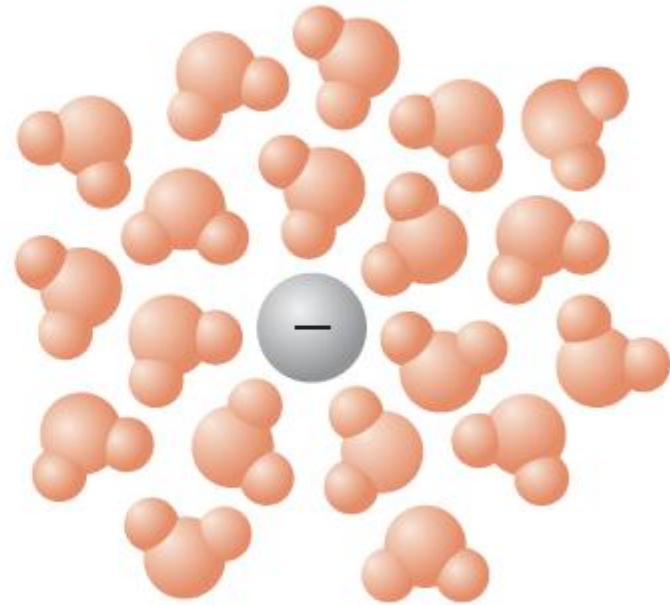
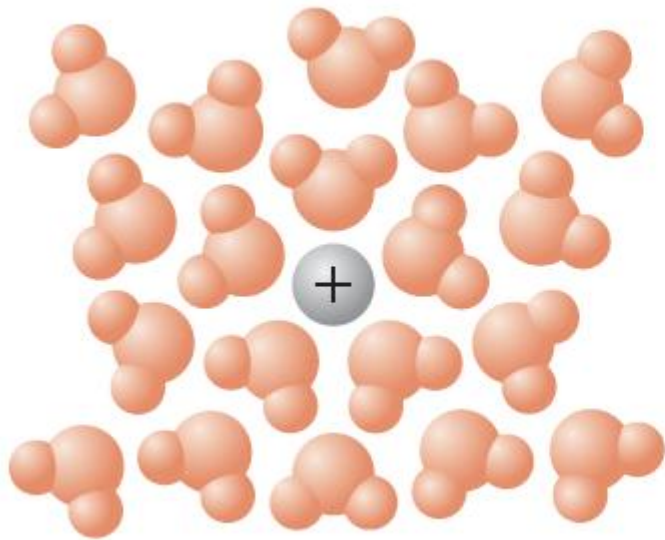


Διαλύματα Ηλεκτρολυτών

Γιατί το NaCl διαλύεται στο νερό και όχι στο βενζόλιο;

Το νερό είναι ένας καλός διαλύτης για ιοντικές ενώσεις επειδή είναι ένα πολικό μόριο και ως εκ τούτου μπορεί να σταθεροποιήσει τα ιόντα μέσω αλληλεπίδρασης ιόντος-διπόλου που έχει ως αποτέλεσμα την ενυδάτωση. Γενικά, τα μικρότερα ιόντα μπορούν να ενυδατωθούν αποτελεσματικότερα από τα μεγαλύτερα ιόντα. Ένα μικρό ιόν έχει πιο συμπυκνωμένο φορτίο, το οποίο οδηγεί σε μεγαλύτερη ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση με τα πολικά μόρια νερού.



Σχήμα Ενυδάτωση κατιόντων και ανιόντων. Γενικά, κάθε κατιόν και κάθε ανιόν έχει έναν συγκεκριμένο αριθμό μορίων νερού που σχετίζονται με αυτό στη σφαίρα ενυδάτωσης. Τα μόρια νερού στη σφαίρα ενυδάτωσης ενός ιόντος δεν παρουσιάζουν μεμονωμένη μεταφορική κίνηση. Κινούνται μαζί με το ιόν ως σύνολο.

