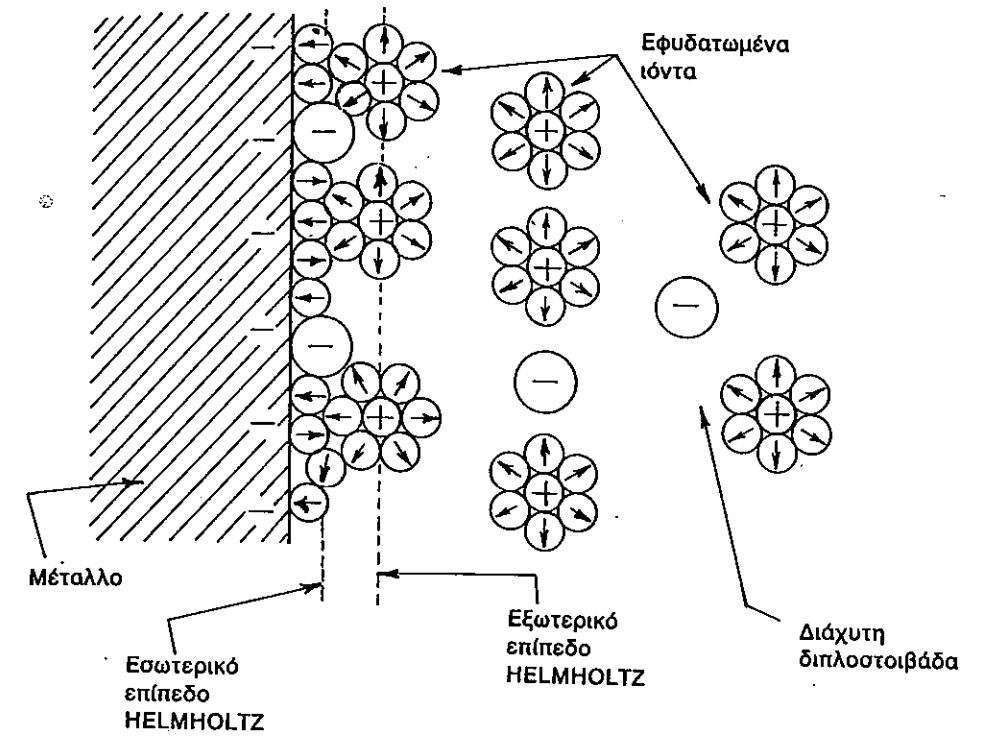
Η ανωτέρω διαφορά δυναμικού δεν είναι μεγάλη (≈ 1 V), αλλά το πάχος της διαφασικής περιοχής, μέσα στην οποία αναπτύσσεται, είναι πολύ μικρό (≈ 1 nm), με αποτέλεσμα να συνοδεύεται από ηλεκτρικό πεδίο τεράστιας εντάσεως (≈ 1 V/1 nm = 10^9 V m⁻¹).

Λεπτομερής δομή της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας. Το θέμα αυτό έχει αποτελέσει και εξακολουθεί να αποτελεί αντικείμενο πολλών ερευνών. Το αρχικό πρότυπο οφείλεται στον H. HELMHOLTZ (1879), ο οποίος υπέθεσε ότι στην πλευρά του ηλεκτρολύτη και στη διαχωριστική επιφάνεια των δύο φάσεων υπάρχει μονομοριακό στρώμα ιόντων με φορτίο αντίθετο εκείνου, το οποίο υπάρχει στο μέταλλο (Σχ. 9-7α). Έτσι, η δομή της διπλοστοιβάδας είναι ανάλογη προς πυκνωτή με επίπεδες πλάκες (Σχ. 9-7β).

Εντούτοις ωρισμένα πειραματικά δεδομένα, στα οποία δεν μπορούμε να υπεισέλθουμε εδώ, δεν συμβιβάζονται με το ανωτέρω πρότυπο. Οι σημερινές απόψεις για τη δομή της διπλοστοιβάδας συνοψίζονται παραστατικώς στο Σχ. 9-8.



Σχ. 9-7. Ηλεκτρική διπλοστοιβάδα κατά HELMHOLTZ



Σχ. 9-8. Σύγχρονες απόψεις για τη δομή της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας

Επάνω στην επιφάνεια του μετάλλου υπάρχει στρώμα διπόλων νερού, τα οποία παριστάνονται ως \ominus (η αιχμή του βέλους δείχνει το θετικό άκρο του διπόλου). Ο κατά προτίμηση προσανατολισμός των διπόλων εξαρτάται από το σημείο και το μέγεθος του φορτίου, το οποίο φέρει το μέταλλο.

Ωρισμένα από τα δίπολα του νερού εκτοπίζονται από την εφυδατωμένη επιφάνεια του μετάλλου από μη εφυδατωμένα ιόντα, τα οποία εξ επαφής προσροφούνται στο μέταλλο. Τέτοια μη εφυδατωμένα ιόντα είναι συνήθως ανιόντα, \ominus , ή μεγάλα κατιόντα, η δε προσρόφησή τους αναφέρεται ως ειδική, επειδή εξαρτάται κυρίως από τη χημική φύση του ιόντος και πολύ λιγώτερο από το φορτίο του. Έτσι, ανιόντα μπορούν να προσροφηθούν επί αρνητικώς φορτισμένου μετάλλου. Ο γεωμετρικός τόπος των κέντρων των εν προσροφήσει ιόντων λέγεται **εσωτερικό επίπεδο HELMHOLTZ**.

Μετά το στρώμα των διπόλων και των προσροφημένων ιόντων, ακολουθεί στρώμα εφυδατωμένων ιόντων. Ο γεωμετρικός τόπος των κέντρων των ιόντων αυτών λέγεται **εξωτερικό επίπεδο HELMHOLTZ**.

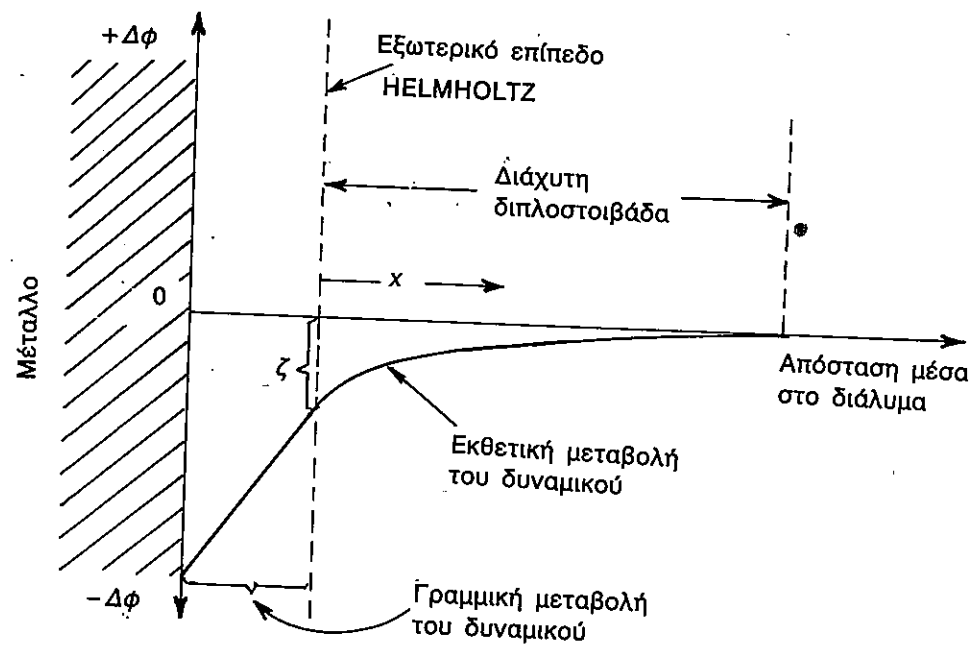
Κατά κανόνα το ηλεκτρικό φορτίο επί του επιπέδου αυτού είναι μικρότερο από

το αντίθετο φορτίο του μετάλλου. Η διαφορά αντισταθμίζεται από τη διάχυτη περίσσεια θετικών (ή, για θετικό φορτίο στο μέταλλο, αρνητικών) ιόντων πέρα από το εξωτερικό επίπεδο HELMHOLTZ. Η περίσσεια αυτή ελαττώνεται συνεχώς με την απόσταση από την επιφάνεια του μετάλλου, μέχρις ότου γίνει μηδέν, όταν η επίδραση της θερμικής κινήσεως των ιόντων επικρατήσει στις δυνάμεις, που ασκούνται από το μέταλλο. Η διάχυτη αυτή περίσσεια φορτίων πλησίον της διαχωριστικής επιφάνειας είναι ανάλογη προς την ιονική ατμόσφαιρα των ιόντων, την οποία συναντήσαμε στη θεωρία DEBYE-HÜCKEL (πρβλ. σελ. 479).

Τέλος, πρέπει να σημειώσουμε ότι μεταξύ των εφυδατωμένων ιόντων κλπ. υπάρχουν μόρια διαλύτη, τα οποία δεν δείχνονται στο Σχ. 9-8, για να μη γίνει η εικόνα συγκεχυμένη.

Η ανωτέρω περιγραφόμενη δομή της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας έχει αποκρυσταλλωθεί ως αποτέλεσμα των εργασιών των G.GOUY (1910), D.L.CHAPMAN (1913), O.STERN (1924), D.C.GRAHAME (1950), M.A.DEVANATHAN—J.O'M. BOCKRIS—K.MÜLLER (1963).

Μεταβολή του δυναμικού κατά πλάτος της διπλοστοιβάδας. Αναφέρθηκε ότι ο διαχωρισμός των ηλεκτρικών φορτίων συνεπάγεται διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο σε επαφή φάσεων. Η μεταβολή του δυναμικού από τη μία φάση στην



Σχ. 9-9. Μεταβολή του δυναμικού κατά πλάτος της διπλοστοιβάδας, όταν το μέταλλο είναι αρνητικώς φορτισμένο

άλλη δεν είναι απότομη, αλλά βαθμιαία και συνεχής καθ' όλο το πάχος της διπλοστοιβάδας. Αγνοώντας τη διαφορά δυναμικού λόγω του πρώτου στρώματος των διπόλων και των προσροφημένων ιόντων, διακρίνουμε δύο μεταβολές του ηλεκτρικού δυναμικού ϕ με την απόσταση από την επιφάνεια του μετάλλου προς τη μάζα του διαλύματος (Σχ. 9-9): μία γραμμική μεταβολή μεταξύ επιφάνειας του μετάλλου και εξωτερικού επιπέδου HELMHOLTZ και μία εκθετική μεταβολή μεταξύ του τελευταίου και της κύριας μάζας του διαλύματος κατά πλάτος της διάχυτης διπλοστοιβάδας. Η εκθετική μεταβολή υπακούει στην εξίσωση

$$\Delta\phi_{\text{διαχ.}} = \zeta e^{-\kappa x} \quad (9-53)$$

όπου x η απόσταση από το επίπεδο HELMHOLTZ. Το κ έχει την αυτή σημασία με εκείνη που είδαμε στη θεωρία DEBYE-HÜCKEL και συνεπώς δίνεται από την Εξ. 9-31. Για $x=0$ η Εξ. 9-53 δίνει $\Delta\phi_{\text{διαχ.}} = \zeta$ και συνεπώς το **δυναμικό ζ** παριστά τη διαφορά δυναμικού μεταξύ του εξωτερικού επιπέδου HELMHOLTZ και της μάζας του διαλύματος.

Αν το διάλυμα περιέχει μεγάλη συγκέντρωση ηλεκτρολυτών, το κ έχει μεγάλη τιμή και συνεπώς η διαφορά δυναμικού στη διάχυτη διπλοστοιβάδα γίνεται αμελητέα.

7. Δυναμικά ηλεκτροδίων και ηλεκτροχημικών στοιχείων

Το πρόβλημα της μετρήσεως των δυναμικών των ηλεκτροδίων. Όπως είδαμε (σελ. 487), μέταλλο εμβαπτισμένο σε διάλυμα ηλεκτρολύτη λέγεται ημιστοιχείο ή απλώς ηλεκτρόδιο. Λόγω της σχηματιζόμενης ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας δημιουργείται, όπως ήδη εκθέσαμε, διαφορά δυναμικού μεταξύ του μετάλλου και του ηλεκτρολύτη, μέρος της οποίας αναπτύσσεται μεταξύ του μετάλλου και του εξωτερικού επιπέδου HELMHOLTZ, το δε υπόλοιπο μεταξύ του τελευταίου και της μάζας του διαλύματος. Η ολική αυτή διαφορά δυναμικού $\Delta\phi$ αναφέρεται απλώς ως **δυναμικό ή τάση του ηλεκτροδίου**.

Μπορεί άραγε η ανωτέρω απόλυτη διαφορά δυναμικού μιας μεμονωμένης διαχωριστικής επιφάνειας να μετρηθεί πειραματικώς; Δυστυχώς ΟΧΙ. Διότι η μέτρηση προϋποθέτει τη σύνδεση των δύο φάσεων, οι οποίες βρίσκονται εκατέρωθεν της επιφάνειας (δηλ. του μετάλλου και του ηλεκτρολύτη), με όργανο μετρήσεως διαφορών δυναμικού. Και το μεν μέταλλο μπορεί να συνδεθεί με τον ένα ακροδέκτη του οργάνου χωρίς πρακτική δυσκολία. Αλλά η σύνδεση του ηλεκτρολύτη με τον άλλο ακροδέκτη απαιτεί την εμβάπτιση ενός μεταλλικού αγωγού στο διάλυμα και αυτό δημιουργεί μία δεύτερη διαχωριστική επιφάνεια και μία νέα διαφορά δυναμικού στο κύκλωμα. Τελικώς εκείνο, το οποίο μετράται από το όργανο, είναι το αλγεβρικό άθροισμα δύο διαφορών δυναμικού. Με άλλες λέξεις, αυτή η ίδια η μέτρηση της διαφοράς δυναμικού δημιουργεί σύστημα δύο διαχωριστικών επιφανειών $Me | \text{Διάλυμα} | Me'$, δηλ. ηλεκτροχημικό στοιχείο (βλ. Σχ.

9-3). Κατά συνέπεια, η μετρούμενη διαφορά δυναμικού είναι το **δυναμικό** ή η **τάση του στοιχείου** E και όχι η απόλυτη διαφορά δυναμικού της μιας διαχωριστικής επιφάνειας $Me|Διάλυμα$, δηλ. το δυναμικό μεμονωμένου ηλεκτροδίου.

Στην πραγματικότητα η μετρούμενη τάση περιλαμβάνει και τρίτη διαχωριστική επιφάνεια, επειδή κατά τη σύνδεση του Me με το όργανο μετρήσεως χρησιμοποιείται επίσης μεταλλικός αγωγός Me' και έτσι δημιουργείται και τρίτη διαχωριστική επιφάνεια $Me'|Me$. Αυτή η **εξ επαφής διαφορά δυναμικού** είναι κατά κανόνα μικρή. Όλες οι ανωτέρω αναφερθείσες διαφορές δυναμικού, καθώς επίσης και η σχέση τους προς την τάση του στοιχείου, δείχνονται στο Σχ. 9-10. Αθροίζοντας τις διάφορες τιμές $\Delta\phi$, παίρνουμε την τάση του στοιχείου

$$E = \Delta\phi_{Me'|Me} + \Delta\phi_{Me|Διάλ.} + \Delta\phi_{Διάλ.|Me'} \quad (9-54)$$

Η κατασκευή των ηλεκτροχημικών στοιχείων είναι συχνά πολυπλοκώτερη και περιλαμβάνει περισσότερες διαχωριστικές επιφάνειες. Εντούτοις, πάντοτε ισχύει ο κανόνας ότι το δυναμικό ή η τάση του ηλεκτροχημικού στοιχείου* ισούται με το αλγεβρικό άθροισμα όλων των διαφορών δυναμικού, οι οποίες αναπτύσσονται μεταξύ των γειτονικών σε επαφή φάσεων του στοιχείου.

Μέτρηση της μεταβολής του δυναμικού των ηλεκτροδίων. Ας υποθέσουμε ότι οι δύο ακραίες φάσεις του στοιχείου του Σχ. 9-10 (οι οποίες αποτελούνται από το αυτό μέταλλο Me') συνδέονται, όχι με όργανο μετρήσεως διαφορών δυναμικού, αλλά με ηλεκτρονικώς ρυθμιζόμενη πηγή τάσεως E' . Επειδή, κατά το δεύτερο Νόμο του KIRCHHOFF, το αλγεβρικό άθροισμα όλων των διαφορών δυναμικού σε κλειστό κύκλωμα ισούται με μηδέν, η ολική διαφορά δυναμικού του στοιχείου γίνεται αριθμητικώς ίση προς την τάση E' της πηγής**:

$$\Delta\phi_{Me'|Me} + \Delta\phi_{Me|Διάλ.} + \Delta\phi_{Διάλ.|Me'} = E' \quad (9-55)$$

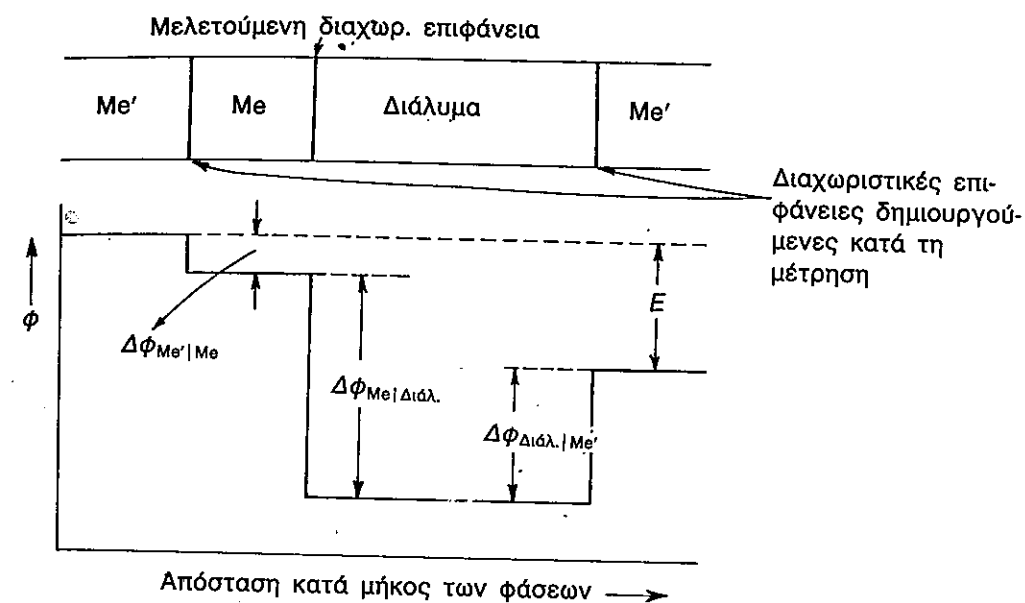
Εν συνεχεία, αν μεταβάλουμε την τάση E' κατά $\delta E'$, προκαλούμε μεταβολή όλων των διαφορών δυναμικού μεταξύ των φάσεων του στοιχείου και μάλιστα τέτοια ώστε

$$\delta\Delta\phi_{Me'|Me} + \delta\Delta\phi_{Me|Διάλ.} + \delta\Delta\phi_{Διάλ.|Me'} = \delta E' \quad (9-56)$$

Εκ πρώτης όψεως φαίνεται ότι, όπως οι επί μέρους διαφορές δυναμικού $\Delta\phi$ της Εξ. 9-55 είναι αδύνατο να μετρηθούν, έτσι και οι επί μέρους μεταβολές των διαφορών δυναμικού $\delta\Delta\phi$ της Εξ. 9-56 δεν υπόκεινται σε μέτρηση, παρά μόνο το άθροισμά τους, το οποίο ισούται προς $\delta E'$. Τα πράγματα όμως δεν είναι έτσι. Υπάρχουν διαχωριστικές επιφάνειες, καλούμενες **μη πολώσιμες**, στα άκρα των

* Ο παλαιότερος όρος **ηλεκτρεγερτική δύναμη** (Η.Ε.Δ.) αναφέρεται στο δυναμικό στοιχείου μη διαρρέομενου από ρεύμα.

** Όταν διέρχεται ρεύμα δια του ηλεκτρολύτη, στο άθροισμα των διαφορών δυναμικού των διαχωριστικών επιφανειών πρέπει να προστεθεί και η πτώση τάσεως μέσα στον ηλεκτρολύτη IR , όπου I η ένταση του ρεύματος και R η αντίσταση του ηλεκτρολύτη.