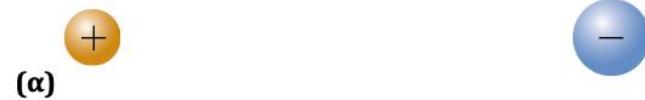
Η αλληλεπίδραση ιόντος-διπόλου μεταξύ των διαλυμένων ιόντων και των μορίων νερού μπορεί να επηρεάσει διάφορες ιδιότητες της κύριας μάζας του διαλύματος. Μικρά και / ή πολλαπλά φορτισμένα ιόντα όπως Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Er^{3+} , OH^- και F^- συχνά ονομάζονται και ως *ιόντα κατασκευής δομών*. Τα ισχυρά ηλεκτρικά πεδία που ασκούνται από αυτά τα ιόντα μπορούν να πολώσουν τα μόρια του νερού, παράγοντας επιπλέον τάξη πέρα από την πρώτη στιβάδα ενυδάτωσης. Αυτή η αλληλεπίδραση αυξάνει το ιξώδες του διαλύματος.

Από την άλλη πλευρά, μεγάλα μονοσθενή ιόντα όπως K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- και ClO_4^- είναι *ιόντα λύσεως δομών*. Λόγω των διάχυτων επιφανειακών φορτίων τους και επομένως των αδύναμων ηλεκτρικών πεδίων, αυτά τα ιόντα δεν μπορούν να πολώσουν τα μόρια του νερού πέρα από την πρώτη στιβάδα ενυδάτωσης. Κατά συνέπεια, τα ιξώδη των διαλυμάτων που περιέχουν αυτά τα ιόντα είναι συνήθως χαμηλότερα από αυτά του καθαρού νερού.

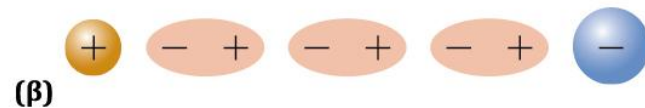
Πώς αλληλεπιδρούν τα ιόντα μεταξύ τους;
Σύμφωνα με τον νόμο του Coulomb, η δύναμη (F) μεταξύ Na^+ και Cl^- ιόντων στο κενό δίνεται από τη σχέση:

$$F = \frac{q_{\text{Na}^+} q_{\text{Cl}^-}}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

όπου ϵ_0 είναι διαπερατότητα του κενού



ΕΙΚΟΝΑ 7.6. (α) Διαχωρισμός ενός κατιόντος και ενός ανιόντος στο κενό. (β) Διαχωρισμός των ιδίων ιόντων σε νερό. Η σχεδίαση των πολικών μορίων του νερού ως απόλυτα ευθυγραμμισμένων είναι υπερβολική γιατί λόγω της θερμικής κίνησης, τα πολικά μόρια είναι μόνο μερικώς ευθυγραμμισμένα. Παρ' όλα αυτά, αυτή η διάταξη μειώνει το ηλεκτρικό πεδίο και επομένως την ελκτική δύναμη μεταξύ των ιόντων.



Αυτή η διάταξη μειώνει το δραστικό φορτίο στα θετικά και αρνητικά φορτισμένα κέντρα με ένα συντελεστή $1/\epsilon$, όπου ϵ είναι η διηλεκτρική σταθερά του μέσου

$$F = \frac{q_{\text{Na}^+}q_{\text{Cl}^-}}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2}$$

Η μεγάλη διηλεκτρική σταθερά του νερού (78.5 @ 25 C) είναι αυτό που μειώνει την ελκτική δύναμη μεταξύ των ιόντων Na^+ και Cl^- και τους επιτρέπει να διαχωρίζονται στο διάλυμα.

Γιατί λοιπόν το βενζόλιο δεν διαλύει το NaCl ;

Ένα μη πολικό μόριο, όπως το βενζόλιο δεν διαλύει αποτελεσματικά τα ιόντα Na^+ και Cl^- . Επιπλέον, η μικρή διηλεκτρική σταθερά του (4.6 @ 25 C) σημαίνει ότι τα κατιόντα και τα ανιόντα θα έχουν μικρή τάση να εισέλθουν στο διάλυμα ως ξεχωριστά ιόντα.

ΙΟΝΤΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑ

Για ένα ιδανικό διάλυμα NaCl, το χημικό δυναμικό, μ_{NaCl} , δίνεται από

$$\mu_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{Na}^+} + \mu_{\text{Cl}^-}$$

Επειδή τα κατιόντα και τα ανιόντα δεν μπορούν να μελετηθούν ξεχωριστά, τα και δεν μπορούν να μετρηθούν. Παρ'όλα αυτά, μπορούμε να εκφράσουμε τις χημικές ενεργότητες του κατιόντος και του ανιόντος ως

$$\mu_{\text{Na}^+} = \mu_{\text{Na}^+}^{\circ} + RT \ln m_{\text{Na}^+}$$

$$\mu_{\text{Cl}^-} = \mu_{\text{Cl}^-}^{\circ} + RT \ln m_{\text{Cl}^-}$$

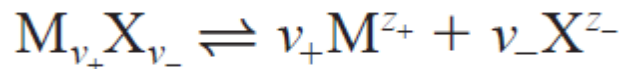
όπου $\mu_{\text{Na}^+}^{\circ}$ και $\mu_{\text{Cl}^-}^{\circ}$ είναι τα κανονικά χημικά δυναμικά των ιόντων. Η εξίσωση μπορεί πλέον να γραφτεί ως

$$\mu_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{NaCl}}^{\circ} + RT \ln m_{\text{Na}^+} m_{\text{Cl}^-}$$

όπου

$$\mu^\circ_{\text{NaCl}} = \mu^\circ_{\text{Na}^+} + \mu^\circ_{\text{Cl}^-}$$

Γενικά, ένα άλας με τον τύπο $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ διίσταται ως εξής:



όπου ν_+ και ν_- είναι οι αριθμοί των κατιόντων και των ανιόντων ανά μονάδα και τα z_+ και z_- είναι οι αριθμοί των φορτίων του κατιόντος και του ανιόντος, αντίστοιχα. Για το NaCl, $\nu_+ = \nu_- = 1$, $z_+ = +1$, $z_- = -1$. Για το CaCl₂, $\nu_+ = 1$, $\nu_- = 2$, $z_+ = +2$, και $z_- = -1$.

Το χημικό δυναμικό δίνεται από

$$\mu = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$$

όπου

$$\mu_+ = \mu_+^\circ + RT \ln m_+$$

$$\mu_- = \mu_-^\circ + RT \ln m_-$$

Οι γραμμομοριακότητες του κατιόντος και του ανιόντος σχετίζονται με τη γραμμομοριακότητα του άλατος που αρχικά διαλύθηκε στο διάλυμα, m , ως εξής:

$$m_+ = \nu_+ m \quad m_- = \nu_- m$$

$$\mu = (\nu_+ \mu_+^\circ + \nu_- \mu_-^\circ) + RT \ln m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-}$$

Ορίζουμε ως *μέση ιοντική γραμμομοριακότητα* (m_{\pm}) το γεωμετρικό μέσο (των μεμονωμένων ιοντικών γραμμομοριακότητων

Ορίζουμε ως μέση ιοντική γραμμομοριακότητα (m_{\pm}) το γεωμετρικό μέσο (των μεμονωμένων ιοντικών γραμμομοριακότητων