Σχ. 9-10. Μεταβολή του δυναμικού ϕ κατά μήκος των φάσεων ηλεκτροχημικού στοιχείου. Το σημείο και το μέγεθος των διαφορών δυναμικού $\Delta\phi$ έχουν ληφθεί αυθαίρετως

οποίων η διαφορά δυναμικού $\Delta\phi$ ελάχιστα μεταβάλλεται κατά τη μεταβολή της τάσεως E' της εξωτερικής πηγής (εκτός αν η τελευταία μεταβολή είναι πολύ μεγάλη). Αντίθετα, άλλες επιφάνειες είναι **πολώσιμες**, δηλ. η διαφορά δυναμικού $\Delta\phi$ στα άκρα τους εύκολα μεταβάλλεται, ακόμη και με μικρή μεταβολή της εξωτερικώς εφαρμοζόμενης τάσεως E' . Επομένως, αν η διαχωριστική επιφάνεια $Διάλυμα|Me'$ του Σχ. 9-10 είναι μη πολώσιμη, σημαίνει ότι $\delta\Delta\phi_{Διάλ.|Me'} = 0$. Ακόμη, η εξ επαφής διαφορά δυναμικού $\Delta\phi_{Me'|Me}$ μεταξύ των δύο μετάλλων εξαρτάται από τη σύστασή τους και δεν επηρεάζεται από τη διαφορά δυναμικού στα άκρα του στοιχείου, οπότε $\delta\Delta\phi_{Me'|Me} = 0$. Αν λοιπόν η μελετούμενη επιφάνεια $Me|Διάλυμα$ είναι πλήρως πολώσιμη, η Εξ. 9-56 δίνει

$$\delta\Delta\phi_{Me|Διάλ.} = \delta E'$$

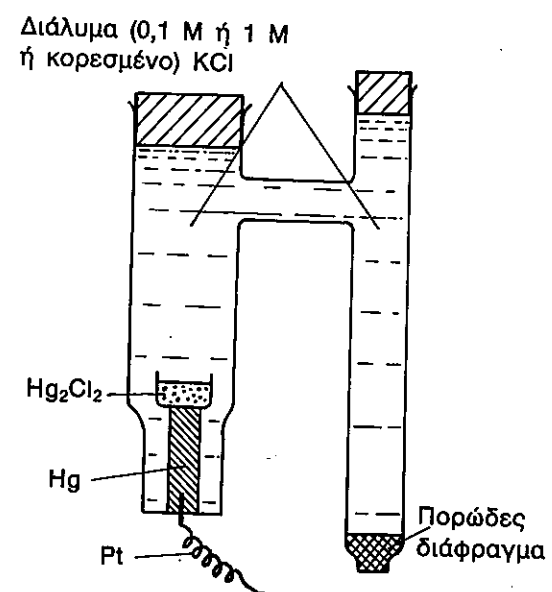
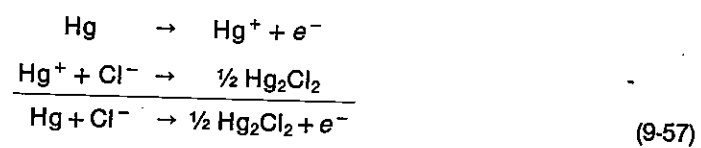
Δηλ. ολόκληρη η μεταβολή της εξωτερικώς εφαρμοζόμενης τάσεως, $\delta E'$, εμφανίζεται ως μεταβολή στη διαφορά δυναμικού, $\delta\Delta\phi_{Me|Διάλ.}$, της εξεταζόμενης διαχωριστικής επιφάνειας. Συνεπώς, υπάρχει μέθοδος μετρήσεως της μεταβολής του δυναμικού των ηλεκτροδίων.

Παραδείγματα πολώσιμου και μη πολώσιμου ηλεκτροδίου. Καμία διαχωριστική επιφάνεια δεν είναι ιδανικώς πολώσιμη ή ιδανικώς μη πολώσιμη. Η συμπεριφο-

ρά εντούτοις ωρισμένων απ' αυτές προσεγγίζει πολύ τη μία ή την άλλη ακραία περίπτωση.

Παράδειγμα πολώσιμης επιφάνειας είναι εκείνη μεταξύ καθαρού υδραργύρου και υδατικού διαλύματος ιόντων χλωρίου (π.χ. KCl). Αν όμως μεταξύ του υδραργύρου και του διαλύματος παρεμβληθεί στρώμα στερεού καλομέλανος (Hg_2Cl_2), σχηματίζεται το καλούμενο **ηλεκτρόδιο καλομέλανος**, το οποίο αποτελεί τυπικό παράδειγμα μη πολώσιμης επιφάνειας (Σχ. 9-11).

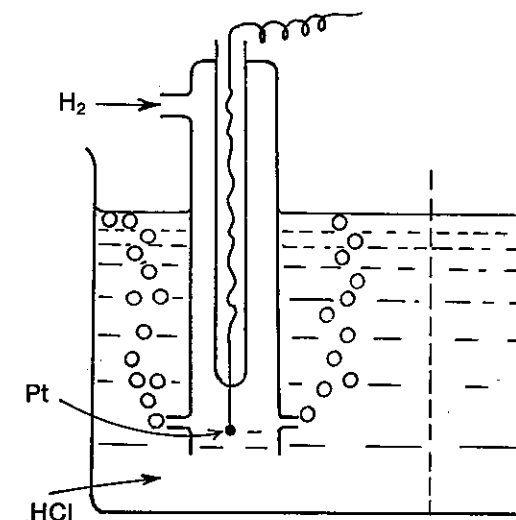
Η συγκέντρωση των ιόντων Cl^- στο διάλυμα μπορεί να ποικίλλει μεταξύ ευρέων ορίων. Συνήθως χρησιμοποιούνται διαλύματα 0,1 M, 1 M ή κορεσμένα σε Cl^- (υπό μορφή KCl). Αξιοσημείωτο είναι ότι τα διαλύματα είναι πάντοτε κορεσμένα σε ιόντα Hg^+ , λόγω της περίσσειας του δυσδιάλυτου άλατος Hg_2Cl_2 υπό στερεή μορφή. Όταν, λόγω αντιδράσεως μεταφοράς φορτίου ($Hg \rightarrow Hg^+ + e^-$), παράγονται νέα ιόντα Hg^+ , αυτά αντιδρούν με τα ιόντα χλωρίου του διαλύματος δίνοντας στερεό αδιάλυτο Hg_2Cl_2 ($Hg^+ + Cl^- \rightarrow \frac{1}{2} Hg_2Cl_2$). Συνεπώς, η όλη ανοδική αντίδραση στο ηλεκτρόδιο καλομέλανος είναι



Σχ. 9-11. Το μη πολώσιμο ηλεκτρόδιο καλομέλανος, $Hg | Hg_2Cl_2(s) | Cl^- (c = \dots)$

Άλλο παράδειγμα μη πολώσιμου ηλεκτροδίου είναι το **ηλεκτρόδιο υδρογόνου** (Σχ. 9-12). Αποτελείται από τεμάχιο λευκοχρυσού καλυμμένου με μέλαν λευκοχρυσού, βυθιζόμενο σε διάλυμα ιόντων H^+ (π.χ. υδροχλωρικού οξέος). Μέσα από το ηλεκτρόδιο διέρχεται συνεχώς αέριο υδρογόνο, οπότε το διάλυμα περιέχει ωρισμένη ποσότητα H_2 εν διαλύσει, αναλόγως της μερικής πίεσεως (P) του υδρογόνου επάνω από το διάλυμα.

Η ανοδική αντίδραση στο ηλεκτρόδιο αυτό είναι



Σχ. 9-12. Το μη πολώσιμο ηλεκτρόδιο υδρογόνου, $Pt (H_2) | H_2 (P), H^+ (a = \dots)$

Σχετικά δυναμικά ηλεκτροδίων. Όπως τονίσθηκε, τα απόλυτα δυναμικά των ηλεκτροδίων δεν έχει καταστεί δυνατόν μέχρι σήμερα να προσδιορισθούν. Προβλήματα προσδιορισμού της απόλυτης τιμής μιας φυσικής ποσότητας συναντήσαμε και άλλοτε, πάντοτε δε αποφύγαμε το σκόπελο με τη χρησιμοποίηση σχετικών τιμών, δηλ. διαφορών από μία κατάσταση αναφοράς, στην οποία την τιμή της φυσικής ποσότητας θέτουμε κατά κανόνα αυθαίρετως ίση με μηδέν.

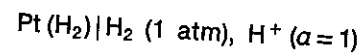
Ανάλογη είναι και η αντιμετώπιση του παρόντος προβλήματος. Εγκαταλείπουμε την ιδέα της απόλυτης τιμής των δυναμικών των ηλεκτροδίων (δηλ. της απόλυτης διαφοράς δυναμικού $\Delta\phi_{Me|Διάλ.}$ μεταξύ μετάλλου και ηλεκτρολύτη) και αρκούμεθα σε σχετικές τιμές του δυναμικού, ήτοι σε διαφορές του δυναμικού από το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου αναφοράς. Αλλά οι σχετικές αυτές τιμές θα παρέμεναν χωρίς πρακτική σημασία, αν δεν υπήρχε τρόπος να προσδιορισθούν πειραμα-

τικώς. Ευτυχώς ο τρόπος υπάρχει και στηρίζεται στην Εξ. 9-54. Αν στη θέση του Me' βάλουμε το μέταλλο του ηλεκτροδίου αναφοράς, Me^a , και αγνοήσουμε την εκτός του διαλύματος διαφορά δυναμικού $\Delta\phi_{Me^a|Me^a}$, η εξίσωση εκείνη δίνει

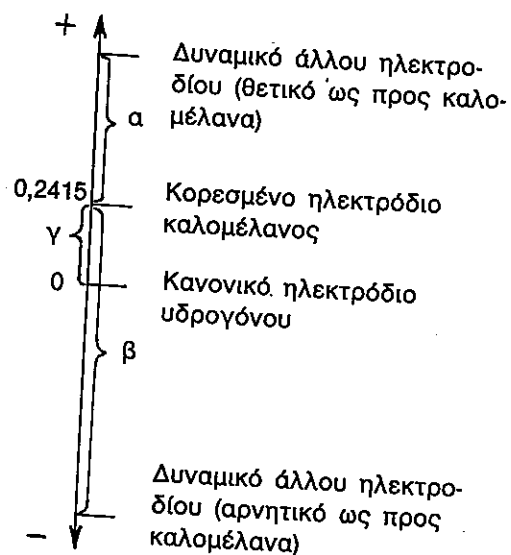
$$E = \Delta\phi_{Me|Διάλ.} + \Delta\phi_{Διάλ.|Me^a} = \Delta\phi_{Me|Διάλ.} - \Delta\phi_{Me^a|Διάλ.} \quad (9-59)$$

επειδή $\Delta\phi_{Διάλ.|Me^a} = \phi_{Διάλ.} - \phi_{Me^a} = -(\phi_{Me^a} - \phi_{Διάλ.}) = -\Delta\phi_{Me^a|Διάλ.}$. Ήτοι, η μετρούμενη τάση E του ηλεκτροχημικού στοιχείου, το οποίο σχηματίζεται με συνδυασμό του υπό εξέταση ηλεκτροδίου με το ηλεκτρόδιο αναφοράς, ισούται προς τη διαφορά των απόλυτων δυναμικών των δύο ηλεκτροδίων. Θέτοντας αυθαίρετως $\Delta\phi_{Me^a|Διάλ.} = 0$, παίρνουμε το σχετικό δυναμικό του υπό μελέτη ηλεκτροδίου, το οποίο έτσι ισούται με την τάση του ανωτέρω στοιχείου.

Παίρνοντας το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς ίσο προς μηδέν σε όλες τις περιπτώσεις, υποθέτουμε στην πραγματικότητα ότι το δυναμικό του παραμένει σταθερό, παρά το γεγονός ότι η τάση του όλου στοιχείου διαφέρει από τη μία περίπτωση στην άλλη. Αυτό σημαίνει ότι το ηλεκτρόδιο αναφοράς πρέπει να είναι μη πολώσιμο και ως τέτοιο εκλέγουμε το ηλεκτρόδιο υδρογόνου (Σχ. 9-12) με $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$ και $a_{H^+} = 1$. Αυτό λέγεται **κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου** και παριστάνεται συμβολικά



Επομένως, τα δυναμικά των υπόλοιπων ηλεκτροδίων, με σημείο αναφοράς το δυναμικό του κανονικού ηλεκτροδίου υδρογόνου, βρίσκονται με μέτρηση της τάσεως του ηλεκτροχημικού στοιχείου, το οποίο προκύπτει με συνδυασμό κάθε ηλε-



Σχ. 9-13. Κλίμακα δυναμικών των ηλεκτροδίων

κτροδίου με το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου.

Στην πράξη μπορούμε βεβαίως να συγκρίνουμε το δυναμικό του ηλεκτροδίου με το δυναμικό άλλου μη πολώσιμου ηλεκτροδίου, αρκεί να γνωρίζουμε το δυναμικό του τελευταίου ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Αυτό συμβαίνει συνηθέστατα στο Εργαστήριο με χρήση του ηλεκτροδίου καλομέλανος (Σχ. 9-11) και μάλιστα του κορεσμένου (σε KCl), το οποίο κατασκευάζεται και χρησιμοποιείται πολύ ευκολότερα από το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Το δυναμικό του κορεσμένου ηλεκτροδίου καλομέλανος σε 25°C είναι $+0,2415 \text{ V}$. Στο Σχ. 9-13 δείχνεται παραστατικά η κλίμακα των σχετικών δυναμικών των ηλεκτροδίων. Είναι προφανές ότι, γνωρίζοντας το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου ως προς το ηλεκτρόδιο καλομέλανος (π.χ. α ή β στο Σχ. 9-13), βρίσκουμε το δυναμικό ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου προσθέτοντας αλγεβρικά την ποσότητα γ , δηλ. $0,2415 \text{ V}$.

8. Ανακεφαλαίωση

Πριν προχωρήσουμε στην επόμενη παράγραφο, κρίνουμε σκόπιμο να συνοψίσουμε όσα ελέχθησαν στις παραγράφους 5,6 και 7.

Το κύριο χαρακτηριστικό των ηλεκτροδίων ή ημιστοιχείων είναι η ύπαρξη διαχωριστικής επιφάνειας μεταξύ μετάλλου και ηλεκτρολύτη. Σε ωρισμένες περιπτώσεις μεταξύ του μετάλλου και του ηλεκτρολύτη παρεμβάλλεται μία στερεή φάση (όπως στο ηλεκτρόδιο καλομέλανος) ή αέριο διέρχεται δια του ηλεκτρολύτη (όπως στο ηλεκτρόδιο υδρογόνου).

Στη διαχωριστική επιφάνεια των ηλεκτροδίων λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου, δηλ. αντιδράσεις κατά τις οποίες ηλεκτρόνια ή ιόντα μεταφέρονται από τη μία φάση στην άλλη. Η μεταφορά των φορτίων γίνεται κατά διεύθυνση κάθετη προς τη διαχωριστική επιφάνεια και συνεπάγεται τη δίοδο ηλεκτρικού ρεύματος δια της επιφάνειας. Ανοδική αντίδραση (οξειδωση) συνεπάγεται ανοδικό ρεύμα (κίνηση ηλεκτρονίων από τον ηλεκτρολύτη προς το μέταλλο). Καθοδική αντίδραση (αναγωγή) συνοδεύεται από καθοδικό ρεύμα (κίνηση ηλεκτρονίων από το μέταλλο προς τον ηλεκτρολύτη). Η ανοδική πυκνότητα ρεύματος ($A \text{ m}^{-2}$) θεωρείται θετική και η καθοδική αρνητική.

Αν οι αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου λαμβάνουν χώρα αυθορμήτως ($\Delta G < 0$), ηλεκτρικό ρεύμα και συνεπώς ηλεκτρική ενέργεια παράγεται σε εξωτερικό κύκλωμα συνδεδεμένο με το ηλεκτροχημικό σύστημα. Όταν αντιθέτως το σύστημα δαπανά την ηλεκτρική ενέργεια εξωτερικής πηγής, επιτελούνται σ' αυτό αντιδράσεις, οι οποίες ουδέποτε θα ελάμβαναν χώρα αυθορμήτως ($\Delta G > 0$). Σε αμφότερες τις περιπτώσεις απαιτούνται δύο διαχωριστικές επιφάνειες, δηλ. δύο ηλεκτρόδια.

Οι αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου, μαζί με άλλους παράγοντες, οδηγούν στο σχηματισμό ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας στη διαφασική περιοχή. Ο διαχωρισμός αυτός των ηλεκτρικών φορτίων συνεπάγεται την ανάπτυξη διαφοράς δυναμικού μεταξύ των δύο φάσεων. Η μεταβολή του δυναμικού κατά πλάτος τη διπλοστοιβά-

δας είναι κατ' αρχήν γραμμική (από την επιφάνεια του μετάλλου μέχρι το εξωτερικό επίπεδο HELMHOLTZ) και μετά εκθετική (μέχρι την κύρια μάζα του διαλύματος). Σε μεγάλες συγκεντρώσεις ηλεκτρολυτών η εκθετική μεταβολή γίνεται αμελητέα.

Η απόλυτη διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο πλευρών της διαχωριστικής επιφάνειας (απόλυτο δυναμικό του ηλεκτροδίου) είναι αδύνατο να μετρηθεί. Το άθροισμα όλων των διαφορών δυναμικού στις διαχωριστικές επιφάνειες ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου (δυναμικό ή τάση του στοιχείου) μπορεί να μετρηθεί. Η μεταβολή του δυναμικού ενός ηλεκτροδίου μπορεί επίσης να μετρηθεί με τη βοήθεια άλλου μη πολώσιμου ηλεκτροδίου. Τέλος, μπορούν να μετρηθούν τα σχετικά δυναμικά των ηλεκτροδίων, με αναφορά ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου, του οποίου το δυναμικό ελήφθη αυθαίρετως ίσο με μηδέν.

Έχοντας εξετάσει τη φύση των αντιδράσεων στις διαχωριστικές επιφάνειες, τα επακόλουθά τους και τη δομή της διαφασικής περιοχής, αναπτύσσουμε στις επόμενες παραγράφους τα στην Εισαγωγή του Κεφαλαίου αναφερθέντα δύο προβλήματα: Εκείνο της ισορροπίας των αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου (Ηλεκτροχημική ισορροπία) και το πρόβλημα της ταχύτητας των αντιδράσεων αυτών (Ηλεκτροχημική κινητική).

9. Ηλεκτροχημική ισορροπία

Όπως στις συνήθεις χημικές αντιδράσεις, έτσι και εδώ η κατάσταση της ισορροπίας μπορεί να διερευνηθεί είτε κινητικώς (ως ισότητα των ταχυτήτων δύο αντίθετων αντιδράσεων, πρβλ. σελ. 206), είτε θερμοδυναμικώς (ως ισότητα των χημικών δυναμικών προϊόντων και αντιδρώντων, πρβλ. σελ. 189). Εντούτοις, τόσο η έννοια της ταχύτητας, όσο και η έννοια του χημικού δυναμικού πρέπει να υποστούν εδώ ωρισμένες τροποποιήσεις.

Κινητική ανάλυση της ηλεκτροχημικής ισορροπίας. Επειδή οι εξεταζόμενες αντιδράσεις είναι ηλεκτροχημικής φύσεως και λαμβάνουν χώρα ετερογενώς στη διαχωριστική επιφάνεια δύο φάσεων (μετάλλου-ηλεκτρολύτη), οι συγκεντρώσεις των ουσιών εκφράζονται σε mol m^{-2} (επιφανειακές συγκεντρώσεις). Ακόμη, επειδή οι διαστάσεις της ταχύτητας της αντίδρασης είναι (συγκέντρωση)·(χρόνος)⁻¹ (βλ. σελ. 404), η ταχύτητα r εκφράζεται εδώ σε $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Ποια σχέση υπάρχει μεταξύ της ταχύτητας της ηλεκτροχημικής αντίδρασης και της πυκνότητας ρεύματος i (A m^{-2} ή $\text{C s}^{-1} \text{m}^{-2}$), το οποίο διέρχεται δια της διαχωριστικής επιφάνειας; Απλή διαίρεση των μονάδων των δύο αυτών μεγεθών δίνει

$$\frac{i (\text{C s}^{-1} \text{m}^{-2})}{r (\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1})} = F (\text{C mol}^{-1})$$

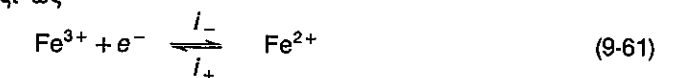
όπου F η σταθερά του FARADAY (βλ. σελ. 490). Έχουμε λοιπόν

$$i = Fr$$

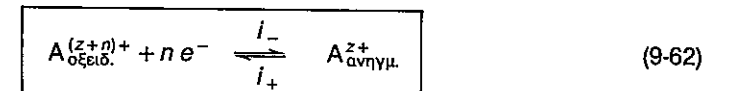
(9-60)

Συνεπώς, η πυκνότητα ρεύματος είναι ανάλογη προς την ταχύτητα της αντίδρασης με απλό συντελεστή αναλογίας F . Με άλλες λέξεις, η έννοια της ταχύτητας της ηλεκτροχημικής αντίδρασης ταυτίζεται ουσιαστικώς με την έννοια της πυκνότητας ρεύματος. Ίσως αυτό ξενίζει εκ πρώτης όψεως, επειδή έχουμε συνηθίσει να θεωρούμε τη μεταβλητή «χρόνος» αναπόσπαστο μέρος της ταχύτητας. Ας θυμηθούμε εντούτοις ότι ο χρόνος βρίσκεται ενσωματωμένος στην έννοια «πυκνότητα ρεύματος» ($\text{C s}^{-1} \text{m}^{-2}$).

Στο Σχ. 9-1α (σελ. 485) απεικονίσαμε μία ανοδική αντίδραση ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$), η ταχύτητα της οποίας μετράται με την ανοδική πυκνότητα ρεύματος i_+ , στο δε Σχ. 9-1β σκιαγραφήσαμε καθοδική αντίδραση ($\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$), η ταχύτητα της οποίας μετράται με τη καθοδική πυκνότητα ρεύματος i_- . Αλλά η πρώτη αντίδραση δεν είναι παρά το αντίστροφο της δεύτερης και επομένως οι δύο αντιδράσεις μπορούν να γραφούν μαζί ως



ή γενικώς



όπου $A_{\text{οξειδ.}}^{(z+n)+}$ η οξειδωμένη και $A_{\text{ανηγμ.}}^{z+}$ η ανηγμένη μορφή της ουσίας.

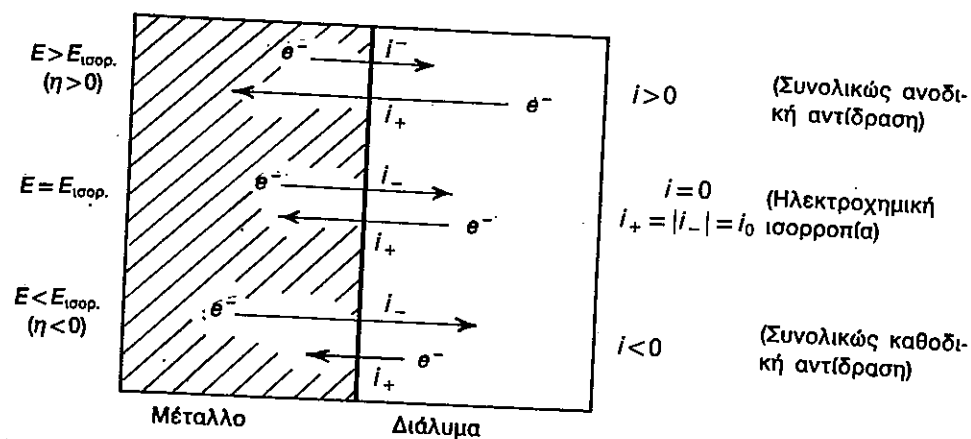
Στο Σχ. 9-1α το διάλυμα περιέχει μόνο ιόντα Fe^{2+} (δηλ. $A_{\text{ανηγμ.}}^{z+}$), ενώ στο Σχ. 9-1β περιέχει μόνο ιόντα Fe^{3+} (δηλ. $A_{\text{οξειδ.}}^{(z+n)+}$). Αυτό αποτελεί πολύ ακραία περίπτωση, επειδή και αν ακόμη αυτή ήταν η αρχική σύσταση των διαλυμάτων, ύστερα από λίγο η ανοδική αντίδραση θα έχει μετατρέψει ωρισμένα ιόντα Fe^{2+} σε Fe^{3+} , η δε καθοδική αντίδραση θα έχει ανάγει ωρισμένα ιόντα Fe^{3+} σε Fe^{2+} , ούτως ώστε σε αμφότερα τα διαλύματα θα υπάρχει μίγμα και των δύο ιόντων. Το αποτέλεσμα είναι ότι σε κάθε διαχωριστική επιφάνεια η αντίδραση θα λαμβάνει χώρα τόσο από αριστερά προς τα δεξιά (καθοδική), όσο και από δεξιά προς τα αριστερά (ανοδική), αλλά πιθανώς με διαφορετικές ταχύτητες, δηλ. πυκνότητες ρεύματος, i_- και i_+ .

Γενικώς στη διαχωριστική επιφάνεια οιοδήποτε ηλεκτροδίου λαμβάνουν χώρα δύο αντίθετες φορές αντιδράσεις, μία καθοδική και μία ανοδική αντίδραση, όπως δείχνει η Εξ. 9-62. Η δια της διαχωριστικής επιφάνειας προς το εξωτερικό κύκλωμα διερχόμενη ολική πυκνότητα ρεύματος i ισούται με το αλγεβρικό άθροισμα της ανοδικής και της καθοδικής πυκνότητας ρεύματος:

$$i = i_+ + i_- \quad (9-63)$$

Όταν η ταχύτητα της ανοδικής αντίδρασης είναι μεγαλύτερη εκείνης της καθοδικής, τότε $i_+ > |i_-|$ και $i > 0$ (το i_- έχει αρνητική τιμή). Δηλ. το συνολικό αποτέλεσμα είναι ότι στο ηλεκτρόδιο επιτελείται οξειδωση (άνοδος). Αν αντιθέτως $i_+ < |i_-|$, τότε $i < 0$ και στο ηλεκτρόδιο επιτελείται συνολικώς αναγωγή (κάθο-

δος). Τέλος, όταν $i_+ = |i_-|$, δηλ. οι δύο αντίθετες φορές αντιδράσεις προχωρούν με την αυτή ταχύτητα, είναι $i = 0$ και η διαχωριστική επιφάνεια (δηλ. το ηλεκτρόδιο) βρίσκεται σε ηλεκτροχημική ισορροπία. Μακροσκοπικώς ουδεμία χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα και κανένα ρεύμα δεν διέρχεται δια του ηλεκτροδίου. Όλα αυτά δείχνονται παραστατικώς στο Σχ. 9-14.



Σχ. 9-14. Σχέσεις πυκνοτήτων ρεύματος για συνολικώς ανοδική αντίδραση, καθοδική αντίδραση και ηλεκτροχημική ισορροπία

Όπως στις συνήθειες χημικές αντιδράσεις, έτσι και εδώ η ηλεκτροχημική ισορροπία δεν είναι κατάσταση στατική, αλλά δυναμική. Η αριθμητική τιμή των δύο ίσων πυκνοτήτων ρεύματος στην κατάσταση ισορροπίας λέγεται **πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής i_0** :

$$i_0 = i_+ = |i_-| \text{ σε κατάσταση ισορροπίας} \quad (9-64)$$

Δυναμικά ισορροπίας. Το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου εξαρτάται από την ολική πυκνότητα ρεύματος i , η οποία διέρχεται από το ηλεκτρόδιο. Το δυναμικό για $i = 0$, δηλ. σε κατάσταση ηλεκτροχημικής ισορροπίας, λέγεται **δυναμικό ή τάση ισορροπίας*** του ηλεκτροδίου. Όπως πάντοτε, το απόλυτο δυναμικό ισορροπίας $E_{\text{ισορ.}}$ (ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου) υπόκειται σε πειραματική μέτρηση. Όταν $i > 0$, το δυναμικό του ηλεκτροδίου γίνεται μεγαλύτερο από το δυναμικό ισορροπίας, δηλ. $E > E_{\text{ισορ.}}$. Η διαφορά $E - E_{\text{ισορ.}}$ είναι θετική και λέγεται **ανοδική υπέρταση**. Αν αντίθετως $i < 0$, το δυναμικό είναι μικρότερο του δυναμικού ισορρο-

* Αυτό καλείται επίσης και **αντιστρεπτό δυναμικό**.

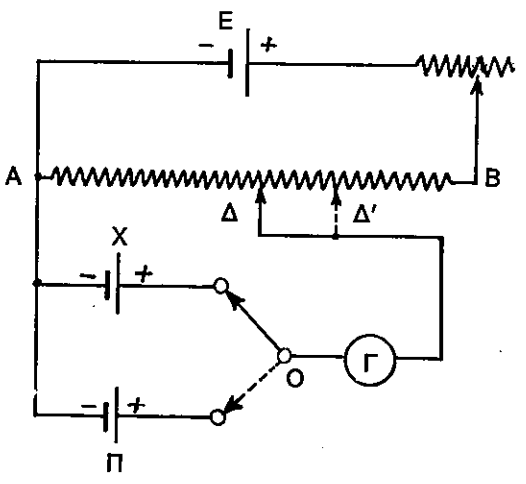
πίας, δηλ. $E < E_{\text{ισορ.}}$. Η διαφορά $E - E_{\text{ισορ.}}$ είναι αρνητική, λέγεται δε **καθοδική υπέρταση**. Γενικώς υπέρταση είναι η απόκλιση από το δυναμικό ισορροπίας

$$\eta = E - E_{\text{ισορ.}} \quad (9-65)$$

Η υπέρταση η είναι συνάρτηση της πυκνότητας ρεύματος i . Την αναλυτική μορφή της συναρτήσεως αυτής θα εξετάσουμε στην ηλεκτροχημική κινητική.

Μέτρηση των δυναμικών ισορροπίας. Συνήθη βολτόμετρα δεν προσφέρονται για τη μέτρηση αυτή, επειδή καταναλίσκουν σημαντική ποσότητα ρεύματος και έτσι αφ' ενός μεν διαταράσσεται η ηλεκτροχημική ισορροπία ($i = 0$), αφ' ετέρου δε προκαλείται πτώση τάσεως μέσα στο ηλεκτροχημικό στοιχείο (ση προς IR , όπου R η εσωτερική αντίσταση του στοιχείου). Για να αποφύγουμε τα δύο αυτά, χρησιμοποιούμε σύγχρονα ευαίσθητα όργανα μετρήσεως, τα οποία απαιτούν αμελητέο ρεύμα (π.χ. ηλεκτρόμετρα που απαιτούν ρεύμα της τάξεως 10^{-14} A) ή **ποτενσιόμετρα**, τα οποία στηρίζονται στη μέθοδο αντισταθμίσεως του POGGENDORFF. Κατά τη μέθοδο αυτή η άγνωστη τάση αντισταθμίζεται και εξισορροπείται από αντίθετη γνωστή τάση.

Η αρχή λειτουργίας του ποτενσιόμετρου δείχνεται στο Σχ. 9-15. Η E είναι πηγή σταθερής τάσεως, συνήθως ξηρό στοιχείο ή μικρός συσσωρευτής. Η πηγή αυτή συνδέεται στα άκρα μεγάλης σχετικώς αντιστάσεως AB . Το προς μέτρηση στοιχείο X άγνωστης τάσεως E_x συνδέεται αφ' ενός μεν στο σημείο A , αφ' ετέρου δε στον κινητό δρομέα μέσω γαλβανομέτρου Γ . Η σύνδεση γίνεται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε η τάση της E να αντιτίθεται προς την E_x . Η επαφή του δρομέα μετακινείται μέχρις ότου η απόκλιση του γαλβανομέτρου γίνει μηδέν, πράγμα το οποίο σημαίνει ότι δεν διέρχεται ρεύμα δια του κυκλώματος. Έστω Δ το σημείο αυτό. Η διαφορά δυναμικού μεταξύ A και Δ , η οφειλόμενη στην E , αντισταθμίζει ακριβώς



Σχ. 9-15. Μέτρηση δυναμικού με το ποτενσιόμετρο

την E_x και συνεπώς είναι ίση προς αυτήν. Στη συνέχεια, με κατάλληλο διακόπτη O, το στοιχείο X αντικαθίσταται από πρότυπο στοιχείο Π, του οποίου η τάση E_{π} είναι γνωστή με μεγάλη ακρίβεια. Αναζητείται και πάλι η θέση εξισορροπήσεως, έστω δε αυτή Δ'. Η διαφορά δυναμικού μεταξύ των σημείων A και Δ' ισούται τότε προς την E_{π} .

Η πτώση τάσεως μεταξύ του σημείου A και οιοδήποτε σημείου κατά μήκος της AB είναι ανάλογη προς την αντίσταση μεταξύ των δύο σημείων. Έχουμε συνεπώς

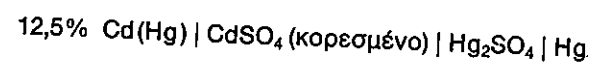
$$\frac{E_x}{E_{\pi}} = \frac{\text{Πτώση τάσεως μεταξύ A και Δ}}{\text{Πτώση τάσεως μεταξύ A και Δ'}} = \frac{\text{Αντίσταση AD}}{\text{Αντίσταση AD'}} \quad (9-66)$$

Υπό την απλούστερη μορφή η αντίσταση AB μπορεί να είναι ισοπαχές ομογενές σύρμα, οπότε οι αντιστάσεις AD και AD' είναι ανάλογες προς τα μήκη του σύρματος AD και AD'. Με προσδιορισμό του λόγου των δύο αντιστάσεων και από την γνωστή E_{π} , η E_x υπολογίζεται βάσει της Εξ. 9-66.

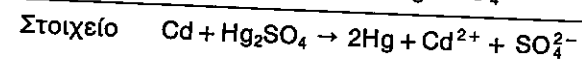
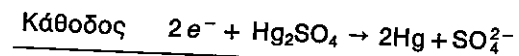
Οι μόνες λοιπόν απαιτήσεις για την ακριβή μέτρηση της τάσεως E_x είναι η τάση της πηγής E να είναι μεγαλύτερη της E_x , το σύρμα AB να είναι ισοπαχές και ομογενές και το γαλβανόμετρο αρκετά ευαίσθητο, ώστε να δείχνει το σημείο εξισορροπήσεως των τάσεων χωρίς δίοδο σημαντικού ρεύματος απ' αυτό. Υπό τις συνθήκες αυτές η μετρούμενη τάση E_x αντιστοιχεί κατά μεγάλη προσέγγιση προς την τάση ή το δυναμικό ισορροπίας.

Οι τάσεις ισορροπίας E_{π} των πρότυπων στοιχείων πρέπει να είναι επαναλήψιμες, να παραμένουν σταθερές με την πάροδο του χρόνου και να είναι επακριβώς γνωστές. Ακόμη, τα στοιχεία αυτά πρέπει να μην υφίστανται μόνιμη αλλοίωση κατά τη δίοδο ρεύματος και να έχουν κατά προτίμηση μικρό συντελεστή μεταβολής της E_{π} με τη θερμοκρασία. Τα πρότυπα στοιχεία WESTON (κορεσμένο και ακόρεστο) ικανοποιούν κατά μεγάλη προσέγγιση τις απαιτήσεις αυτές. Συνήθως μορφή του κορεσμένου πρότυπου στοιχείου WESTON δείχνεται στο Σχ. 9-16.

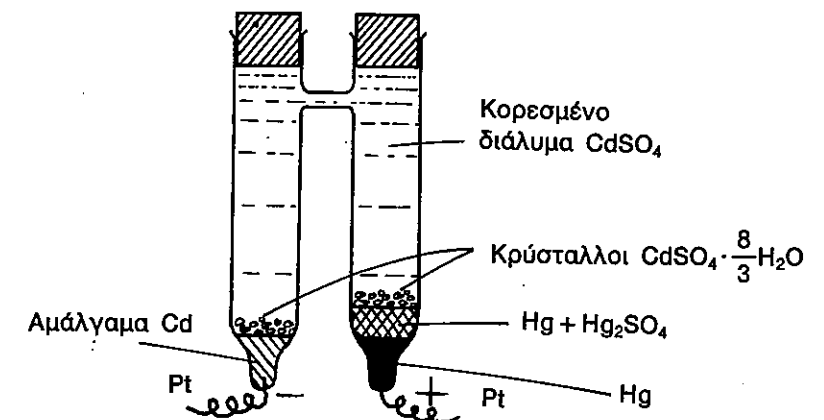
Το αρνητικό ηλεκτρόδιο είναι αμάλγαμα καδμίου (12,5% Cd κατά βάρος) σε επαφή με κορεσμένο διάλυμα θειικού καδμίου. Το θετικό ηλεκτρόδιο συνίσταται κατά σειρά από μεταλλικό υδράργυρο | πολτό υδραργύρου και θειικού υδραργύρου (I) | κορεσμένο διάλυμα θειικού καδμίου. Ωρισμένοι κρύσταλλοι $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ σε αμφοτέρω τα ηλεκτρόδια εξασφαλίζουν ότι το διάλυμα του ηλεκτρολύτη παραμένει συνεχώς κορεσμένο σε CdSO_4 . Τέλος, η εξωτερική ηλεκτρική επαφή επιτυγχάνεται με δύο σύρματα λευκοχρύσου, συντετηγμένα στη βάση του στοιχείου. Ο συμβολισμός του στοιχείου είναι



οι δε επιτελούμενες αντιδράσεις σ' αυτό έχουν ως εξής:

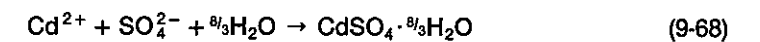


(9-67)

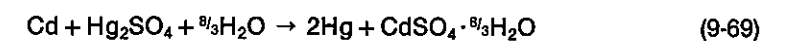


Σχ. 9-16. Κορεσμένο πρότυπο στοιχείο WESTON

Επειδή όμως το διάλυμα είναι κορεσμένο σε CdSO_4 , λαμβάνει χώρα επιπροσθέτως η αντίδραση



ούτως ώστε συνολικώς, με άθροιση των 9-67 και 9-68, παίρνουμε



Η τάση ισορροπίας του κορεσμένου ή, όπως αλλιώς λέγεται, κανονικού στοιχείου WESTON, συναρτήσει της θερμοκρασίας θ σε $^{\circ}\text{C}$, δίνεται από τη σχέση

$$E = 1,01830 - 4,06 \cdot 10^{-5} (\theta - 20) - 9,5 \cdot 10^{-7} (\theta - 20)^2 \text{ V}$$

Το ακόρεστο στοιχείο WESTON είναι ανάλογο προς το κορεσμένο, με τη διαφορά ότι οι κρύσταλλοι $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ λείπουν, ο δε ηλεκτρολύτης είναι διάλυμα θειικού καδμίου, κορεσμένο μόνο σε 4°C . Σε κάθε θερμοκρασία άνω των 4°C το διάλυμα είναι ακόρεστο. Σε 20°C η τάση του βρίσκεται κοντά στην τιμή 1,0186 V.

Είδη δυναμικών ισορροπίας. Τα δυναμικά, τα οποία έχουν περιγραφεί στην αρχή της παρούσας παραγράφου και τα οποία στηρίζονται στην ηλεκτροχημική αντίδραση 9-62, λέγονται **δυναμικά οξειδοαναγωγής**. Αυτά οφείλονται στην ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ των δύο φάσεων (δηλ. μετάλλου και ηλεκτρολύτη), οι δε ουσίες $\text{A}^{(z+)}_{\text{οξειδ.}}$ και $\text{A}^{(z+)}_{\text{αναγμ.}}$ βρίσκονται αμφοτέρες διαλυμένες μέσα στον ηλεκτρολύτη. Η μία ουσία μετατρέπεται στην άλλη είτε με πρόσληψη ηλεκτρονίων από το μέταλλο, είτε με απόδοση ηλεκτρονίων στο μέταλλο. Για να μην ανταλλάσσονται και μεταλλοϊόντα μεταξύ των δύο φάσεων, απαιτείται να μη προσβάλλεται το μέταλλο από τον ηλεκτρολύτη. Γι' αυτό κατά τη μελέτη των δυναμικών οξειδοαναγωγής χρησιμοποιείται συνήθως λευκόχρυσος.

Δεύτερο είδος δυναμικών ισορροπίας είναι τα **δυναμικά μεταλλοϊόντων**, τα οποία οφείλονται στην ανταλλαγή ιόντων μεταξύ μετάλλου και ηλεκτρολύτη. Παραδείγματα τέτοιων δυναμικών έχουμε στα ηλεκτρόδια $Zn|Zn^{2+}$ και $Cu|Cu^{2+}$ του στοιχείου DANIELL (Σχ. 9-4).

Τρίτο τέλος είδος δυναμικών ισορροπίας είναι τα **δυναμικά DONNAN** και τα **δυναμικά μεμβράνης**. Εδώ οι δύο φάσεις περιέχουν περισσότερα του ενός είδη ιόντων, από τα οποία ένα τουλάχιστον μπορεί να διέρχεται δια της διαχωριστικής επιφάνειας των φάσεων και ενός τουλάχιστον άλλου είδους η διέλευση παρεμποδίζεται. Η παρεμπόδιση αυτή είναι είτε μηχανική (όπως στις ημιπερατές μεμβράνες), είτε χημική (όπως στους ιονανταλλάκτες). Τα διερχόμενα είδη ιόντων πρέπει να έχουν την αυτή χημική μορφή και στις δύο φάσεις.

10. Θερμοδυναμική ανάλυση του δυναμικού ισορροπίας

Το ηλεκτροχημικό δυναμικό. Είδαμε στην παράγραφο 3 ότι μέρος του χημικού δυναμικού ενός ιόντος σε διαλύματα οφείλεται στο έργο φορτίσεως του παρουσία όλων των υπόλοιπων ιόντων του διαλύματος. Το έργο αυτό ισοδυναμεί με το έργο, το οποίο απαιτείται, ώστε το φορτίο ze του ιόντος να μεταφερθεί από το άπειρο μέχρι το ιόν στο εσωτερικό της φάσεως, υπό την προϋπόθεση βεβαίως ότι κανένα ιδιαίτερο έργο δεν καταναλίσκεται, όταν το φορτίο αυτό διασχίζει τη διαχωριστική επιφάνεια της φάσεως, για να εισέλθει σ' αυτήν.

Αλλά αν η θεωρούμενη διαχωριστική επιφάνεια είναι εκείνη μεταξύ ηλεκτρολύτη και μετάλλου, τα πράγματα μεταβάλλονται, επειδή, όπως είδαμε (πρβλ. Σχ. 9-8), η επιφάνεια αυτή είναι ηλεκτρισμένη με ηλεκτρικό δυναμικό ϕ . Αυτό οφείλεται αφ' ενός μεν στη συσσώρευση πλησίον της περιφέρειας θετικών ή αρνητικών φορτίων (**εξωτερικό δυναμικό** ή **δυναμικό VOLTA**, ψ), αφ' ετέρου δε στο επιφανειακό στρώμα των προσανατολισμένων διπόλων νερού (**επιφανειακό δυναμικό**, χ). Το άθροισμα των δύο αυτών δυναμικών δίνει το **εσωτερικό δυναμικό** ή **δυναμικό GALVANI**, ϕ , το οποίο χρησιμοποιήσαμε μέχρι τώρα:

$$\phi = \chi + \psi \quad (9-70)$$

$$\text{και} \quad \Delta\phi = \Delta\chi + \Delta\psi \quad (9-71)$$

Λόγω του δυναμικού ϕ το έργο φορτίσεως του ιόντος είναι αυξημένο κατά $ze\phi$ ανά ιόν ή $zeN_A\phi = zF\phi$ ανά mol. Αυτό, προστιθέμενο στο χημικό δυναμικό μ , δίνει το **ηλεκτροχημικό δυναμικό** $\bar{\mu}$ κάθε είδους ιόντων:

$$\bar{\mu} = \mu + zF\phi \quad (9-72)$$

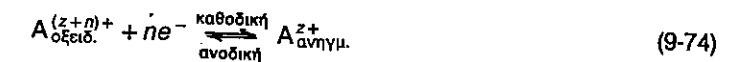
Για αφόρτιστα άτομα ή μόρια είναι $z=0$, οπότε $\bar{\mu} = \mu$.