$$m_{\pm} = (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{1/v}$$

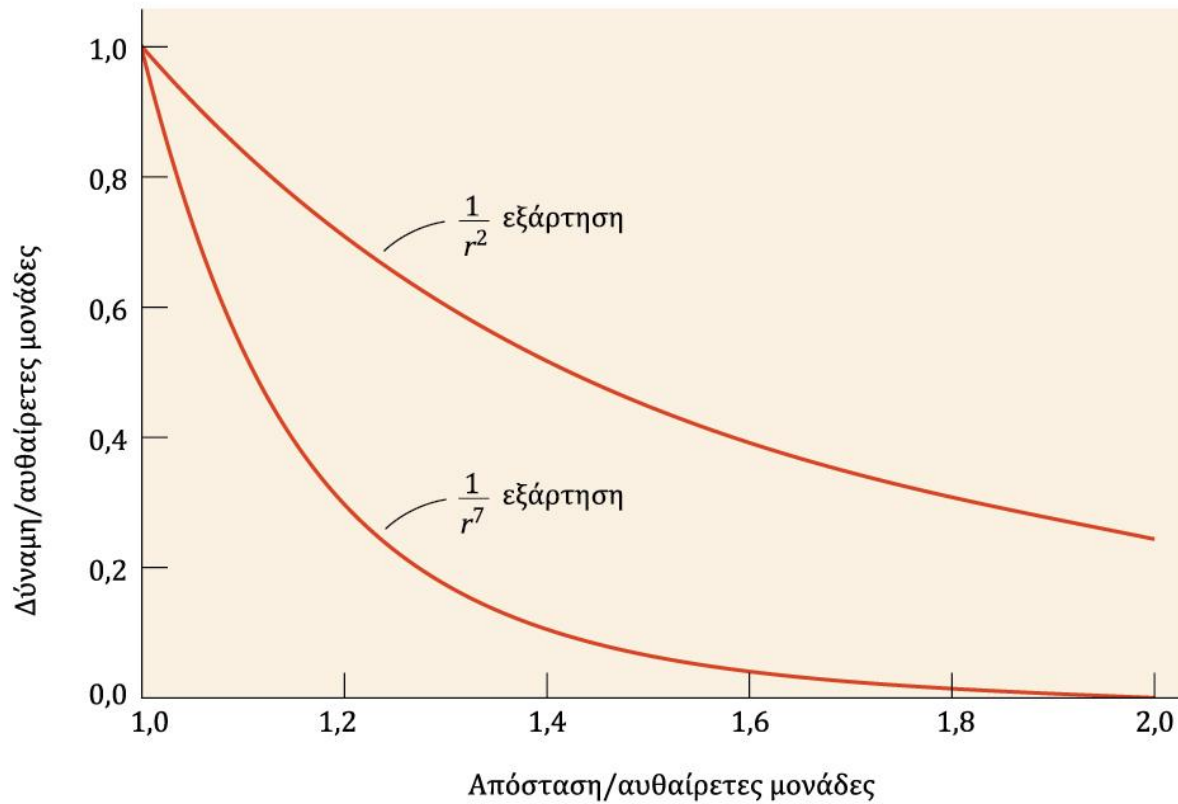
Όπου $v = v_+ + v_-$, και έτσι

$$\mu = (v_+ \mu_+^{\circ} + v_- \mu_-^{\circ}) + vRT \ln m_{\pm}$$

Η μέση ιοντική γραμμομοριακότητα μπορεί να εκφραστεί και με τη γραμμομοριακότητα του διαλύματος, m . Επειδή $m_+ = v_+ m$ και $m_- = v_- m$, έχουμε:

$$\begin{aligned} m_{\pm} &= [(v_+ m)^{v_+} (v_- m)^{v_-}]^{1/v} \\ &= m [(v_+^{v_+})(v_-^{v_-})]^{1/v} \end{aligned}$$

Σε αντίθεση με τα διαλύματα μη ηλεκτρολυτών, τα περισσότερα διαλύματα ηλεκτρολυτών συμπεριφέρονται ως μη ιδανικά διαλύματα. Ο λόγος είναι ότι οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ μη φορτισμένων ειδών γενικά εξαρτώνται από το $1/r^7$, όπου r είναι η απόσταση μεταξύ τους, έτσι ένα διάλυμα μη ηλεκτρολυτών $0,1\text{ m}$ πρακτικά θεωρείται ιδανικό. Αλλά σύμφωνα με το νόμο του Coulomb για τα φορτισμένα είδη η εξάρτηση είναι $1/r^2$.