Θερμοδυναμική συνθήκη της ηλεκτροχημικής ισορροπίας. Όπως η συνθήκη της χημικής ισορροπίας είναι η ισότητα των χημικών δυναμικών προϊόντων και

αντιδρώντων (πρβλ. Εξ. 5-11), έτσι και η συνθήκη της ηλεκτροχημικής ισορροπίας είναι η ισότητα των ηλεκτροχημικών δυναμικών προϊόντων και αντιδρώντων:

$$\left(\sum_i \nu_i \bar{\mu}_i - \sum_j \nu_j \bar{\mu}_j \right)_{\text{ισορ.}} = 0 \quad \begin{array}{l} i = \text{προϊόντα} \\ j = \text{αντιδρώντα} \end{array} \quad (9-73)$$

Σχέση μεταξύ του δυναμικού ισορροπίας και της ΔG της αντιδράσεως. Η σχέση αυτή μπορεί να εξαχθεί εύκολα με εφαρμογή της συνθήκης 9-73 επί της ηλεκτροχημικής αντιδράσεως. Εξετάζουμε κατ' αρχήν την περίπτωση δυναμικών οξειδοαναγωγής. Η ηλεκτροχημική αντίδραση παριστάνεται από την Εξ. 9-62, την οποία επαναλαμβάνουμε και εδώ:



Εφαρμογή της Εξ. 9-73 δίνει

$$\bar{\mu}_{\text{ανηγμ.}} = \bar{\mu}_{\text{οξειδ.}} + n\bar{\mu}_{e^-}$$

Με αντικατάσταση των $\bar{\mu}$ από την Εξ. 9-72, παίρνουμε

$$\bar{\mu}_{\text{ανηγμ.}} + zF\phi_{\text{Διαλ.}} = [\bar{\mu}_{\text{οξειδ.}} + (z+n)F\phi_{\text{Διαλ.}}] + n[\bar{\mu}_{e^-} + (-1)F\phi_{\text{Με}}]$$

από την οποία προκύπτει

$$\bar{\mu}_{\text{ανηγμ.}} - (\bar{\mu}_{\text{οξειδ.}} + n\bar{\mu}_{e^-}) = -nF(\phi_{\text{Με}} - \phi_{\text{Διαλ.}}) \quad (9-75)$$

Όπως είδαμε, η διαφορά $\phi_{\text{Με}} - \phi_{\text{Διαλ.}}$ στο δεύτερο μέλος παριστά την τάση ή το δυναμικό του ηλεκτροδίου $\Delta\phi$ και επειδή τα $\bar{\mu}$ αναφέρονται στην κατάσταση ισορροπίας, το δυναμικό αυτό είναι δυναμικό ισορροπίας, $\Delta\phi_{\text{ισορ.}}$. Στο αριστερό μέλος της Εξ. 9-75 έχουμε τη διαφορά των χημικών δυναμικών μεταξύ ανηγμένης και οξειδωμένης καταστάσεως. Αν θεωρήσουμε καθοδική αντίδραση, δηλ. την 9-74 να προχωρεί από αριστερά προς τα δεξιά, η ανηγμένη κατάσταση είναι προϊόν και η οξειδωμένη $+ne^-$ είναι τα αντιδρώντα. Κατά συνέπεια, το αριστερό μέλος της 9-75 ισούται προς $\Delta G^{\text{καθοδ.}}$, οπότε η εξίσωση αυτή γράφεται

$$\Delta G^{\text{καθοδ.}} = -nF\Delta\phi_{\text{ισορ.}}^{\text{καθοδ.}} \quad (9-76\alpha)$$

Αν όμως θεωρήσουμε ανοδική αντίδραση, δηλ. την 9-74 να προχωρεί από δεξιά προς τα αριστερά, προϊόντα είναι η οξειδωμένη μορφή $+ne^-$ και αντιδρών η ανηγμένη. Το αριστερό μέλος της 9-75 γράφεται τότε

$$-(\bar{\mu}_{\text{οξειδ.}} + n\bar{\mu}_{e^-} - \bar{\mu}_{\text{ανηγμ.}}) = -\Delta G^{\text{ανοδ.}}$$

οπότε προκύπτει

$$\Delta G^{\text{ανοδ.}} = +nF\Delta\phi_{\text{ισορ.}}^{\text{ανοδ.}} \quad (9-76\beta)$$

Παρατηρήσετε ότι οι Εξ. 9-76α και 9-76β διαφέρουν μόνο κατά το πρόσημο - ή + στο δεύτερο μέλος. Αξιοσημείωτο είναι ότι το πρόσημο αυτό συμπίπτει με το πρόσημο της αντίστοιχης πυκνότητας ρεύματος (καθοδική πυκνότητα $i_- < 0$, ανοδική πυκνότητα $i_+ > 0$).

Το n είναι ο αριθμός των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων. Δεν είναι (σως περιττολογία να τονισθεί για μια ακόμη φορά) ότι η ανταλλαγή αυτή λαμβάνει χώρα μέσω του μετάλλου και όχι απ' ευθείας μεταξύ $A_{\text{οξειδ.}}^{(z+n)+}$ και $A_{\text{ανηγμ.}}^{z+}$. Για την περίπτωση των δυναμικών μεταλλοιδόντων, όπου ιόντα Me^{z+} ανταλλάσσονται μεταξύ του μετάλλου Me και του διαλύματος, η ηλεκτροχημική αντίδραση είναι



Η συνθήκη της ηλεκτροχημικής ισορροπίας 9-73 δίνει

$$\bar{\mu}_{Me} = \bar{\mu}_{Me^{z+}} + z \bar{\mu}_{e^-}$$

$$\mu_{Me} = (\mu_{Me^{z+}} + z F \phi_{\text{Διαλ.}}) + z [\mu_{e^-} + (-1) F \phi_{Me}]$$

ή

$$\mu_{Me} - (\mu_{Me^{z+}} + z \mu_{e^-}) = -z F (\phi_{Me} - \phi_{\text{Διαλ.}})$$

Από την εξίσωση αυτή προκύπτουν, όπως και προηγουμένως, οι σχέσεις

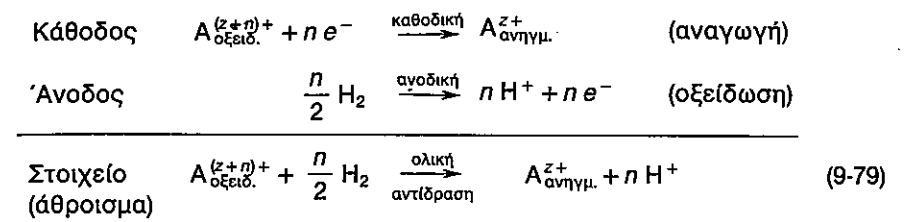
$$\Delta G^{\text{καθοδ.}} = -z F \Delta \phi_{\text{ισορ.}}^{\text{καθοδ.}} \quad (9-78\alpha)$$

$$\Delta G^{\text{ανοδ.}} = +z F \Delta \phi_{\text{ισορ.}}^{\text{ανοδ.}} \quad (9-78\beta)$$

Οι δύο αυτές σχέσεις συμπίπτουν ουσιαστικώς με τις Εξ. 9-76α και 9-76β, αντιστοίχως. Στη θέση του n έχουμε εδώ το z , διότι ο αριθμός των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων στην αντίδραση 9-77 συμπίπτει με το σθένος των ιόντων Me^{z+} .

Επειδή το απόλυτο δυναμικό $\Delta \phi$ μεμονωμένου ηλεκτροδίου δεν μπορεί να μετρηθεί, είναι αδύνατος ο υπολογισμός της ΔG της αντιδράσεως σε μία μόνο διαχωριστική επιφάνεια, βάσει των Εξ. 9-76 ή 9-78. Αλλά αν η καθοδική αντίδραση σε ένα ηλεκτρόδιο (κάθοδο) συνδυασθεί με την ανοδική αντίδραση σε άλλο ηλεκτρόδιο (άνοδο), προκύπτει ηλεκτροχημικό στοιχείο, του οποίου η τάση ισορροπίας μπορεί να μετρηθεί, όπως εξετάθη (σελ. 505). Απ' αυτήν υπολογίζεται η ΔG της ολικής αντιδράσεως του στοιχείου. Ποια όμως σχέση υπάρχει μεταξύ της ΔG του στοιχείου και της τάσεως ισορροπίας του;

Συνδυάζουμε για παράδειγμα την καθοδική αντίδραση ενός ηλεκτροδίου οξειδοαναγωγής (Εξ. 9-74) με την ανοδική αντίδραση του ηλεκτροδίου υδρογόνου (Εξ. 9-58), πολλαπλασιάζοντας την τελευταία επί $n/2$:



Όπως η ολική αντίδραση προκύπτει με άθροιση μιας καθοδικής και μιας ανοδικής αντιδράσεως, έτσι και η ΔG της ολικής αντιδράσεως προκύπτει με άθροιση της $\Delta G^{\text{καθοδ.}}$ και της $\Delta G^{\text{ανοδ.}}$ των αντίστοιχων αντιδράσεων. Έχοντας υπ' όψη τις Εξ. 9-76α και 9-76β, παίρνουμε

$$\Delta G = \Delta G^{\text{καθοδ.}} + \Delta G^{\text{ανοδ.}} = -n F \Delta \phi_{\text{ισορ.}}^{\text{καθοδ.}} + n F \Delta \phi_{\text{ισορ.}}^{\text{ανοδ.}} = -n F (\Delta \phi_{\text{ισορ.}}^{\text{καθοδ.}} - \Delta \phi_{\text{ισορ.}}^{\text{ανοδ.}})$$

Έχοντας για την τάση ισορροπίας του στοιχείου

$$E_{\text{ισορ.}} = \Delta \phi_{\text{ισορ.}}^{\text{καθοδ.}} - \Delta \phi_{\text{ισορ.}}^{\text{ανοδ.}} \quad (9-80)$$

παίρνουμε

$$\Delta G = -n F E_{\text{ισορ.}} \quad (9-81)$$

Επομένως, με μέτρηση της τάσεως ισορροπίας του στοιχείου υπολογίζεται εύκολα η τιμή της ΔG της αντιδράσεως, που λαμβάνει χώρα μέσα στο στοιχείο. Κατ' αυτόν τον τρόπο βρέθηκε απλούστατη και ακριβέστατη μέθοδος άμεσου προσδιορισμού της ΔG της αντιδράσεως.

Κατά τη χρησιμοποίηση της θεμελιώδους αυτής εξισώσεως, απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στις μονάδες των διαφόρων μεγεθών. Αν η $E_{\text{ισορ.}}$ μετράται σε V και η σταθερά F σε $C \text{ mol}^{-1}$, η ΔG εκφράζεται σε $J \text{ mol}^{-1}$. Αν π.χ. η με το ποτενοσιόμετρο μετρούμενη τάση είναι $+0,770 \text{ V}$ και $n=1$, βρίσκεται

$$\Delta G = -1 \cdot 96490 \cdot 0,770 = -74,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Από το παράδειγμα αυτό, αλλά και από την Εξ. 9-81, εξάγεται το εξής ενδιαφέρον συμπέρασμα. Όταν $E_{\text{ισορ.}} > 0$, είναι $\Delta G < 0$, δηλ. κατά τη σύνδεση των δύο ηλεκτροδίων με εξωτερικό φορτίο (π.χ. ηλεκτρική αντίσταση), η εντός του στοιχείου αντίδραση προχωρεί αυθόρμητως όπως έχει γραφεί από αριστερά προς τα δεξιά. Η κάθοδος, στην οποία ηλεκτρόνια καταναλώνονται με την καθοδική αντίδραση, είναι ο θετικός πόλος του στοιχείου (+). Η άνοδος, στην οποία ηλεκτρόνια παράγονται με την ανοδική αντίδραση, αποτελεί τον αρνητικό πόλο (-).

Αν $E_{\text{ισορ.}} < 0$, προκύπτει ότι $\Delta G > 0$ και η αντίδραση λαμβάνει χώρα αυθόρμητως κατά την αντίθετη κατεύθυνση, δηλ. στο πρώτο ηλεκτρόδιο επιτελείται ανοδική αντίδραση, ενώ στο ηλεκτρόδιο υδρογόνου καθοδική. Όλα τα βέλη των αντιδράσεων πρέπει να αντιστραφούν. Αν επιμείνουμε η αντίδραση να λάβει χώρα όπως έχει γραφεί, πρέπει να συνδέσουμε το στοιχείο με εξωτερική πηγή τάσεως κατά τι τουλάχιστον μεγαλύτερη από εκείνη του στοιχείου. Μάλιστα πρέπει η κάθοδος

να συνδεθεί με τον αρνητικό πόλο της πηγής, ώστε αυτή να «ωθεί» στο ηλεκτρόδιο ηλεκτρόνια υποβοηθώντας την καθοδική αντίδραση, η δε άνοδος με το θετικό πόλο της πηγής, ώστε η τελευταία να «αντλεί» ηλεκτρόνια από την άνοδο υποβοηθώντας την ανοδική αντίδραση. Στην περίπτωση αυτή βεβαίως το σύστημα λειτουργεί ως ηλεκτρολυτικό κελίο (πρβλ. σελ. 489).

Όταν άνοδος είναι το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (βλ. σελ. 500), εξ ορισμού τίθεται $\Delta\phi_{\text{ισορ.}}^{\text{ανοδ.}} = 0$, οπότε η Εξ. 9-80 δίνει $E_{\text{ισορ.}} = \Delta\phi_{\text{ισορ.}}^{\text{καθοδ.}}$. Δηλ. η μετρούμενη τάση δίνει το σχετικό δυναμικό του ηλεκτροδίου (καθόδου). Στους σύγχρονους Πίνακες τα σχετικά δυναμικά των ηλεκτροδίων δίνονται ακριβώς για την καθοδική αντίδραση, αποκαλούμενα συνήθως **δυναμικά αναγωγής** (Reduction potentials). Σε παλαιότερα συγγράμματα τα δυναμικά δίνονται για την ανοδική αντίδραση, δηλ. με το ηλεκτρόδιο υδρογόνου ως κάθοδο, οπότε καλούνται δυναμικά οξειδώσεως (oxidation potentials). Η διαφορά των τελευταίων από τα πρώτα έγκειται μόνο στο αντίθετο πρόσημο. Έτσι, αν το δυναμικό αναγωγής είναι +0,920 V, το δυναμικό οξειδώσεως είναι -0,920 V.

Οι Εξ. 9-80 και 9-81, καθώς επίσης και τα μέχρι τώρα απ' αυτές συμπεράσματα, εξήχθησαν με βάση το συνδυασμό ενός ηλεκτροδίου οξειδοαναγωγής με το ηλεκτρόδιο υδρογόνου (Εξ. 9-79). Στις αυτές απολύτως σχέσεις και τα αυτά συμπεράσματα καταλήγουμε, αν συνδυάσουμε την καθοδική αντίδραση ενός ηλεκτροδίου μεταλλοϊόντων (Εξ. 9-77) με την ανοδική αντίδραση του ηλεκτροδίου υδρογόνου ή την καθοδική αντίδραση οιοσδήποτε ηλεκτροδίου με την ανοδική αντίδραση οιοσδήποτε άλλου ηλεκτροδίου. Η τάση του στοιχείου δίνεται πάντοτε από την Εξ. 9-80, η δε σχέση της προς την ΔG της αντιδράσεως του στοιχείου από την Εξ. 9-81. Μάλιστα, στην Εξ. 9-80, αντί των απόλυτων δυναμικών, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τα σχετικά δυναμικά ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ. Το στοιχείο DANIELL (Σχ. 9-4) συνίσταται από ένα ηλεκτρόδιο $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(a_1)$ και ένα ηλεκτρόδιο $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}(a_2)$. Για $a_1 = a_2 = 1$ σε 25°C βρίσκεται ότι $\Delta\phi_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}} = -0,763$ V και $\Delta\phi_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}} = +0,340$ V (δυναμικά αναγωγής ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου)*. Ποιο ηλεκτρόδιο είναι κάθοδος και ποιο άνοδος, για αυθόρμητη αντίδραση;

Από την Εξ. 9-80 συμπεραίνουμε ότι για να είναι $E > 0$ πρέπει $\Delta\phi_{\text{καθοδ.}} > \Delta\phi_{\text{ανοδ.}}$. Συνεπώς το ηλεκτρόδιο με το μεγαλύτερο αλγεβρικό δυναμικό είναι η κάθοδος. Έτσι, επειδή $+0,340 > -0,763$, το ηλεκτρόδιο $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$ είναι κάθοδος (+) και το $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$ άνοδος (-).

Η τάση του στοιχείου είναι

$$E = \Delta\phi_{\text{καθοδ.}} - \Delta\phi_{\text{ανοδ.}} = \Delta\phi_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}} - \Delta\phi_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}} \\ = +0,340 - (-0,763) = +1,103 \text{ V}$$

* Από τώρα και μέχρις ότου ασχοληθούμε με την Ηλεκτροχημική κινητική, παραλείπουμε το δείκτη «ισορ.» από τα $\Delta\phi$ και E , εννοώντας πάντοτε δυναμικά ισορροπίας.

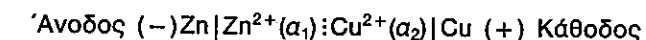
Η τιμή της ΔG βρίσκεται με την Εξ. 9-81:

$$\Delta G = -2 \cdot 96490 \cdot 1,103 = -212,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Οι αυθόρμητες αντιδράσεις είναι.

Κάθοδος	$\text{Cu}^{2+} + 2e^-$	$\xrightarrow{\text{καθοδική}}$	Cu (αναγωγή)
Άνοδος	Zn	$\xrightarrow{\text{ανοδική}}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e^-$ (οξειδωση)
Στοιχείο (άθροισμα)	$\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}$	$\xrightarrow[\text{αντίδραση}]{\text{ολική}}$	$\text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$

Όπως και άλλοτε αναφέρθηκε (σελ. 490), κατά το συμβολισμό του στοιχείου η κάθοδος γράφεται δεξιά:



Αν εσφαλμένως είχαμε εκλάβει το ηλεκτρόδιο $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$ ως κάθοδο, η υπολογιζόμενη τάση θα ήταν αρνητική:

$$E = \Delta\phi_{\text{καθοδ.}} - \Delta\phi_{\text{ανοδ.}} = -0,763 - (+0,340) = -1,103 \text{ V}$$

Αυτό σημαίνει, σύμφωνα με την Εξ. 9-81, ότι $\Delta G > 0$ και συνεπώς το ηλεκτρόδιο $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$, συνδυαζόμενο με το $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$, ουδέποτε γίνεται κάθοδος αυθόρμητως. Πρέπει το στοιχείο να συνδεθεί με εξωτερική τάση μεγαλύτερη των 1,103 V, για να λάβει χώρα στο $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$ καθοδική αντίδραση, δηλ. απόθεση μεταλλικού ψευδαργύρου από διάλυμα ιόντων Zn^{2+} . Αυτό βεβαίως θα συμβεί αυθόρμητως, αν το ηλεκτρόδιο συνδυασθεί σε στοιχείο με άλλο ηλεκτρόδιο μικρότερου (δηλ. πιο αρνητικού) δυναμικού, όπως π.χ. το $\text{Mn}|\text{Mn}^{2+}$, το οποίο για $a=1$ σε 25°C έχει δυναμικό -1,180 V. Τότε είναι $-0,763 > -1,180$ και $E = -0,763 - (-1,180) = +0,417$ V.

Ως δεύτερο παράδειγμα, έστω στοιχείο αποτελούμενο από ηλεκτρόδιο $\text{Pt}|\text{Fe}^{2+}(a_1), \text{Fe}^{3+}(a_2)$ και κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{Cl}^-$ (κορ.) (βλ. Σχ. 9-11). Η εξισορρόπηση της τάσεως του στοιχείου με ποτενσιόμετρο (Σχ. 9-15) επιτυγχάνεται, μόνο όταν το πρώτο ηλεκτρόδιο συνδέεται με το (+) του ποτενσιόμετρου, το δε ηλεκτρόδιο καλομέλανος με το (-). Η μετρούμενη τάση είναι 0,412 V. Δοθέντος ότι το δυναμικό του καλομέλανος είναι 0,2415 V, ποιο είναι το δυναμικό του ηλεκτροδίου $\text{Pt}|\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου;

Ο τρόπος εξισορροπήσεως της τάσεως δείχνει ότι το $\text{Pt}|\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ είναι κάθοδος (+), το δε ηλεκτρόδιο καλομέλανος άνοδος (-). Συνεπώς

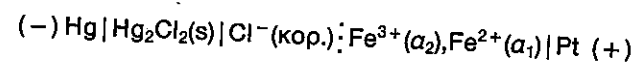
$$E = \Delta\phi_{\text{καθοδ.}} - \Delta\phi_{\text{ανοδ.}}$$

$$0,412 = \Delta\phi_{\text{καθοδ.}} - 0,242$$

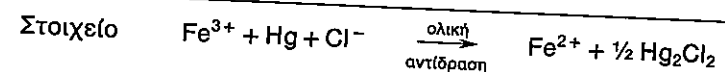
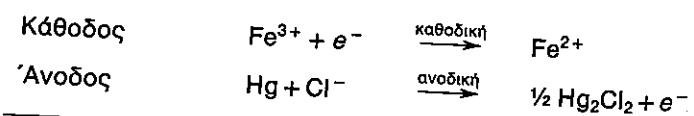
$$\Delta\phi_{\text{καθοδ.}} = 0,412 + 0,242 = 0,654 \text{ V}$$

και

Το στοιχείο συμβολίζεται ως



Οι αντιδράσεις είναι



Εξάρτηση του δυναμικού ισορροπίας από τη θερμοκρασία. Γράφοντας την Εξ. 9-81 υπό τη μορφή

$$E = - \frac{1}{nF} \cdot \Delta G$$

και παραγωγίζοντας την ως προς T , υπό σταθερή P , παίρνουμε

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = - \frac{1}{nF} \left[\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right]_P$$

Σύμφωνα όμως με την Εξ. 3-73 (Εξίσωση GIBBS-HELMHOLTZ) η εντός αγκυλών παράγωγος του δεύτερου μέλους ισούται προς $-\Delta S$, οπότε προκύπτει

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad (9-82)$$

Συνεπώς, με μέτρηση του συντελεστή μεταβολής του δυναμικού ισορροπίας με τη θερμοκρασία, $(\partial E / \partial T)_P$, υπολογίζεται η μεταβολή της εντροπίας ΔS της ηλεκτροχημικής αντιδράσεως.

Η μεταβολή της ενθαλπίας της αντιδράσεως μπορεί να βρεθεί από την Εξ. 5-17:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (9-83)$$

Με αντικατάσταση των ΔG και ΔS από τις Εξ. 9-81 και 9-82, αντιστοίχως, προκύπτει

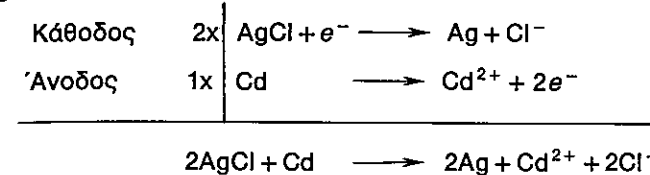
$$\Delta H = nF \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P - E \right] \quad (9-84)$$

Η μεγάλη ακρίβεια των ηλεκτρικών μετρήσεων καθιστά τον κατ' αυτόν τον τρόπο προσδιορισμό των θερμοδυναμικών μεγεθών ΔG , ΔS και ΔH πολύ ακριβέστερο από τους θερμιδομετρικούς προσδιορισμούς (σελ. 193) ή τον υπολογισμό τους από σταθερές χημικής ισορροπίας (σελ. 214).

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ. Για το ηλεκτροχημικό στοιχείο

Άνοδος (-) $\text{Cd} | \text{CdCl}_2 (\text{κορ. διάλυμα}) | \text{AgCl} (\text{s}) | \text{Ag} (+)$ Κάθοδος*

βρέθηκε ότι η τάση ισορροπίας σε 25°C είναι $E = 0,67533 \text{ V}$, ο δε συντελεστής μεταβολής της E με τη θερμοκρασία $-6,5 \cdot 10^{-4} \text{ V K}^{-1}$. Θα υπολογίσουμε τις τιμές των ΔG , ΔS και ΔH σε 25°C για την αντίδραση του στοιχείου:



Εφαρμογή της Εξ. 9-81 δίνει

$$\Delta G = -2 \cdot 96490 \cdot 0,67533 = -130,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Βάσει της Εξ. 9-82, παίρνουμε

$$\Delta S = 2 \cdot 96490 (-6,5 \cdot 10^{-4}) = -125,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T\Delta S = 298,2 (-125,4) = -37,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Τέλος, βάσει της σχέσεως 9-83, βρίσκουμε

$$\Delta H = -130,3 - 37,4 = -167,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Η ΔH θα μπορούσε να υπολογισθεί και απ' ευθείας από τις E και $(\partial E / \partial T)_P$ με την Εξ. 9-84.

Γενικώς η σύγκριση των τιμών της ΔH , κατ' αυτόν τον τρόπο υπολογιζόμενων, με τις θερμιδομετρικώς προσδιοριζόμενες δείχνει ότι η Εξ. 9-84 επαληθεύεται πολύ ικανοποιητικά. Π.χ. για την αντίδραση του παρόντος παραδείγματος ο θερμιδομετρικός προσδιορισμός δίνει $\Delta H = -165,4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Ενεργειακές μεταβολές στα ηλεκτροχημικά στοιχεία. Από τις τιμές των ΔG , $T\Delta S$ και ΔH του ανωτέρω παραδείγματος παίρνουμε αφορμή για την εξαγωγή ωρισμένων συμπερασμάτων, που αφορούν στις ενεργειακές μεταβολές των ηλεκτροχημικών στοιχείων. Βρήκαμε ότι

$$\Delta G = -130,3 \quad , \quad T\Delta S = -37,4 \quad \text{και} \quad \Delta H = -167,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Υπό ποια μορφή και πού εμφανίζονται τα ποσά αυτά της ενέργειας;

Το ποσό $\Delta G = -130,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ είναι το μέγιστο ποσό της ηλεκτρικής ενέργειας, το οποίο αποδίδεται από το στοιχείο στο εξωτερικό κύκλωμα. Οι συνθήκες, υπό τις οποίες αυτό επιτυγχάνεται είναι:

* Το ηλεκτρόδιο $\text{Ag} | \text{AgCl} (\text{s}) | \text{Cl}^- (\text{κορ.})$ είναι ανάλογο προς το ηλεκτρόδιο καλομέλανος.

(1) Σταθερή θερμοκρασία και πίεση.

(2) Επιτέλεση της αντιδράσεως αντιστρεπτός.

Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί κατά μεγάλη προσέγγιση, όταν πολύ μικρό ρεύμα διέρχεται από το κύκλωμα και συνεπώς η τάση λειτουργίας του στοιχείου ελάχιστα μόνο απέχει από την τάση ισορροπίας.

Βεβαίως η αποδιδόμενη ηλεκτρική ενέργεια μπορεί να ληφθεί υπό διάφορες μορφές, π.χ. ως μηχανικό έργο (συνδέοντας το στοιχείο με ηλεκτρικό κινητήρα) ή ως θερμότητα (συνδέοντάς το με μεγάλη εξωτερική αντίσταση).

Ας υποθέσουμε ότι αποφασίζουμε να λάβουμε την ηλεκτρική ενέργεια ως θερμότητα. Είδαμε όμως (σελ. 107) ότι η εκλυόμενη θερμότητα υπό σταθερή πίεση ισούται προς ΔH , η οποία εδώ είναι $-167,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, δηλ. μεγαλύτερη της αποδιδόμενης στο εξωτερικό κύκλωμα θερμότητας και μάλιστα κατά $-167,7 - (-130,3) = -37,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Η διαφορά αυτή είναι προφανώς η ενέργεια $T\Delta S$, η οποία λαμβάνεται μεν ως θερμότητα, αλλά όχι στο εξωτερικό κύκλωμα.

Το ποσό της ενέργειας $T\Delta S$ αποδίδεται ως θερμότητα στις μεταξύ των φάσεων διαχωριστικές επιφάνειες του στοιχείου (φαινόμενο PELTIER) και αν αυτό δεν βρίσκεται σε θερμοστάτη, ώστε να απάγεται η παραγόμενη θερμότητα, αυτή συσσωρεύεται μέσα στο στοιχείο και η θερμοκρασία του αυξάνει. Σε αντίθεση προς την ΔG , η ενέργεια $T\Delta S$ δεν μπορεί να ληφθεί υπό άλλη μορφή, π.χ. ως μηχανικό έργο. Γι' αυτό ελέγεται παλαιότερα «δεσμευμένη ενέργεια» της αντιδράσεως, για να διακρίνεται από την ελεύθερη ενέργεια ΔG , η οποία μπορεί να ληφθεί και ως ωφέλιμο έργο.

Όλα τα ανωτέρω συμβαίνουν όταν ο θερμικός συντελεστής της E είναι αρνητικός, δηλ. $(\partial E/\partial T)_P < 0$, όπως στο παράδειγμά μας. Σύμφωνα με την Εξ. 9-82, είναι τότε $\Delta S < 0$, $T\Delta S < 0$ και επειδή $\Delta H - \Delta G = T\Delta S$ (πρβλ. Εξ. 9-83), έχουμε

$$\Delta H - \Delta G < 0, \quad \Delta H < \Delta G \quad \text{ή} \quad -\Delta H > -\Delta G$$

Δηλ. η εκλυόμενη θερμότητα ($-\Delta H$) είναι μεγαλύτερη από την ελάττωση της ελεύθερης ενέργειας ($-\Delta G$).

Μπορεί όμως να συμβεί και το αντίθετο, όταν $(\partial E/\partial T)_P > 0$, οπότε η E του στοιχείου αυξάνει αυξανόμενης της θερμοκρασίας. Στην περίπτωση αυτή είναι $\Delta S > 0$, $T\Delta S > 0$, οπότε προκύπτει ότι

$$\Delta H - \Delta G > 0, \quad \Delta H > \Delta G \quad \text{ή} \quad -\Delta H < -\Delta G$$

Η ελάττωση της ελεύθερης ενέργειας ($-\Delta G$) και συνεπώς το μέγιστο ποσό της ηλεκτρικής ενέργειας, είναι τώρα μεγαλύτερο της εκλυόμενης θερμότητας ($-\Delta H$). Η διαφορά $-\Delta G - (-\Delta H) = \Delta H - \Delta G = T\Delta S$ απορροφάται ως θερμότητα από τον θερμοστάτη ή, απουσία του, από το στοιχείο, το οποίο έτσι ψύχεται.

11. Εξάρτηση των δυναμικών οξειδοαναγωγής από την ενεργότητα των ουσιών

Όπως αναφέρθηκε (σελ. 507), δυναμικά οξειδοαναγωγής αναπτύσσονται όταν αδρανές μέταλλο (π.χ. Pt) εμβαπτίζεται σε διάλυμα, που περιέχει μία ουσία σε δύο διαφορετικές βαθμίδες οξειδώσεώς της, $A_{\text{οξειδ.}}^{(z+\eta)+}$ και $A_{\text{ανηγμ.}}^{z+}$ (π.χ. Fe^{3+} και Fe^{2+}). Τα δυναμικά αυτά οφείλονται στην ανταλλαγή ηλεκτρονίων, αλλά όχι και μεταλλοϊόντων, μεταξύ μετάλλου και διαλύματος.

Η Εξίσωση του NERNST. Γενικώς τα δυναμικά ισορροπίας των ηλεκτροδίων, συνεπώς και των ηλεκτροχημικών στοιχείων, δεν εξαρτώνται μόνο από τη θερμοκρασία, όπως είδαμε στην προηγούμενη παράγραφο, αλλά και από τη συγκέντρωση ή ορθότερα από την ενεργότητα των ουσιών, οι οποίες λαμβάνουν μέρος στην ηλεκτροχημική αντίδραση. Για τα ηλεκτρόδια οξειδοαναγωγής, το δυναμικό ισορροπίας εξαρτάται από τις ενεργότητες $a_{\text{οξειδ.}}$ και $a_{\text{ανηγμ.}}$ της οξειδωμένης και ανηγμένης μορφής $A_{\text{οξειδ.}}^{(z+\eta)+}$ και $A_{\text{ανηγμ.}}^{z+}$, αντιστοίχως.

Ας θεωρήσουμε και πάλι την αντίδραση 9-74, επί της οποίας εργαζόμενοι, βρήκαμε την Εξ. 9-75:

$$\mu_{\text{ανηγμ.}} - (\mu_{\text{οξειδ.}} + n\mu_{e^-}) = -nF\Delta\phi \quad (9-75)$$

Προφανώς η εξίσωση δίνει τη σχέση μεταξύ χημικών δυναμικών και δυναμικού ισορροπίας. Για να βρούμε τη σχέση μεταξύ ενεργοτήτων και δυναμικού ισορροπίας, δεν έχουμε παρά να αντικαταστήσουμε στην Εξ. 9-75 την Εξ. 5-122, η οποία δίνει το χημικό δυναμικό ως συνάρτηση της ενεργότητας:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i \quad (9-85)$$

$$(\mu_{\text{ανηγμ.}}^\ominus + RT \ln a_{\text{ανηγμ.}}) - [(\mu_{\text{οξειδ.}}^\ominus + RT \ln a_{\text{οξειδ.}}) + n(\mu_{e^-}^\ominus + RT \ln a_{e^-})] = -nF\Delta\phi$$

Με συλλογή των όρων μ^\ominus και σύμπτυξη των όρων $RT \ln a$ έχουμε

$$[\mu_{\text{ανηγμ.}}^\ominus - (\mu_{\text{οξειδ.}}^\ominus + n\mu_{e^-}^\ominus)] - RT \ln \frac{a_{\text{οξειδ.}} \cdot a_{e^-}^n}{a_{\text{ανηγμ.}}} = -nF\Delta\phi$$

Κατ' αναλογία προς την Εξ. 9-75, μπορούμε να θέσουμε την εντός αγκυλών παράσταση ίση προς $-nF\Delta\phi^\ominus$. Περαιτέρω, τα ηλεκτρόνια στο μέταλλο θεωρούνται ότι βρίσκονται στην πρότυπη κατάστασή τους οπότε $a_{e^-} = 1$. Η ανωτέρω λοιπόν σχέση γίνεται

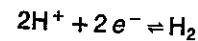
$$-nF\Delta\phi^\ominus - RT \ln \frac{a_{\text{οξειδ.}}}{a_{\text{ανηγμ.}}} = -nF\Delta\phi$$

ή

$$\Delta\phi = \Delta\phi^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{οξειδ.}}}{a_{\text{ανηγμ.}}} \quad (9-86)$$

Η Εξ. 9-86 αποτελεί μία από τις σπουδαιότερες σχέσεις της Ηλεκτροχημείας, λέγεται δε **Εξίσωση του NERNST**. Βεβαίως υπό τη μορφή αυτή η εξίσωση δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί, επειδή το απόλυτο δυναμικό $\Delta\phi$ του ηλεκτροδίου δεν μπορεί να προσδιορισθεί πειραματικώς. Απαιτείται τροποποίηση της εξίσωσης, ούτως ώστε αυτή να περιέχει σχετικά δυναμικά ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς (καν. ηλεκτρόδιο υδρογόνου) ή γενικώς τάσεις ηλεκτροχημικών στοιχείων, οι οποίες μπορούν να μετρηθούν πειραματικώς.

Για το ηλεκτρόδιο υδρογόνου ή ηλεκτροχημική αντίδραση είναι



και η Εξ. 9-86 δίνει

$$\Delta\phi = \Delta\phi^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{a_{H_2}}$$

Για το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου είναι $a_{H^+} = 1$ και $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$. Αν υποθεθεί ότι το αέριο υδρογόνο συμπεριφέρεται ιδανικώς, η πίεση της 1 atm αντιστοιχεί στην πρότυπη κατάστασή του, οπότε $a_{H_2} = 1$. Επομένως, η ανωτέρω εξίσωση γίνεται

$$\Delta\phi_{\text{αναφ.}} = \Delta\phi_{\text{αναφ.}}^\ominus$$

Ακόμη, μεταβαλλομένου του δυναμικού του υπό εξέταση ηλεκτροδίου, λόγω μεταβολής των $a_{\text{οξειδ.}}$ και $a_{\text{ανηγμ.}}$, το δυναμικό $\Delta\phi_{\text{αναφ.}}$ παραμένει σταθερό, αφού το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι μη πολώσιμο (βλ. σελ. 500). Η συνεισφορά λοιπόν του ηλεκτροδίου αυτού στην ολική τάση του στοιχείου είναι σταθερή.

Αφαιρώντας από αμφότερα τα μέλη της εξ. 9-86 τη σταθερή ποσότητα $\Delta\phi_{\text{αναφ.}}^\ominus$ παίρνουμε

$$\Delta\phi - \Delta\phi_{\text{αναφ.}}^\ominus = \Delta\phi^\ominus - \Delta\phi_{\text{αναφ.}}^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{οξειδ.}}}{a_{\text{ανηγμ.}}}$$

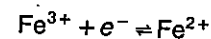
ή

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{οξειδ.}}}{a_{\text{ανηγμ.}}} \quad (9-87)$$

Η Εξίσωση του NERNST υπό τη μορφή αυτή περιέχει το σχετικό δυναμικό του ηλεκτροδίου, δηλ. την τάση E του στοιχείου, του οποίου το άλλο ηλεκτρόδιο είναι το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου.

Η σταθερά E^\ominus έχει τιμή χαρακτηριστική για κάθε ηλεκτρόδιο και λέγεται **κανονικό ή πρότυπο δυναμικό** του ηλεκτροδίου. Αυτό παριστά το δυναμικό ισορροπίας, όταν $a_{\text{οξειδ.}} = a_{\text{ανηγμ.}}$.

Ως παράδειγμα, γράφουμε την Εξίσωση του NERNST για το οξειδοαναγωγικό σύστημα



$$E = E^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

Όταν στην ηλεκτροχημική αντίδραση συμμετέχουν περισσότερες από μία οξειδωμένες (A_1, A_2, \dots) ή ανηγμένες (A_k, A_{k+1}, \dots) ουσίες, η Εξ. 9-74 γενικεύεται ως

$$v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots + n e^- \xrightleftharpoons[\text{ανοδ.}]{\text{καθοδ.}} v_k A_k + v_{k+1} A_{k+1} + \dots \quad (9-88)$$

Αντί της Εξ. 9-75, βρίσκουμε τότε την γενικότερη σχέση

$$\sum_i v_i \mu_i - \left(\sum_j v_j \mu_j + n \mu_{e^-} \right) = -nF\Delta\phi$$

$$i = k, k+1, \dots \text{ (ανηγμένες μορφές)}$$

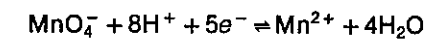
$$j = 1, 2, \dots \text{ (οξειδωμένες μορφές)}$$

Ακολουθώντας την αυτή ακριβώς πορεία, δηλ. αντικαθιστώντας την Εξ. 9-85 κλπ., καταλήγουμε στη γενικότερη Εξίσωση του NERNST:

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1^{v_1} \cdot a_2^{v_2} \cdot \dots}{a_k^{v_k} \cdot a_{k+1}^{v_{k+1}} \cdot \dots} \quad (9-89)$$

Όταν όλες οι ουσίες βρίσκονται στην πρότυπη κατάστασή τους, όπου $a = 1$, προκύπτει ότι $E = E^\ominus$.

Ως παράδειγμα, έστω η αντίδραση



$$E = E^\ominus + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{MnO_4^-} \cdot a_{H^+}^8}{a_{Mn^{2+}} \cdot a_{H_2O}^4}$$

Για αραιά διαλύματα είναι $a_{H_2O} \approx 1$.

Ο παράγοντας RT/F έχει διαστάσεις τάσεως, η δε τιμή του σε $25^\circ C$ είναι

$$\frac{RT}{F} = \frac{8,314 \cdot 298,2}{96490} = 0,0257 \text{ V}$$

Το RT/F βρίσκεται ως παράγοντας πριν από το φυσικό λογάριθμο της Εξ. 9-87 ή 9-89. Όταν έχουμε δεκαδικό λογάριθμο, ο παράγοντας αυτός γίνεται $0,0257 \cdot 2,303 = 0,0592 \text{ V}$. Επομένως, η Εξ. 9-89 για θερμοκρασία $25^\circ C$ γίνεται

$$E = E^\ominus + \frac{0,0592}{n} \log \frac{a_1^{v_1} \cdot a_2^{v_2} \cdot \dots}{a_k^{v_k} \cdot a_{k+1}^{v_{k+1}} \cdot \dots} \quad (9-89')$$

Η σημασία του κανονικού δυναμικού. Στον Πίνακα 9-1 δίνονται τα κανονικά δυναμικά ωρισμένων οξειδοαναγωγικών συστημάτων. Αυτά αναφέρονται στην καθοδική αντίδραση, είναι δηλ. δυναμικά αναγωγής (πρβλ. σελ. 512).

Από αριστερά προς τα δεξιά η πρώτη είναι καθοδική και η δεύτερη ανοδική αντίδραση. Η ολική E^\ominus του στοιχείου, σύμφωνα με την Εξ. 9-80, είναι

$$E_{\text{ολ.}}^\ominus = E_{\text{καθ.}}^\ominus - E_{\text{αν.}}^\ominus = 0,15 - 0,770 = -0,62 \text{ V}$$

Κατ' αρχήν η αρνητική τάση του στοιχείου δείχνει, όπως είδαμε (σελ. 511), ότι η αντίδραση δεν λαμβάνει χώρα αυθορμήτως από αριστερά προς τα δεξιά. Παρά ταύτα, ας υπολογίσουμε τη σταθερά ισορροπίας. Η Εξ. 9-93 δίνει

$$-0,62 = \frac{8,314 \cdot 298,2}{2 \cdot 96490} \ln K_a$$

και

$$K_a = 1,1 \cdot 10^{-21}$$

Η τόσο μικρή τιμή της K_a επιβεβαιώνει ότι ελάχιστη ποσότητα προϊόντων σχηματίζεται, δηλ. ο Sn^{4+} δεν μπορεί να οξειδώσει τον Fe^{2+} . Αντιθέτως, ο Fe^{3+} οξειδώνει τον Sn^{2+} . Αυτό άλλωστε γίνεται αμέσως εμφανές από τον Πίνακα 9-1. Από τις ανωτέρω εφαρμογές συμπεραίνουμε ότι το κανονικό δυναμικό θέτει επί ποσοτικής βάσεως τα φαινόμενα της οξειδώσεως και της αναγωγής.