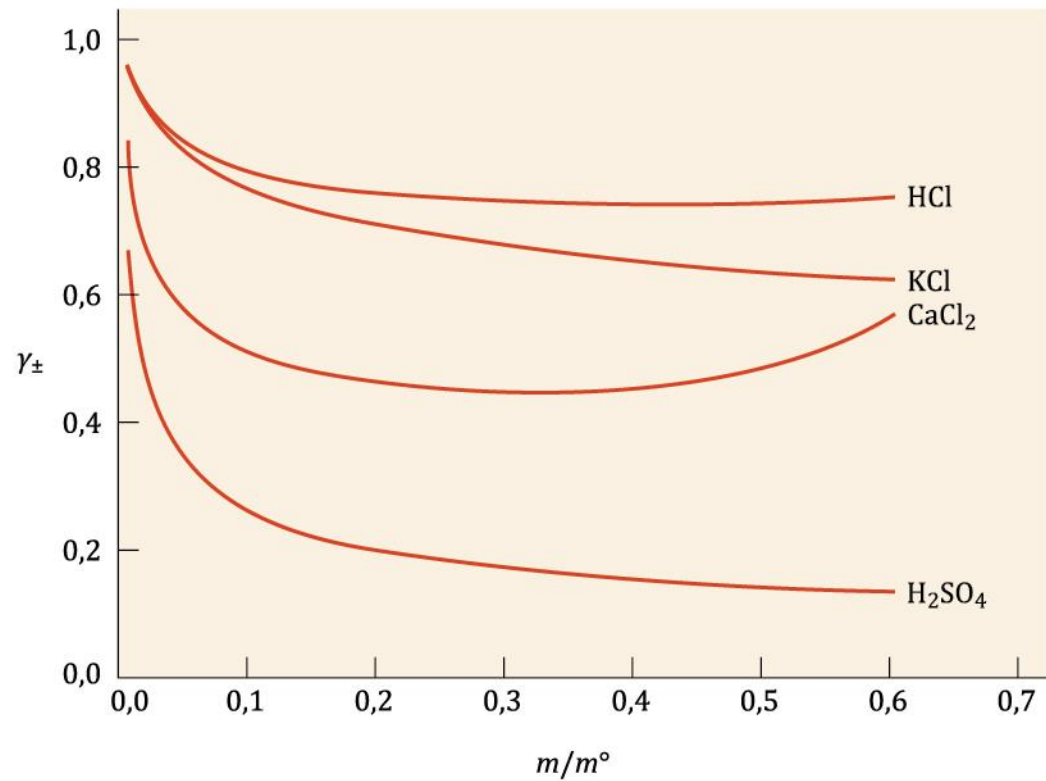
ΕΙΚΟΝΑ 7.7. Σύγκριση της εξάρτησης των ελκτικών δυνάμεων με την απόσταση, r : ηλεκτροστατικές δυνάμεις ($1/r^2$) μεταξύ ιόντων και δυνάμεων van der Waals ($1/r^7$) μεταξύ μορίων.

Αυτή η εξάρτηση σημαίνει ότι ακόμη και σε αρκετά αραιά διαλύματα, π.χ. $0,05 \text{ m}$, οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις που ασκούνται από τα ιόντα μεταξύ τους αρκούν για να προκαλέσουν απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά. Επομένως, στη συντριπτική πλειονότητα των περιπτώσεων, πρέπει να αντικαταστήσουμε τη γραμμομοριακότητα με την ενεργότητα. Κατ' αναλογία προς τη μέση ιοντική γραμμομοριακότητα, έχουμε την μέση ιοντική ενεργότητα (a_{\pm}) ως ακολούθως:

$$a_{\pm} = (a_{+}^{v_{+}} a_{-}^{v_{-}})^{1/v}$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{+}^{v_{+}} \gamma_{-}^{v_{-}})^{1/v}$$

ΕΙΚΟΝΑ 7.8. Γραφική παράσταση του μέσου συντελεστή ενεργότητας, γ_{\pm} έναντι της γραμμομοριακότητας, m , για διάφορους ηλεκτρολύτες. Σε άπειρη αραίωση ($m \rightarrow 0$), ο μέσος συντελεστής ενεργότητας προσεγγίζει τη μονάδα.



Το χημικό δυναμικό ενός μη ιδανικού διαλύματος ηλεκτρολυτών δίνεται από το

$$\begin{aligned}\mu &= (v_+\mu_+^\circ + v_-\mu_-^\circ) + vRT \ln a_{\pm} \\ &= (v_+\mu_+^\circ + v_-\mu_-^\circ) + RT \ln a_{\pm}^v \\ &= (v_+\mu_+^\circ + v_-\mu_-^\circ) + RT \ln a\end{aligned}$$