Το τυπικό δυναμικό. Τα δυναμικά οξειδοαναγωγής μελετούνται συνήθως παρουσία οξέων ή άλλων ηλεκτρολυτών και συνεπώς σε διαλύματα μεγάλης ιονικής ισχύος. Σε τέτοια διαλύματα, οι ενεργότητες των ιόντων διαφέρουν σημαντικά από τις συγκεντρώσεις τους. Αντικαθιστώντας τις ενεργότητες a με τα γινόμενα γc στην Εξ. 9-87, παίρνουμε

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{\text{οξειδ.}}}{\gamma_{\text{ανηγμ.}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{οξειδ.}}}{c_{\text{ανηγμ.}}} \quad (9-94)$$

Δυστυχώς δεν υπάρχει ικανοποιητική μέθοδος υπολογισμού των συντελεστών ενεργότητας των ιόντων σε διαλύματα μεγάλης ιονικής ισχύος. Ο οριακός Νόμος DEBYE-HÜCKEL (Εξ. 9-34) ισχύει για διαλύματα μικρής ιονικής ισχύος. Γι' αυτό, αντί του κανονικού δυναμικού, χρησιμοποιείται συχνά το άθροισμα των δύο πρώτων όρων του δεξιού μέλους της Εξ. 9-94, το οποίο αναφέρεται ως τυπικό (formal) δυναμικό:

$$E = E_{\text{τυπικό}}^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{οξειδ.}}}{c_{\text{ανηγμ.}}} \quad (9-95)$$

Το τυπικό δυναμικό δεν είναι αληθής σταθερά, η τιμή του όμως παραμένει πρακτικώς σταθερή σε διαλύματα δοθείσας ιονικής ισχύος.

Προσδιορισμός του pH των διαλυμάτων. Όταν είναι γνωστό το κανονικό δυναμικό, η Εξίσωση NERNST μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε για τον υπολογισμό του δυναμικού ισορροπίας από τις συγκεντρώσεις (ορθότερα ενεργότητες) των ουσιών, είτε για τον προσδιορισμό ενεργοτήτων από το μετρούμενο δυναμικό. Κλασικό παράδειγμα της τελευταίας περιπτώσεως είναι ο προσδιορισμός της ενεργό-

τητας των ιόντων υδρογόνου, συνεπώς και του pH, με μέτρηση του δυναμικού ισορροπίας. Τρία κυρίως ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό. Το ηλεκτρόδιο υδρογόνου, το ηλεκτρόδιο κινυδρόνης και το ηλεκτρόδιο υάλου. Τα δύο πρώτα ανήκουν στα ηλεκτρόδια οξειδοαναγωγής και εξετάζονται εδώ. Το τρίτο ανήκει στα δυναμικά μεμβράνης και περιγράφεται αργότερα.

Το ηλεκτρόδιο υδρογόνου έχει περιγραφεί στη σελ. 499 (Σχ. 9-12). Αυτό διαφέρει από τα άλλα ηλεκτρόδια οξειδοαναγωγής κατά το ότι το αέριο υδρογόνο υπό ατομική μορφή «διαλύεται» στο μέταλλο του ηλεκτροδίου και έτσι μπορεί να θεωρηθεί ότι ο ηλεκτρολύτης βρίσκεται σε επαφή με «κράμα» μετάλλου-υδρογόνου. Εξ αιτίας αυτού, το ηλεκτρόδιο υδρογόνου κατατάσσονταν παλαιότερα στα ηλεκτρόδια μεταλλοιδόντων. Επειδή όμως το δυναμικό ισορροπίας του ηλεκτροδίου υδρογόνου αποκαθίσταται και με τη χρησιμοποίηση μετάλλων, στα οποία το υδρογόνο δεν διαλύεται καθόλου, δικαιολογείται η κατάταξή του στα ηλεκτρόδια οξειδοαναγωγής.

Όπως αναφέρθηκε, η ηλεκτροχημική αντίδραση είναι $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$, η δε Εξίσωση του NERNST παίρνει τη μορφή

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2}}$$

Αν θεωρηθεί ότι το αέριο υδρογόνο συμπεριφέρεται ιδανικώς, η ενεργότητα a_{H_2} ισούται προς τη μερική πίεση του H_2 (με πρότυπη κατάσταση $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$). Περαιτέρω, εξ ορισμού έχουμε $E^\ominus = 0$. Η ανωτέρω λοιπόν σχέση γίνεται

$$E = 0 + \frac{2,303 RT}{2F} (2 \log a_{\text{H}^+} - \log P_{\text{H}_2})$$

Αν θυμηθούμε ότι $-\log a_{\text{H}^+} = \text{pH}$ (πρβλ. σελ. 240), παίρνουμε

$$E = - \frac{2,303 RT}{F} \left(\frac{1}{2} \log P_{\text{H}_2} + \text{pH} \right) \quad (9-96)$$

Η σχέση αυτή δίνει την εξάρτηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου υδρογόνου από τη μερική πίεση του αερίου H_2 και του pH του διαλύματος.

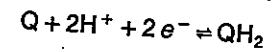
Για $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ η Εξ. 9-96 παίρνει την απλούστατη μορφή

$$E = - \frac{2,303 RT}{F} \cdot \text{pH} \quad (9-97)$$

και έτσι υπό τις συνθήκες αυτές η μέτρηση του δυναμικού E μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του pH του διαλύματος.

Το ηλεκτρόδιο κινυδρόνης ανήκει στα οργανικά οξειδοαναγωγικά συστήματα, των οποίων η οξειδωμένη και η ανηγμένη μορφή είναι οργανικές ενώσεις

διαφέρουσες κατά δύο άτομα υδρογόνου. Τέτοιες ενώσεις είναι π.χ. η κινόνη Q και η υδροκινόνη QH₂, δίνοντας το οξειδοαναγωγικό σύστημα



Σύρμα λευκοχρύσου εμβαπτισμένο σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα, που περιέχει κινόνη και υδροκινόνη, αποτελεί συνεπώς ηλεκτρόδιο οξειδοαναγωγής (ηλεκτρόδιο κινόνης-υδροκινόνης).

Η Εξίσωση του NERNST για το σύστημα αυτό είναι

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q a_{H^+}^2}{a_{QH_2}} = E^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_Q}{c_{QH_2}} + \frac{2,303 RT}{F} \log a_{H^+} \quad (9-98)$$

Η κινόνη Q και η υδροκινόνη QH₂ μπορούν να προστεθούν μέσα στον ηλεκτρολύτη, όχι χωριστά, αλλά μαζί ως κινυδρόνη, η οποία είναι μοριακή ένωση κινόνης και υδροκινόνης υπό αναλογία mol 1:1. Κατά τη διάλυση η κινυδρόνη διασπάται σχεδόν πλήρως σε κινόνη και υδροκινόνη και συνεπώς στο ηλεκτρόδιο κινυδρόνης είναι $c_Q/c_{QH_2} = 1$. Επομένως, ο πρώτος λογαριθμικός όρος της Εξ. 9-98 είναι μηδέν, οπότε

$$E = E^\ominus - \frac{2,303 RT}{F} \cdot pH \quad (9-99)$$

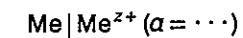
Το κανονικό δυναμικό E^\ominus είναι +0,6995 V (βλ. Πίνακα 9-1). Στηριζόμενοι στη σχέση 9-99, προσδιορίζουμε το pH ενός διαλύματος διαλύοντας σ' αυτό μικρή ποσότητα κινυδρόνης, εμβαπτιζοντας σύρμα λευκοχρύσου και μετρώντας το δυναμικό του μετάλλου ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (ή ως προς άλλο ηλεκτρόδιο αναφοράς, π.χ. καλομέλανος).

Η χρησιμοποίηση του ηλεκτροδίου κινυδρόνης για τον προσδιορισμό του pH προϋποθέτει ότι δεν υπάρχουν μέσα στο διάλυμα ισχυρότερες οξειδωτικές ή αναγωγικές ουσίες, επειδή τέτοιες ουσίες οξειδώνουν ή ανάγουν την κινυδρόνη, καθιστώντας τη σχέση $c_Q/c_{QH_2} \neq 1$. Διαλυμένο οξυγόνο δεν έχει σημαντική επίδραση για μικρές τιμές του pH. Για pH > 8 το ηλεκτρόδιο κινυδρόνης δεν μπορεί πλέον να χρησιμοποιηθεί, διότι όχι μόνο η κινυδρόνη οξειδώνεται από ίχνη διαλυμένου οξυγόνου, αλλά και διότι αρχίζει η διάσπαση της υδροκινόνης QH₂ σε QH⁻ + H⁺ και τελικώς σε Q²⁻ + 2H⁺.

12. Εξάρτηση των δυναμικών μεταλλοϊόντων από την ενεργότητα των ουσιών

Αναφέρθηκε (σελ. 508) ότι τα δυναμικά μεταλλοϊόντων οφείλονται στην ανταλλαγή, όχι ηλεκτρονίων, αλλά ιόντων μεταξύ μετάλλου και ηλεκτρολύτη. Υπάρχουν διάφορες κατηγορίες ηλεκτροδίων μεταλλοϊόντων. Θα εξετάσουμε την εξάρτηση του δυναμικού από την ενεργότητα για τις σπουδαιότερες απ' αυτές.

Ηλεκτρόδια πρώτου είδους. Η απλούστερη περίπτωση τέτοιου ηλεκτροδίου είναι μέταλλο εμβαπτισμένο σε διάλυμα, που περιέχει ιόντα του μετάλλου αυτού. Μεταλλικός Cu σε επαφή με διάλυμα CuSO₄ [Cu|Cu²⁺ ($a = \dots$)], μεταλλικός Zn σε διάλυμα ZnSO₄ [Zn|Zn²⁺ ($a = \dots$)] ή Ag σε διάλυμα AgNO₃ [Ag|Ag⁺ ($a = \dots$)] είναι χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων ηλεκτροδίων, τα οποία συμβολίζονται γενικώς



Η ηλεκτροχημική αντίδραση παριστάνεται με την Εξ. 9-77, από την οποία προέκυψε η σχέση (σελ. 510) $\mu_{Me} - (\mu_{Me^{z+}} + z\mu_{e^-}) = -zF(\phi_{Me} - \phi_{\text{Διαλ}}) = -zF\Delta\phi$. Με την αυτή ακριβώς διαδικασία, την οποία είδαμε στα δυναμικά οξειδοαναγωγής (σελ. 517-518), η ανωτέρω σχέση οδηγεί στην Εξίσωση του NERNST για τα δυναμικά μεταλλοϊόντων. Αυτό αφήνεται ως άσκηση για τον αναγνώστη. Το αποτέλεσμα είναι

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Me}} \quad (9-100)$$

Η Εξίσωση αυτή ταυτίζεται ουσιαστικώς με την Εξ. 9-87 και θα μπορούσε να γραφεί κατ' ευθείαν απ' αυτήν, δοθέντος ότι τα ιόντα Me^{z+} είναι οξειδωμένη και το μέταλλο Me η ανηγμένη ουσία της ηλεκτροχημικής αντιδράσεως.

Επειδή ως πρότυπη κατάσταση μιας στερεάς ουσίας παίρνουμε την καθαρή ουσία (πρβλ. σελ. 235), για το καθαρό μέταλλο είναι $a_{Me} = 1$, οπότε η Εξ. 9-100 γίνεται

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}} \quad (9-101)$$

E^\ominus είναι το κανονικό δυναμικό του ηλεκτροδίου Me|Me^{z+} (ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου). Αυτό ισούται προς το δυναμικό του Me, όταν βρίσκεται σε διάλυμα ιόντων Me^{z+} με ενεργότητα $a_{Me^{z+}} = 1$. Άλλα ιόντα, προστιθέμενα στο διάλυμα, επηρεάζουν το δυναμικό E του ηλεκτροδίου μόνο εμμέσως, μεταβάλλοντας το συντελεστή ενεργότητας, συνεπώς και την ενεργότητα των ιόντων Me^{z+}.

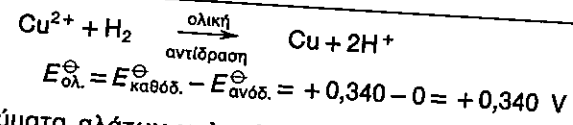
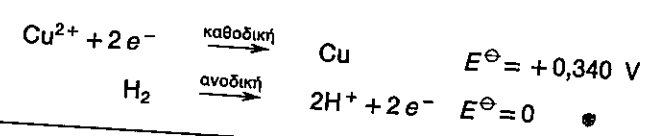
Το κανονικό δυναμικό E^\ominus είναι εδώ χαρακτηριστική σταθερά του μετάλλου και του σθένους z των ιόντων του. Ο Πίνακας 9-2 δίνει τις τιμές του E^\ominus ωρισμένων μετάλλων. Η σειρά αρχίζει από τα πλέον θετικά δυναμικά (αδρανή μέταλλα) και καταλήγει στα πλέον αρνητικά (δραστικά μέταλλα), δημιουργούμενης έτσι της γνωστής ηλεκτροχημικής σειράς των μετάλλων (πρβλ. συγγράμματα Ανόργανης Χημείας).

ΠΙΝΑΚΑΣ 9-2. Κανονικά δυναμικά (αναγωγής) ηλεκτροδίων μεταλλοϊόντων σε 25°C και για υδατικά διαλύματα

Ηλεκτρόδιο	E^\ominus/V	Ηλεκτρόδιο	E^\ominus/V
Au Au ³⁺	+1,68	Zn Zn ²⁺	-0,763
Hg Hg ²⁺	+0,851	Mn Mn ²⁺	-1,029
Ag Ag ⁺	+0,799	Al Al ³⁺	-1,66
Cu Cu ²⁺	+0,340	Mg Mg ²⁺	-2,375
Fe Fe ³⁺	-0,036	Na Na ⁺	-2,711
Pb Pb ²⁺	-0,1263	Ca Ca ²⁺	-2,76
Sn Sn ²⁺	-0,136	Sr Sr ²⁺	-2,89
Ni Ni ²⁺	-0,23	Ba Ba ²⁺	-2,90
Co Co ²⁺	-0,28	Rb Rb ⁺	-2,925
Cd Cd ²⁺	-0,403	K K ⁺	-2,925
Fe Fe ²⁺	-0,409	Li Li ⁺	-3,045

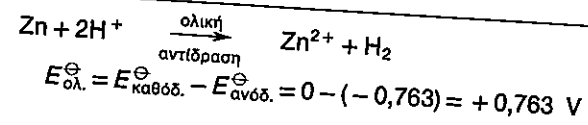
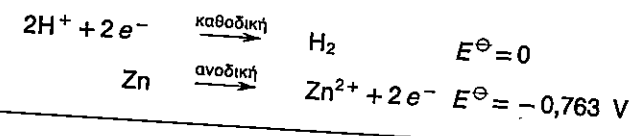
Επειδή ο Πίνακας δίνει το δυναμικό των ηλεκτροδίων, ως προς το ηλεκτρόδιο υδρογόνου, για την αντίδραση αναγωγής (καθοδική), θετικό E^\ominus σημαίνει ότι (για $a_{Me^{z+}} \approx 1$ και $a_{H^+} \approx 1$) η αυθόρμητη αντίδραση είναι η αναγωγή των ιόντων προς μέταλλο και η οξειδωση του H₂ προς H⁺.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ.



Συνεπώς, διαλύματα αλάτων χαλκού ανάγονται από H₂ προς μεταλλικό χαλκό. Αν το E^\ominus είναι αρνητικό, τα πράγματα αντιστρέφονται. Η αυθόρμητη αντίδραση οδηγεί στη διάλυση του μετάλλου υπό έκλυση H₂.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ.



Ο υπολογισμός αυτός, όπως και εκείνος του προηγούμενου παραδείγματος,

σπρίζεται στα κανονικά δυναμικά, δηλ. για $a_{Me^{z+}} \approx 1$ και $a_{H^+} \approx 1$ (pH=0), δηλ. ισχύει για ισχυρώς όξινα διαλύματα. Για λιγώτερο όξινα διαλύματα (pH>0), το δυναμικό του συστήματος H₂|H⁺ δεν είναι 0, αλλά αρνητικό, όπως δείχνει η Εξ. 9-99. Αν για τον υπολογισμό της E_{ολ.} χρησιμοποιηθεί, αντί του E_{καθ.οδ.}^ο = 0, η εξίσωση εκείνη, προκύπτει (υπό την προϋπόθεση ότι $a_{Me^{z+}} \approx 1$)

$$E_{\text{ολ.}} = -\frac{2,303 RT}{F} \text{pH} - E_{\text{αν.οδ.}}^\ominus = -0,0592 \text{ pH} - E_{\text{αν.οδ.}}^\ominus$$

Για να έχουμε E_{ολ.}>0, πρέπει 0,0592 pH < -E_{αν.οδ.}^ο (σε 25°C).
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ. Έστω ότι pH=3, το δε υπό εξέταση μέταλλο είναι ο κασσίτερος (E^ο = -0,136 V). Έχουμε

$$E_{\text{ολ.}} = -0,0592 \cdot 3 - (-0,136) = -0,042 \text{ V}$$

Επειδή E_{ολ.}<0, ο κασσίτερος δεν διαλύεται υπό τις προϋποθέσεις αυτές. Ως δεύτερο παράδειγμα, έστω το κάλιο (E^ο = -2,925 V) σε ουδέτερο διάλυμα (pH=7):

$$E_{\text{ολ.}} = -0,0592 \cdot 7 - (-2,925) = +2,511 \text{ V}$$

Το E^ο του καλίου είναι τόσο αρνητικό, ώστε η E_{ολ.} έχει μεγάλη θετική τιμή. Κατά συνέπεια το K διαλύεται αυθόρμητως ακόμη και σε ουδέτερα διαλύματα. Είναι γνωστό πόσο έντονα αντιδρά το μεταλλικό K με το καθαρό νερό.

Η τάση διάλυσης των αλκαλιμετάλλων και των μετάλλων των αλκαλικών γαιών είναι τόσο μεγάλη, ώστε ο προσδιορισμός των δυναμικών ηλεκτροχημικών στοιχείων, που περιέχουν τέτοια συστήματα, είναι προβληματικός. Εντούτοις, η Εξίσωση του NERNST 9-100 υποδεικνύει λύση στο πρόβλημα αυτό. Υποθέτοντας $a_{Me^{z+}} = 1$, παίρνουμε από την εξίσωση αυτή

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln a_{Me} \quad (9-102)$$

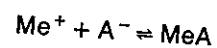
Όταν το μέταλλο είναι καθαρό, $a_{Me} = 1$, οπότε $E = E^\ominus$. Αλλά αν η ενεργότητα του μετάλλου ελαττωθεί, θα είναι $a_{Me} < 1$ και ο ln a_{Me} γίνεται αρνητικός. Το δεύτερο μέλος της 9-102 θα περιέχει τότε έναν αρνητικό όρο (το E^ο) και έναν θετικό όρο [το -(RT/zF) ln a_{Me}]. Το E λοιπόν εξάγεται λιγώτερο αρνητικό του E^ο και συνεπώς ελαττώνεται η δραστηριότητα του μετάλλου.

Η ελάττωση της ενεργότητας του μετάλλου μπορεί να επιτευχθεί με ανάμιξη του με άλλο μέταλλο (αδρανές). Στο σχηματιζόμενο κράμα η ενεργότητα του πριν πολύ δραστικού μετάλλου μπορεί να θεωρηθεί ίση προς το γραμμομοριακό κλάσμα του και να γίνει έτσι πολύ μικρότερη της μονάδας. Αν ως αδρανές μέταλλο χρησιμοποιηθεί ο υδράργυρος, προκύπτουν τα ηλεκτρόδια αμαλγάματος, π.χ. K(Hg)|K⁺.

Ηλεκτρόδια δεύτερου είδους. Στα ηλεκτρόδια πρώτου είδους η τιμή του E εξαρτάται από την ενεργότητα του ιόντος Me⁺ (το οποίο για απλούστευση υποθέ-

του με μονοσθενές), η δε εξάρτηση αυτή περιγράφεται από την Εξ. 9-101. Η ενεργότητα a_{Me^+} μπορεί να μεταβληθεί κατά βούληση, είτε με αραίωση του διαλύματος, είτε με την προσθήκη ενός ευδιάλυτου άλατος, που περιέχει το ιόν Me^+ (π.χ. $AgNO_3$ στο διάλυμα του ηλεκτροδίου $Ag|Ag^+$).

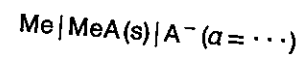
Μπορούμε όμως να επηρεάσουμε το δυναμικό του ηλεκτροδίου μέσω της ενεργότητας a_{Me^+} και με άλλο τρόπο: Προσθέτουμε στο διάλυμα άλλο ευδιάλυτο άλας, που δεν περιέχει μεν το ιόν Me^+ , περιέχει όμως ανιόν A^- , το οποίο σχηματίζει με το ιόν Me^+ δυσδιάλυτο άλας MeA (π.χ. KCl στο σύστημα $Ag|Ag^+$). Αν η επιφάνεια του μετάλλου του ηλεκτροδίου έχει προηγουμένως καλυφθεί με στερεό MeA , αποκαθίσταται η ισορροπία



η οποία διέπεται από το γινόμενο διαλυτότητας

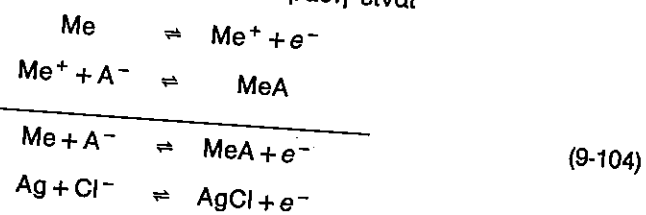
$$K_s = a_{Me^+} a_{A^-} \quad (9-103)$$

Επειδή το γινόμενο διαλυτότητας K_s του MeA έχει σταθερή τιμή για κάθε θερμοκρασία, η ενεργότητα a_{Me^+} ρυθμίζεται από την ενεργότητα του ανιόντος a_{A^-} . Επομένως, με αύξηση της τελευταίας ελαττώνεται η πρώτη και αντιστρόφως. Συνεπώς, σε ηλεκτρόδια του τύπου



το δυναμικό εξαρτάται από την ενεργότητα των ανιόντων A^- . Αυτά λέγονται **ηλεκτρόδια δευτέρου είδους**. Τυπικά παραδείγματα είναι το **ηλεκτρόδιο καλομέλανος**, το οποίο έχουμε ήδη περιγράψει (σελ. 498, Σχ. 9-11) και το **ηλεκτρόδιο χλωριούχου αργύρου**, $Ag|AgCl(s)|Cl^-(a = \dots)$. Το τελευταίο αποτελείται από σύρμα Ag , το οποίο έχει καλυφθεί (ηλεκτρολυτικά) με στρώμα $AgCl$. Ο ηλεκτρολύτης περιέχει ιόντα Cl^- (π.χ. KCl , HCl).