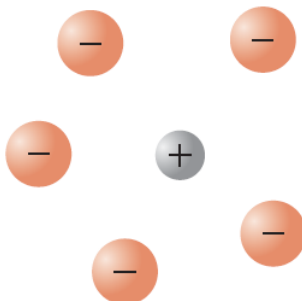
όπου η ενεργότητα του ηλεκτρολύτη, a , σχετίζεται με τη μέση ιοντική του ενεργότητα σύμφωνα με

$$a = a_{\pm}^v$$

Η Θεωρία Debye–Huckel για τους Ηλεκτρολύτες

Οι υποθέσεις των Debye και Hückel:

- 1) οι ηλεκτρολύτες δίστανται πλήρως σε ιόντα στο διάλυμα·
- 2) τα διαλύματα είναι αραιά, όταν η συγκέντρωση τους είναι $0,01 \text{ m}$ ή και χαμηλότερη· και
- 3) κατά μέσον όρο, κάθε ιόν περιβάλλεται από ιόντα αντίθετου φορτίου, σχηματίζοντας μια *ιοντική ατμόσφαιρα*.



Με βάση αυτές τις υποθέσεις, οι Debye και Hückel υπολόγισαν το μέσο ηλεκτρικό δυναμικό σε κάθε ιόν που προκαλείται από την παρουσία άλλων ιόντων στην ιοντική ατμόσφαιρα. Η ενέργεια Gibbs των ιόντων στη συνέχεια σχετίστηκε με το συντελεστή ενεργότητας του μεμονωμένου ιόντος. Επειδή ούτε το γ_+ ούτε το γ_- μπορούν να μετρηθούν απευθείας, το τελικό αποτέλεσμα εκφράστηκε σε όρους συντελεστή μέσης ιοντικής ενεργότητας του ηλεκτρολύτη ως εξής:

$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$$

όπου m_i και z_i είναι η γραμμομοριακότητα και το φορτίο του $i^{\text{ου}}$ ιόντος του ηλεκτρολύτη, αντίστοιχα.

Έστω διάλυμα, που περιέχει διάφορα είδη ιόντων. Αν αυτό ήταν ιδανικό, για κάθε είδος ιόντων i θα ίσχυε η Εξ. 9-23, την οποία γράφουμε εδώ ως

$$(\mu_i)_{ιδαν.} = \mu_i^{\beta} + RT \ln c_i \quad (9-23)$$

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

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

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

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

Ανά μοί ιόντων (δηλ. ανά γραμμομόλιον) το έργο αυτό θα είναι

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

όπου N_A ο αριθμός του ΑVOGADRO. Μέρος του $(\mu_i)_{ιδαν.}$ 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:

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

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

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

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

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 $z_i e \psi_i / 2$, 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

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

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

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:

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

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

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 αποστάσεως 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 εξισώσεως αυτής, με τη χρησιμοποίηση ωρισμένων προσεγγίσεων και των κατάλληλων οριακών συνθηκών, δίνει το ψ ως συνάρτηση του r :

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

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

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.

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

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

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

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

ή

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

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

ή

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

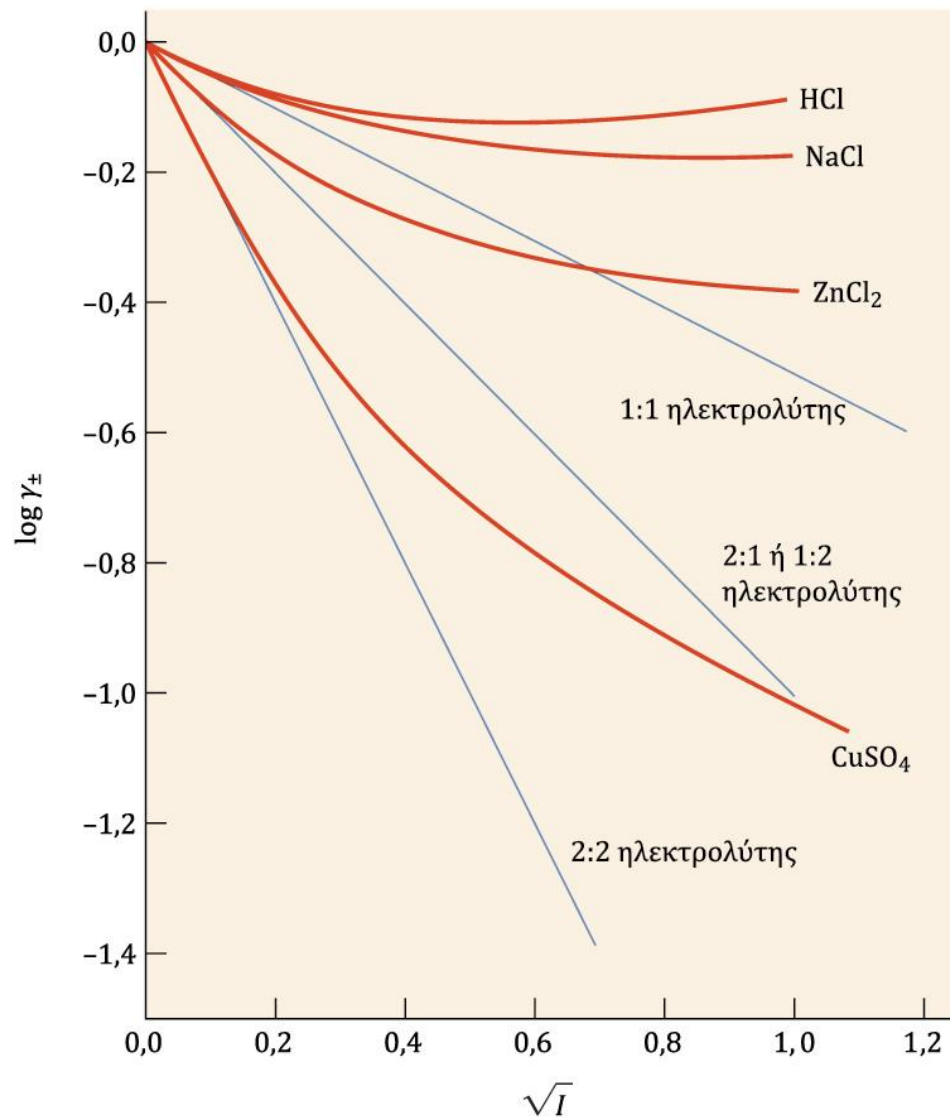
Λόγω της ηλεκτρικής ουδετερότητας του διαλύματος είναι $v_+ z_+ = v_- z_-$ (το z_- το παίρνουμε με θετικό σημείο). Συνεπώς