Αμφότερα τα ηλεκτρόδια αυτά χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια συγκρίσεως, αντί του κανονικού ηλεκτροδίου υδρογόνου, για την εύρεση του σχετικού δυναμικού άλλων ηλεκτροδίων. Η ηλεκτροχημική αντίδραση είναι



π.χ.

Η εξάρτηση του δυναμικού από την ενεργότητα των ανιόντων a_{A^-} βρίσκεται με αντικατάσταση της a_{Me^+} από την Εξ. 9-103 στην Εξ. 9-101:

$$E = E_{Me|Me^+}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln K_s - \frac{RT}{F} \ln a_{A^-}$$

θέτοντας

$$E_{Me|Me^+}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln K_s = E_{Me|MeA|A^-}^{\ominus} \quad (9-105)$$

παίρνουμε

$$E = E_{Me|MeA|A^-}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a_{A^-} \quad (9-106)$$

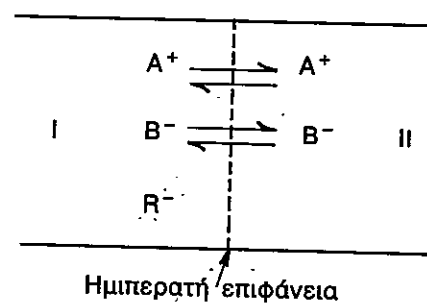
Η Εξ. 9-105 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του γινομένου διαλυτότητας του άλατος MeA . Για παράδειγμα, από τις τιμές $E_{Ag|AgCl|Cl^-}^{\ominus} = +0,2225$ V και $E_{Ag|Ag^+}^{\ominus} = +0,799$ V, υπολογίζουμε το γινόμενο διαλυτότητας του $AgCl$, $K_s = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ σε 25°C .

13. Εξάρτηση των δυναμικών DONNAN από την ενεργότητα των ουσιών

Όπως αναφέρθηκε (σελ. 508), τα δυναμικά DONNAN αναπτύσσονται όταν η διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων δεν είναι διαπερατή από όλα τα ιόντα. Η μη διαπερατότητα αυτή μπορεί να οφείλεται σε δύο ειδών αίτια: α) Στην ύπαρξη ημιπερατής μεμβράνης στη διαχωριστική επιφάνεια δύο διαφόρων ηλεκτρολυτών. Η μεμβράνη μπορεί να έχει τόσο λεπτούς πόρους, ώστε να παρεμποδίζει τη διέλευση ιόντων άνω ωρισμένου μεγέθους, π.χ. κολλοειδών ιόντων, τα οποία έτσι παραμένουν στη μία υγρή φάση. Τα υπόλοιπα ιόντα διέρχονται ελεύθερα από τη μεμβράνη, μέχρις ότου οι συγκεντρώσεις του ίδιου ιόντος στα δύο διαλύματα αποκτήσουν ωρισμένη σχέση. β) Σε αντίθεση με τη μηχανική αυτή παρεμπόδιση, η ημιπερατότητα της διαχωριστικής επιφάνειας μπορεί να οφείλεται σε χημικά αίτια. Ωρισμένα δηλ. ιόντα είναι συχνά τόσο ισχυρώς συγκρατημένα στη μία φάση, ώστε ουδέποτε την εγκαταλείπουν, για να διασχίσουν τη διαχωριστική επιφάνεια και να μεταβούν στην άλλη. Τέτοια ιόντα συναντώνται στους ιονανταλλάκτες ως ιονογόνες ομάδες (π.χ. καρβοξυλο-, σουλφο- ή αμινο-ομάδες) ομοιοπολικώς συγκρατούμενες στο μοριακό πλέγμα τους. Άλλα ιόντα (π.χ. H^+ , Na^+ , OH^-) συγκρατούνται χαλαρά και μπορούν να διέρχονται από τη διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ του ιονανταλλάκτη και ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος, μέχρι να αποκατασταθεί ισορροπία.

Ισορροπίες DONNAN. Έστω δύο φάσεις I και II, χωριζόμενες με ημιπερατή επιφάνεια (Σχ. 9-17). Αμφότερες οι φάσεις περιέχουν τον 1:1 ηλεκτρολύτη A^+B^- . Η φάση I περιέχει ακόμη τον ηλεκτρολύτη A^+R^- , του οποίου το ένα ιόν R^- δεν διέρχεται από τη διαχωριστική επιφάνεια (κολλοειδές ιόν, ιονογόνος ομάδα σε ιονανταλλάκτη).

Στην κατάσταση ισορροπίας τα διέρχόμενα ιόντα A^+ και B^- αποκτούν το αυτό ηλεκτροχημικό δυναμικό στις δύο φάσεις (πρβλ. σελ. 508):



Σχ. 9-17. Ισορροπία DONNAN

$$\bar{\mu}_{A^+}^{(I)} = \bar{\mu}_{A^+}^{(II)} \quad \text{και} \quad \bar{\mu}_{B^-}^{(I)} = \bar{\mu}_{B^-}^{(II)}$$

Αντικατάσταση των $\bar{\mu}$ από την Εξ. 9-72 δίνει

$$\mu_{A^+}^{(I)} + (+1)F\phi^{(I)} = \mu_{A^+}^{(II)} + (+1)F\phi^{(II)} \quad (9-107a)$$

$$\mu_{B^-}^{(I)} + (-1)F\phi^{(I)} = \mu_{B^-}^{(II)} + (-1)F\phi^{(II)} \quad (9-107b)$$

Προσθέτοντας τις δύο εξισώσεις, παίρνουμε

$$\mu_{A^+}^{(I)} + \mu_{B^-}^{(I)} = \mu_{A^+}^{(II)} + \mu_{B^-}^{(II)}$$

Περαιτέρω, αντικαθιστώντας τα μ από την Εξ. 9-85 και υποθέτοντας ότι για το αυτό ιόν τα πρότυπα δυναμικά μ^\ominus είναι ίσα στις δύο φάσεις, έχουμε

$$\begin{aligned} \mu_{A^+}^\ominus + RT \ln a_{A^+}^{(I)} + \mu_{B^-}^\ominus + RT \ln a_{B^-}^{(I)} \\ = \mu_{A^+}^\ominus + RT \ln a_{A^+}^{(II)} + \mu_{B^-}^\ominus + RT \ln a_{B^-}^{(II)} \end{aligned}$$

ή

$$RT \ln [a_{A^+}^{(I)} \cdot a_{B^-}^{(I)}] = RT \ln [a_{A^+}^{(II)} \cdot a_{B^-}^{(II)}]$$

οπότε προκύπτει η συνθήκη της **ισορροπίας DONNAN** για ηλεκτρολύτη με μονοσθενή ιόντα:

$$a_{A^+}^{(I)} \cdot a_{B^-}^{(I)} = a_{A^+}^{(II)} \cdot a_{B^-}^{(II)} \quad (9-108)$$

Με εισαγωγή συντελεστών ενεργότητας προκύπτει

$$\gamma_+^{(I)} \cdot \gamma_-^{(I)} [A^+]^{(I)} [B^-]^{(I)} = \gamma_+^{(II)} \cdot \gamma_-^{(II)} [A^+]^{(II)} [B^-]^{(II)}$$

Σύμφωνα με την Εξ. 9-20 το γινόμενο $\gamma_+ \gamma_-$ ισούται προς γ_{\pm}^2 και αν ο μέσος συντελεστής ενεργότητας γ_{\pm} είναι ο αυτός για τα δυο διαλύματα, έχουμε

$$[A^+]^{(I)} \cdot [B^-]^{(I)} = [A^+]^{(II)} \cdot [B^-]^{(II)} \quad (9-109)$$

Για την κατανόηση της σημασίας της Εξ. 9-108 ή 9-109, εξετάζουμε ένα σπουδαίο επακόλουθό τους. Ας πάρουμε την ακραία περίπτωση, κατά την οποία η φάση I περιείχε αρχικώς μόνο τον κolloειδή ηλεκτρολύτη A^+R^- (π.χ. Na^+R^-) υπό συγκέντρωση c_1 , η δε φάση II μόνο τον ηλεκτρολύτη A^+B^- (π.χ. Na^+Cl^-) υπό

συγκέντρωση c_2 . Η συνθήκη 9-109 δεν ικανοποιείται, επειδή η συγκέντρωση του ανιόντος B^- στη φάση I είναι μηδέν. Κατά συνέπεια, ωρισμένη ποσότητά του διέρχεται διά της ημιπερατής επιφάνειας, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση του ιδίου στη φάση I να γίνει x , η δε συγκέντρωση στη φάση II να ελαττωθεί κατά x (αν οι όγκοι των δύο φάσεων είναι ίσοι). Επειδή όμως κάθε φάση στο σύνολό της πρέπει να παραμένει ηλεκτρικώς ουδέτερη, η αυτή ποσότητα κατιόντων A^+ μετακινείται επίσης από τη φάση II στη φάση I, παρά το γεγονός ότι η I περιείχε αρχικώς A^+ , (ίσως δε και υπό μεγαλύτερη συγκέντρωση από εκείνη της II). Επομένως, οι αρχικές (α) και οι τελικές (β) συγκεντρώσεις των διαφόρων ιόντων είναι όπως δείχνονται κατωτέρω:

	Φάση I			Φάση II	
	A^+	R^-	B^-	A^+	B^-
(α)	c_1	c_1	0	c_2	c_2
(β)	$c_1 + x$	c_1	x	$c_2 - x$	$c_2 - x$

Εφαρμογή της Εξ. 9-109 στην κατάσταση ισορροπίας (β) δίνει

$$(c_1 + x)x = (c_2 - x)(c_2 - x)$$

οπότε προκύπτει

$$\frac{x}{c_2} = \frac{c_2}{c_1 + 2c_2} \quad (9-110)$$

Από τη σχέση αυτή συμπεραίνουμε ότι το κλάσμα x/c_2 του ηλεκτρολύτη A^+B^- (π.χ. Na^+Cl^-) στη φάση I είναι τόσο μικρότερο, όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση c_1 του μη διερχόμενου ιόντος R^- στη φάση I. Μόνο αν $c_1 \ll c_2$, η Εξ. 9-110 δίνει $x/c_2 = 1/2$, δηλ. ομοιόμορφη κατανομή του A^+B^- στις δύο φάσεις. Όταν όμως $c_1 \gg c_2$, η ανωτέρω εξίσωση δίνει $x/c_2 \approx c_2/c_1 \ll 1$. Δηλ. το κλάσμα x/c_2 , το οποίο μεταφέρεται από τη φάση II στην I είναι αμελητέο και πρακτικώς όλος ο ηλεκτρολύτης A^+B^- παραμένει έξω από τη φάση I, όπου βρίσκεται το ιόν R^- . Κατ' αυτόν τον τρόπο ρυθμίζονται οι συγκεντρώσεις των ηλεκτρολυτών μέσα στα βιολογικά κύτταρα, δοθέντος ότι αυτά περιβάλλονται από ημιπερατή μεμβράνη και περιέχουν πρωτεϊνικής φύσεως κolloειδή ιόντα R^- , τα οποία δεν διέρχονται από τη μεμβράνη.

Δυναμικά DONNAN. Από την Εξ. 9-107α παίρνουμε

$$F(\phi^{(I)} - \phi^{(II)}) = \mu_{A^+}^{(II)} - \mu_{A^+}^{(I)} \quad (9-111)$$

Επειδή σε κατάσταση ισορροπίας οι συγκεντρώσεις του κατιόντος A^+ είναι διαφορετικές στις δύο φάσεις, προκύπτει ότι $\mu_{A^+}^{(II)} \neq \mu_{A^+}^{(I)}$ και συνεπώς $\phi^{(I)} \neq \phi^{(II)}$. Υπάρχει λοιπόν διαφορά δυναμικού $\Delta\phi = \phi^{(I)} - \phi^{(II)}$ μεταξύ των φάσεων

I και II. Η σχέση της $\Delta\phi$ προς τις ενεργότητες $a_{A^+}^{(II)}$ και $a_{A^+}^{(I)}$ βρίσκεται με αντικατάσταση στην Εξ. 9-111 των μ_{A^+} από τα $\mu_{A^+}^\ominus + RT \ln a_{A^+}^{(II)}$:

$$F\Delta\phi = \mu_{A^+}^\ominus + RT \ln a_{A^+}^{(II)} - (\mu_{A^+}^\ominus + RT \ln a_{A^+}^{(I)})$$

ή

$$F\Delta\phi = RT \ln \frac{a_{A^+}^{(II)}}{a_{A^+}^{(I)}}$$

Απ' αυτήν, λαμβάνοντας υπ' όψη και την Εξ. 9-108, προκύπτει για τα δυναμικά DONNAN σχέση ανάλογη προς την Εξίσωση του NERNST:

$$\Delta\phi = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{A^+}^{(II)}}{a_{A^+}^{(I)}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{B^-}^{(II)}}{a_{B^-}^{(I)}} \quad (9-112)$$

Το ηλεκτρόδιο υάλου. Ωρισμένα είδη υάλου σε επαφή με διαλύματα οξέων συμπεριφέρονται ως ιονανταλλάκτες. Τα κατιόντα Na^+ λεπτού επιφανειακού στρώματος της υάλου ανταλλάσσονται ποσοτικώς με κατιόντα H^+ του διαλύματος. Στην υάλο υπάρχουν επίσης ανιόντα R^- στερεώς συγκρατούμενα και μη μεταβαίνοντα στο διάλυμα. Έχουμε λοιπόν ημιπερατή διαχωριστική επιφάνεια με αποτέλεσμα την ανάπτυξη δυναμικού DONNAN μεταξύ υάλου και διαλύματος.

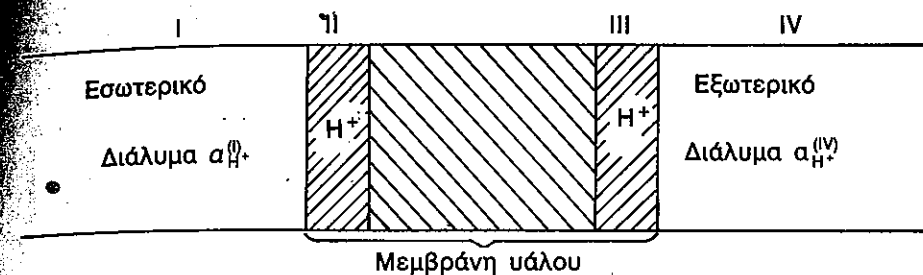
Ας υποθέσουμε ότι η υάλος υπό μορφή λεπτής μεμβράνης (πάχους 1-10 μm) έχει σχήμα μικρού σφαιρικού δοχείου και ότι το διάλυμα του οξέος βρίσκεται μέσα σ' αυτό. Η αναφερθείσα διαχωριστική επιφάνεια είναι τότε η εσωτερική επιφάνεια του δοχείου. Τι θα συμβεί, αν το δοχείο μαζί με το περιεχόμενο διάλυμα βυθισθεί μέσα σε άλλο διάλυμα οξέος; Η εξωτερική επιφάνεια του δοχείου αποτελεί τώρα δεύτερη διαχωριστική επιφάνεια υάλου - ηλεκτρολύτη με συνέπεια την ανάπτυξη δεύτερου δυναμικού DONNAN. Έχουμε έτσι δύο διαφορές δυναμικού: μία μεταξύ υάλου και εσωτερικού διαλύματος και μία μεταξύ υάλου και εξωτερικού διαλύματος. Αν η συγκέντρωση των ιόντων H^+ δεν είναι η ίδια στα δύο διαλύματα, η μία διαφορά δυναμικού διαφέρει από την άλλη. Το αλγεβρικό άθροισμά τους δίνει τη διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο διαλυμάτων, τα οποία βρίσκονται εκατέρωθεν της υάλινης μεμβράνης (Σχ. 9-18). Τέτοια **δυναμικά μεμβράνης** δεν αναπτύσσονται μόνο με τη βοήθεια υάλου, αλλά είναι γενικό χαρακτηριστικό των μεμβρανών από ιονανταλλάκτη (κατιονικό ή ανιονικό). Σ' αυτά στηρίζεται η κατασκευή ηλεκτρικών στοιχείων και συσσωρευτών μεμβράνης.

Εφαρμογή της Εξ. 9-112 για τα δυναμικά DONNAN μεταξύ των φάσεων I και II αφ' ενός (Σχ. 9-18) και μεταξύ των φάσεων III και IV αφ' ετέρου δίνει

$$\Delta\phi_{I/II} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}^{(II)}}{a_{H^+}^{(I)}} \quad \text{και} \quad \Delta\phi_{III/IV} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}^{(IV)}}{a_{H^+}^{(III)}}$$

Το δυναμικό μεμβράνης της υάλου είναι το άθροισμα

$$E_M = \Delta\phi_{I/II} + \Delta\phi_{III/IV} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}^{(II)} \cdot a_{H^+}^{(IV)}}{a_{H^+}^{(I)} \cdot a_{H^+}^{(III)}}$$



Σχ. 9-18. Μεταξύ των φάσεων I και IV αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού

Αν οι συγκεντρώσεις του H^+ στα δύο διαλύματα δεν είναι πολύ μεγάλες, μπορεί να τεθεί $a_{H^+}^{(II)} \approx a_{H^+}^{(III)}$, οπότε η ανωτέρω σχέση γίνεται

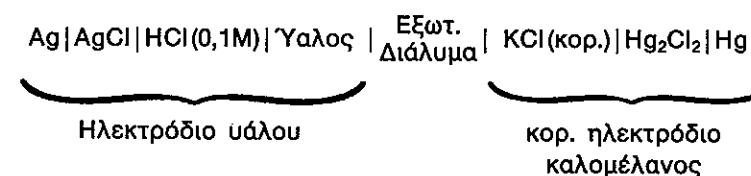
$$E_M = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}^{(IV)}}{a_{H^+}^{(I)}} = \frac{2,303 RT}{F} [\log a_{H^+}^{(IV)} - \log a_{H^+}^{(I)}] \quad (9-113)$$

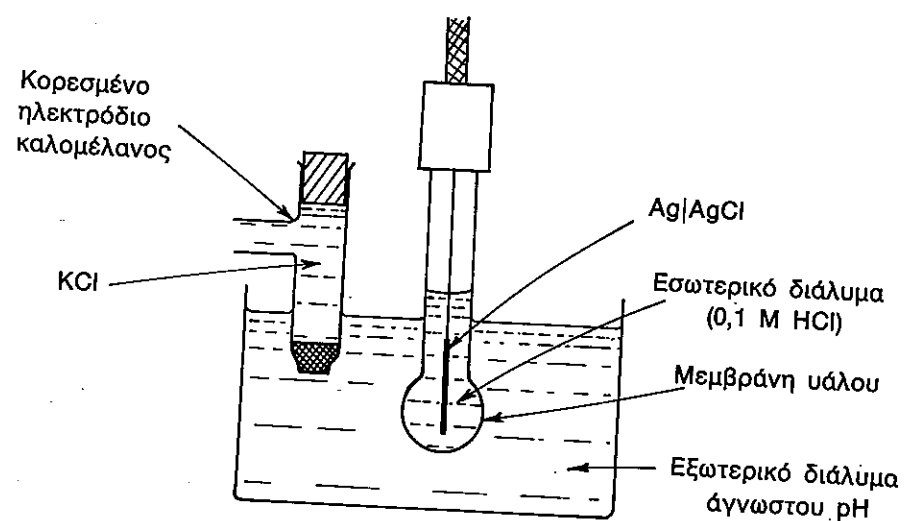
Περαιτέρω, επειδή $-\log a_{H^+}^{(IV)} = pH_{IV} = pH_{εξωτ.}$ και $-\log a_{H^+}^{(I)} = pH_I = pH_{εσωτ.}$, έχουμε

$$E_M = \frac{2,303 RT}{F} (pH_{εσωτ.} - pH_{εξωτ.}) \quad (9-114)$$

Επομένως, αν το $pH_{εσωτ.}$ του εσωτερικού διαλύματος είναι γνωστό, προσδιορίζεται το άγνωστο $pH_{εξωτ.}$ του εξωτερικού διαλύματος με μέτρηση του δυναμικού E_M . Ως εσωτερικό διάλυμα χρησιμοποιείται συνήθως 0,1 M HCl ή ρυθμιστικό διάλυμα CH_3COOH/CH_3COONa με $pH = 4,62$.

Πώς μετράται το E_M ; Προφανώς με εμβάπτιση μεταλλικών αγωγών στα δύο διαλύματα και σύνδεσή τους με όργανο μέτρησης του δυναμικού. Εντούτοις, οι κατ' αυτόν τον τρόπο δημιουργούμενες δύο νέες διαχωριστικές επιφάνειες πρέπει να είναι μη πολώσιμες, ούτως ώστε το δυναμικό τους να μη μεταβάλλεται όταν μεταβάλλεται το E_M . Γι' αυτό, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως «αγωγοί» συνδέσεως δύο μη πολώσιμα ηλεκτρόδια, π.χ. δύο ηλεκτρόδια καλομέλανος. Στην πράξη προτιμάται η χρήση ηλεκτροδίου χλωριούχου αργύρου για το εσωτερικό διάλυμα και κορεσμένου ηλεκτροδίου καλομέλανος για το εξωτερικό (Σχ. 9-19). Έχουμε λοιπόν συμβολικώς





Σχ. 9-19. Μέτρηση του pH με ηλεκτρόδιο υάλου

Το αποκαλούμενο **ηλεκτρόδιο υάλου** περιλαμβάνει το ηλεκτρόδιο Ag|AgCl, το εσωτερικό διάλυμα και τη μεμβράνη υάλου.

Τα δύο μη πολώσιμα ηλεκτρόδια (αναφοράς) συνεισφέρουν σταθερή τιμή στη μετρούμενη ολική τάση $E_{\text{μετρ.}}$ του όλου συστήματος. Η Εξ. 9-114 δίνει λοιπόν

$$E_{\text{μετρ.}} + \text{σταθ.} = \text{σταθ.} + \frac{2,303 RT}{F} \text{pH}_{\text{εσωτ.}} - \frac{2,303 RT}{F} \text{pH}_{\text{εξωτ.}}$$

$$E_{\text{μετρ.}} = \text{Σταθερά} - \frac{2,303 RT}{F} \text{pH}_{\text{εξωτ.}} \quad (9-115)$$

Η τιμή της «Σταθεράς» προσδιορίζεται με εξωτερικό διάλυμα γνωστού pH (ρυθμιστικό διάλυμα).

Το ηλεκτρόδιο υάλου χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον προσδιορισμό του pH των διαλυμάτων. Στην περιοχή pH 2-10 έχει ακρίβεια $\pm 0,05$ pH ή και καλύτερη. Τα συνήθη ηλεκτρόδια υάλου δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται σε διαλύματα με $\text{pH} > 11$. Για pH 9-14 υπάρχουν στο εμπόριο ηλεκτρόδια από ειδική ύαλο.

Το μεγάλο πλεονέκτημα του ηλεκτροδίου υάλου είναι ότι δεν επηρεάζεται από οξειδωτικές και αναγωγικές ουσίες, όπως συμβαίνει με το ηλεκτρόδιο υδρογόνου και το ηλεκτρόδιο κινυδρόνης (πρβλ. σελ. 523). Επίσης δεν επηρεάζεται από διαλυμένα αέρια, δηλητήρια (όπως αρσενικούχες, θειούχες ή κυανιούχες ενώσεις) και μεγαλομοριακές οργανικές ενώσεις.

Το κύριο μειονέκτημα του ηλεκτροδίου υάλου είναι η μεγάλη ηλεκτρική αντίστασή του (10-100 MΩ), λόγω της οποίας δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί με απλά ποτενσιόμετρα. Απαιτούνται ειδικά ηλεκτρόμετρα ή ηλεκτρονικά βολτόμετρα με μεγάλη αντίσταση εισόδου. Αυτά είναι συνήθως βαθμολογημένα σε μονάδες pH.

Άλλα ηλεκτρόδια μεμβράνης. Στην αυτή ακριβώς αρχή, όπως το ηλεκτρόδιο υάλου, σπηρ(ζεται η κατασκευή και άλλων ηλεκτροδίων μεμβράνης (από ειδικές υάλους, ζεολίθους, ιονταλλάκτες κ.ά.), των οποίων το δυναμικό εξαρτάται από τη συγκέντρωση του εσωτερικού και του εξωτερικού διαλύματος σε ιόντα Na^+ , K^+ , Ag^+ , Zn^{++} , Cu^{++} κ.ά. Και στην περίπτωση αυτή ισχύει ανάλογη εξίσωση προς την 9-113 και έτσι τα ηλεκτρόδια αυτά χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των ανωτέρω ιόντων.

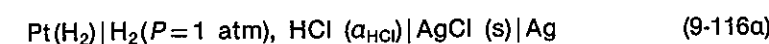
14. Είδη ηλεκτροχημικών (γαλβανικών) στοιχείων

Όταν ηλεκτρόδια (ημιστοιχεία) συνδυάζονται, μπορεί να προκύψουν τέσσερα είδη ηλεκτροχημικών στοιχείων:

Γαλβανικά στοιχεία	{	Χημικά	Χωρίς δυναμικό διαχύσεως Με δυναμικό διαχύσεως
		Συγκεντρώσεως	Χωρίς δυναμικό διαχύσεως Με δυναμικό διαχύσεως

Περιγράψουμε εν σύντομία τις κατηγορίες αυτές.

Χημικά γαλβανικά στοιχεία χωρίς δυναμικό διαχύσεως. Αυτά αποτελούνται από ένα μόνο ηλεκτρολύτη, το κατιόν του οποίου επηρεάζει το δυναμικό του ενός ηλεκτροδίου, το δε ανιόν καθορίζει το δυναμικό του άλλου ηλεκτροδίου. Τυπικά παραδείγματα είναι τα στοιχεία



Στο πρώτο στοιχείο το δυναμικό του ηλεκτροδίου υδρογόνου εξαρτάται από το κατιόν του ηλεκτρολύτη (H^+), σύμφωνα με την Εξ. 9-97:

$$E_{\text{ανδ.}} = - \frac{2,303 RT}{F} \text{pH} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

Το δυναμικό του ηλεκτροδίου χλωριούχου αργύρου εξαρτάται από το ανιόν του ηλεκτρολύτη (Cl^-), όπως δείχνει η Εξ. 9-106:

$$E_{\text{καθόδ.}} = E_{\text{Ag|AgCl|Cl}^-}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Η τάση του στοιχείου είναι

$$E_{\text{στοιχ.}} = E_{\text{καθόδ.}} - E_{\text{ανόδ.}} = E_{\text{Ag|AgCl|Cl}^-}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}) \quad (9-117)$$

Το δεύτερο στοιχείο είναι εντελώς ανάλογο του πρώτου, δεδομένου ότι το ηλεκτρόδιο κινυδρόνης συμπεριφέρεται αναλόγως προς το ηλεκτρόδιο υδρογόνου.

Στοιχεία της κατηγορίας αυτής χρησιμοποιούνται πολύ συχνά για τον προσδιορισμό κανονικών δυναμικών και συγχρόνως συντελεστών ενεργότητας του ηλεκτρολύτη. Περιγράφουμε τη μέθοδο με παράδειγμα το στοιχείο 9-116α, το δυναμικό του οποίου δίνεται από την Εξ. 9-117.

Η Εξ. 9-19 δίνει για την ενεργότητα του HCl $a_{\text{HCl}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$. Περαιτέρω, η Εξ. 9-21 εφαρμοζόμενη για το HCl παρέχει $a_{\text{HCl}} = c^2 \gamma_{\pm}^2$. Μπορούμε συνεπώς στην Εξ. 9-117 να αντικαταστήσουμε το γινόμενο $a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$ με το $c^2 \gamma_{\pm}^2$, όπου c η συγκέντρωση του HCl και γ_{\pm} ο μέσος συντελεστής ενεργότητάς του. Μετά την εκτέλεση απλών πράξεων, παίρνουμε

$$\left(E_{\text{στοιχ.}} + \frac{2RT}{F} \ln c \right) = E_{\text{Ag|AgCl|Cl}^-}^{\ominus} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} \quad (9-118)$$

Το αριστερό μέλος της σχέσεως αυτής περιέχει μόνο πειραματικώς μετρούμενα μεγέθη και συνεπώς μπορεί να υπολογισθεί με μέτρηση της $E_{\text{στοιχ.}}$ σε διάφορες συγκεντρώσεις c του HCl. Οι κάθε φορά λαμβανόμενες τιμές παριστάνονται γραφικώς έναντι της \sqrt{I} (I = ιονική ισχύς του διαλύματος, Εξ. 9-22), η οποία εδώ ισούται με \sqrt{c} . Η γραφική παράσταση προεκτείνεται μέχρι $\sqrt{c} = 0$, όπου η τεταγμένη δίνει την τιμή του $E_{\text{Ag|AgCl|Cl}^-}^{\ominus}$, επειδή για $c = 0$ είναι $\gamma_{\pm} = 1$ και ο τελευταίος όρος της Εξ. 9-118 γίνεται μηδέν. Ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιούμε ως τεταγμένη την \sqrt{I} και όχι την c είναι ότι, σύμφωνα με τον οριακό Νόμο DEBYE-HÜCKEL (Εξ. 9-36), ο λογάριθμος του γ_{\pm} είναι γραμμική συνάρτηση της \sqrt{I} . Κατά συνέπεια, για μικρές συγκεντρώσεις, η ανωτέρω γραφική παράσταση είναι ευθεία και έτσι προεκτείνεται εύκολα μέχρι την τιμή $\sqrt{I} = \sqrt{c} = 0$.

Έχοντας προσδιορίσει την τιμή του $E_{\text{Ag|AgCl|Cl}^-}^{\ominus}$, επιστρέφουμε στην Εξ. 9-118 και υπολογίζουμε την τιμή του $-(2RT/F) \ln \gamma_{\pm}$, συνεπώς και την τιμή του γ_{\pm} , για κάθε συγκέντρωση c .

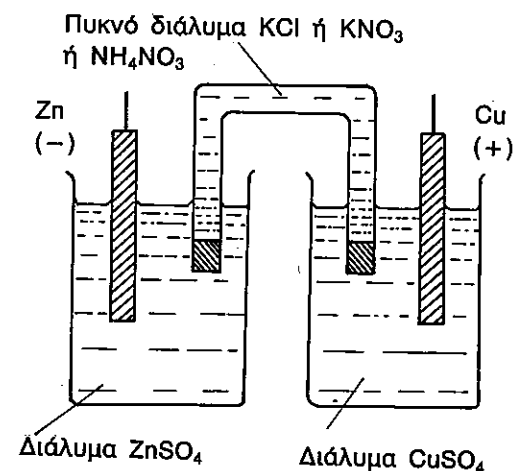
Χημικά γαλβανικά στοιχεία με δυναμικό διαχύσεως. Όταν τα δύο ηλεκτρόδια έχουν διαφορετικούς ηλεκτρολύτες, π.χ. $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 (\text{aq})$, $\text{Cu} | \text{CuSO}_4 (\text{aq})$, το στοιχείο περιλαμβάνει διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ των δύο διαλυμάτων, συνήθως υπό μορφή πορώδους διαφράγματος (πρβλ. Σχ. 9-4). Ως συνέπεια της νέας αυτής διαχωριστικής επιφάνειας, έχουμε επιπρόσθετη διαφορά δυναμικού στο σύστημα, η οποία λέγεται **δυναμικό διαχύσεως** E_D . Η ανάπτυξη του δυναμικού αυτού εξηγείται ως εξής. Στην μεταξύ των δύο διαλυμάτων διαχωριστική επιφάνεια λαμβά-

νει χώρα διάχυση των ιόντων από τη μία υγρή φάση στην άλλη, λόγω διαφορών συγκεντρώσεως. Εντούτοις η ταχύτητα διαχύσεως των κατιόντων ενός ηλεκτρολύτη είναι κατά κανόνα διαφορετική από εκείνη των ανιόντων, με αποτέλεσμα να προκαλείται διαχωρισμός φορτίων στη διαφασική περιοχή και εξαιτίας αυτού διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο πλευρών της περιοχής. Παρουσία τέτοιου δυναμικού διαχύσεως, η ολική τάση του στοιχείου δίνεται επακριβώς από τη σχέση

$$E_{\text{στοιχ.}} = E_{\text{καθόδ.}} - E_{\text{ανόδ.}} + E_D \quad (9-119)$$

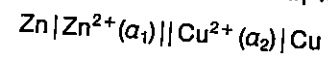
Το δυναμικό διαχύσεως εξαρτάται γενικώς από τη συγκέντρωση των διαλυμάτων και την ευκινησία των κατιόντων, u_+ , και των ανιόντων u_- , κάθε ηλεκτρολύτη (πρβλ. σελ. 474). Στην ειδική περίπτωση που η συγκέντρωση του ενός ηλεκτρολύτη είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη του άλλου και συγχρόνως η ευκινησία του κατιόντος και του ανιόντος του υπό μεγάλη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη είναι περίπου ίσες, το δυναμικό διαχύσεως γίνεται πρακτικώς αμελητέο. Τέτοια περίπτωση έχουμε στα στοιχεία, των οποίων το ένα ηλεκτρόδιο είναι το κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος, επειδή η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη (KCl) είναι πολύ μεγάλη (κορεσμένο διάλυμα) και $u_{\text{K}^+} \approx u_{\text{Cl}^-}$. Συνεπώς μηδαμινό δυναμικό διαχύσεως εμφανίζεται στο σύστημα του Σχ. 9-19. Άλλοι ηλεκτρολύτες με $u_+ \approx u_-$ είναι το KNO_3 και το NH_4NO_3 .

Όταν λοιπόν ο ένας ηλεκτρολύτης του ηλεκτροχημικού στοιχείου είναι πυκνό διάλυμα ενός από τα ανωτέρω άλατα, δεν υπάρχει πρόβλημα δυναμικού διαχύσεως. Πώς αντιμετωπίζεται όμως το πρόβλημα σε άλλες περιπτώσεις, π.χ. στο στοιχείο DANIELL (όπου οι ηλεκτρολύτες είναι ZnSO_4 και CuSO_4); Απλούστατα δεν φέρνουμε σε άμεση επαφή τα δύο ηλεκτρολυτικά διαλύματα, αλλά επιτυγχάνουμε την ηλεκτρική σύνδεσή τους μέσω πυκνού διαλύματος KCl, KNO_3 ή NH_4NO_3 , ό-

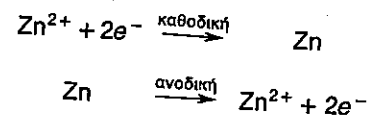


Σχ. 9-20. Γαλβανικό στοιχείο με ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο

πως δείχνει το Σχ. 9-20. Το «συνδετικό» αυτό διάλυμα λέγεται **ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος** ή **γέφυρα άλατος** (salt bridge). Κατά το συμβολισμό του στοιχείου ο ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος παριστάνεται με διπλή κάθετη γραμμή:



Γαλβανικά στοιχεία συγκεντρώσεως. Αναφέρθηκε συχνά μέχρι τώρα ότι δύο αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα μέσα σε οιοδήποτε στοιχείο: μία καθοδική και μία ανοδική. Στα χημικά γαλβανικά στοιχεία οι δύο αυτές αντιδράσεις δεν διαφέρουν μόνο κατά τη διεύθυνση, αλλά και κατά το ότι είναι χημικές, δηλ. από άποψη ουσιών, διαφορετικές και συνεπώς αθροιζόμενες δίνουν ένα συνολικό χημικό αποτέλεσμα μέσα στο στοιχείο. Στα γαλβανικά στοιχεία συγκεντρώσεως οι δύο αντιδράσεις είναι χημικές οι αυτές, π.χ. το στοιχείο αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}$. Η αυτή χημική αντίδραση επιτελείται στις δύο διαχωριστικές επιφάνειες του στοιχείου, αλλά η μία έχει κατεύθυνση καθοδική και η άλλη ανοδική:



Το συνολικό χημικό αποτέλεσμα είναι μηδέν. Αλλά πώς είναι δυνατόν να συμβεί αυτό;

Η απάντηση βρίσκεται στην Εξίσωση του NERNST, η οποία προβλέπει ότι τα δύο όμοια χημικά ηλεκτρόδια μπορούν να έχουν διαφορετικό δυναμικό, αν οι συγκεντρώσεις των ουσιών είναι διαφορετικές. Έτσι, αν στο ένα ηλεκτρόδιο οι ενεργότητες του Me και των ιόντων Me^{z+} είναι $a_{\text{Me}}^{(1)}$ και $a_{\text{Me}^{z+}}^{(1)}$, στο άλλο δε $a_{\text{Me}}^{(2)}$ και $a_{\text{Me}^{z+}}^{(2)}$, η Εξ. 9-100 δίνει

$$E^{(1)} = E^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}^{(1)}}{a_{\text{Me}}^{(1)}}$$

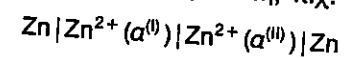
$$E^{(2)} = E^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}^{(2)}}{a_{\text{Me}}^{(2)}}$$

Αφαιρώντας τις δύο σχέσεις, παίρνουμε

$$E_{\text{στοιχ.}} = E^{(1)} - E^{(2)} = \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{a_{\text{Me}^{z+}}^{(1)}}{a_{\text{Me}^{z+}}^{(2)}} \cdot \frac{a_{\text{Me}}^{(2)}}{a_{\text{Me}}^{(1)}} \right] \quad (9-120)$$

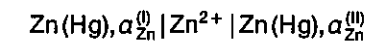
Κατ' αρχήν παρατηρούμε ότι το E^\ominus δεν εμφανίζεται στην τελική εξίσωση, η οποία δίνει το $E_{\text{στοιχ.}}$. Αυτό συμβαίνει με όλα τα στοιχεία συγκεντρώσεως. Περαιτέρω, η Εξ. 9-120 υποδεικνύει δύο δυνατότητες:

(1) $a_{\text{Me}}^{(1)} = a_{\text{Me}}^{(2)}$, αλλά $a_{\text{Me}^{z+}}^{(1)} \neq a_{\text{Me}^{z+}}^{(2)}$. Δηλαδή τα δύο ηλεκτρόδια διαφέρουν μόνο στη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη, π.χ.



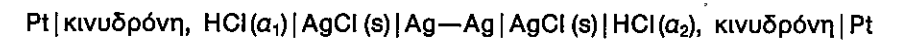
Εδώ εμφανίζεται δυναμικό διαχύσεως λόγω της επαφής δύο διαφορετικής συγκεντρώσεως διαλυμάτων. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί με χρήση ηλεκτρολυτικού συνδέσμου.

(2) $a_{\text{Me}^{z+}}^{(1)} = a_{\text{Me}^{z+}}^{(2)}$, αλλά $a_{\text{Me}}^{(1)} \neq a_{\text{Me}}^{(2)}$. Τη φορά αυτή τα ηλεκτρόδια έχουν διάλυμα της αυτής συγκεντρώσεως, αλλά διαφέρουν ως προς την ενεργότητα του μετάλλου, π.χ.



Δηλ. έχουμε δύο αμαγάλματα, διαφορετικής περιεκτικότητας σε Zn, βυθιζόμενα στο αυτό διάλυμα ZnSO_4 . Εδώ δυναμικό διαχύσεως δεν εμφανίζεται.

Τέλος σημειώνουμε ότι μπορούμε να λάβουμε ηλεκτροχημικά συστήματα συγκεντρώσεως χωρίς δυναμικό διαχύσεως, με συνδυασμό δύο ομοίων χημικών γαλβανικών στοιχείων χωρίς δυναμικό διαχύσεως, όπως το 9-116α ή 9-116β. Ο συνδυασμός συνίσταται απλώς στη σύνδεση των ομοίων πόλων των δύο στοιχείων, π.χ.



Η ολική τάση του στοιχείου οφείλεται στις διαφορετικές συγκεντρώσεις του HCl.

15. Ηλεκτροχημική κινητική

Πριν αρχίσουμε την τελευταία και σπουδαιότερη αυτή παράγραφο, πρέπει να υπενθυμίσουμε στον αναγνώστη την παράγραφο 9 (Ηλεκτροχημική ισορροπία) και να συστήσουμε στο σημείο αυτό να επαναλάβει τη μελέτη της παραγράφου εκείνης.

Εισαγωγή. Η ηλεκτροχημική κινητική ασχολείται με την ταχύτητα και το μηχανισμό των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, όπως ακριβώς η χημική κινητική εξετάζει την ταχύτητα και το μηχανισμό των συνήθων χημικών αντιδράσεων.

Όπως είδαμε στην παράγραφο 9, η ταχύτητα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων i μετράται με την πυκνότητα ρεύματος i (A m^{-2}), επειδή $i = Fr$ (Εξ. 9-60). Στην κατάσταση της ηλεκτροχημικής ισορροπίας κανένα ρεύμα δεν διέρχεται μακροσκοπικώς διά του ηλεκτροδίου ($i = i_+ + i_- = 0$), το δε δυναμικό του είναι $E_{\text{ισορ.}}$. Όλα τα δυναμικά, τα οποία εξετάσαμε μέχρι τώρα, ήταν ακριβώς δυναμικά ισορροπίας. Στην παρούσα παράγραφο εξετάζουμε την περίπτωση, που $i \neq 0$, δηλ. διά του ηλεκτροδίου διέρχεται ηλεκτρικό ρεύμα. Η διαχωριστική επιφάνεια μετάλλου|ηλεκτρολύτη απομακρύνεται από την κατάσταση ισορροπίας και το δυναμικό της E (δηλ. η διαφορά δυναμικού κατά πλάτος της διπλοστοιβάδας) αψίσταται από το $E_{\text{ισορ.}}$. Η διαφορά $\eta = E - E_{\text{ισορ.}}$ εκλήθη **υπέρταση** (Εξ. 9-65) και μάλιστα είδαμε (πρβλ. Σχ. 9-14) ότι $\eta > 0$, όταν $i > 0$ (ανοδική υπέρταση, ανοδική πυκνότητα ρεύματος) και $\eta < 0$, όταν $i < 0$ (καθοδική υπέρταση, καθοδική πυκνότητα ρεύματος).