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

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

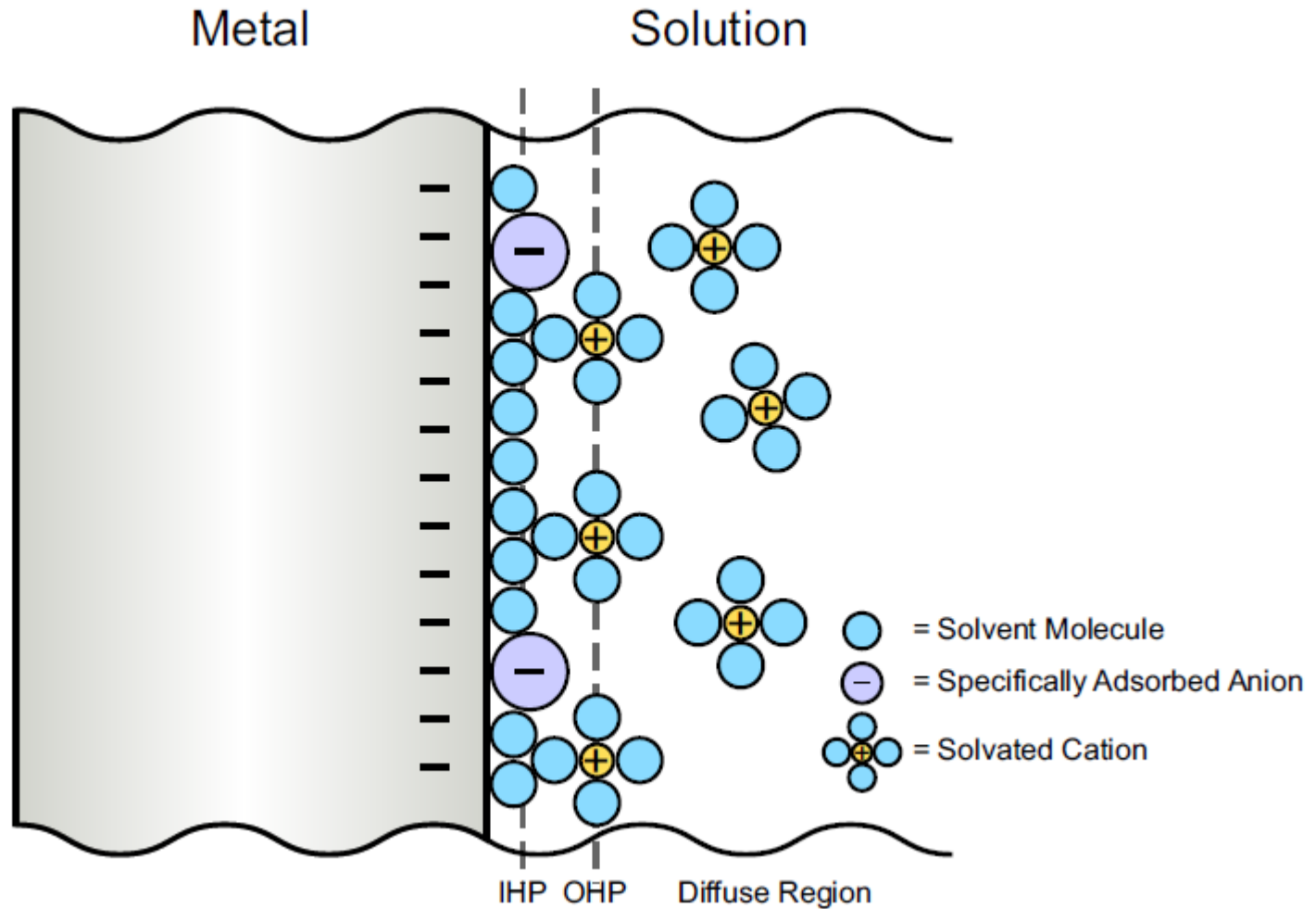
$$\log \gamma_{\pm} = -A z_+ z_- \sqrt{I} \quad (9-36)$$

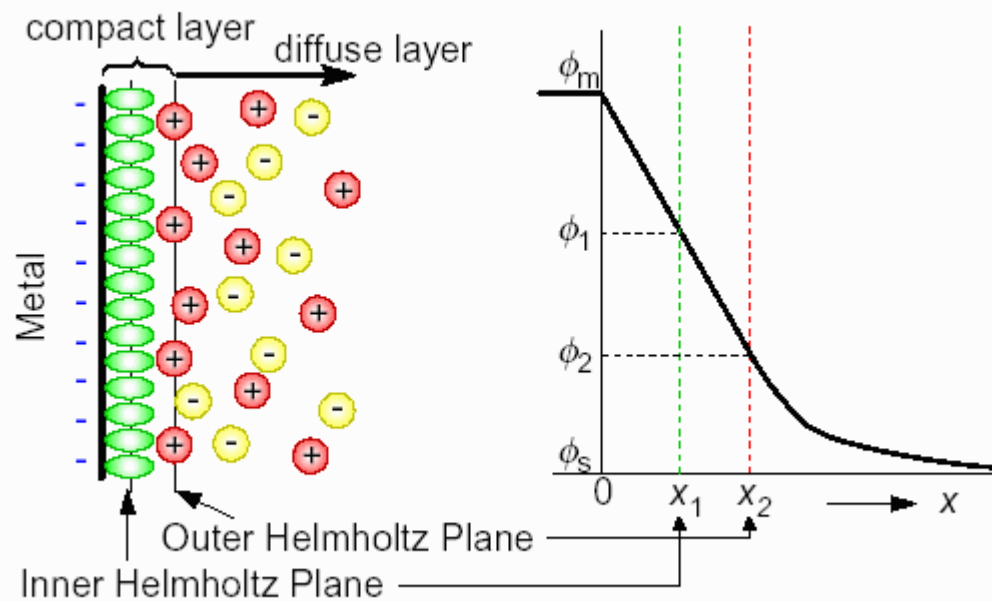
$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A z_+ z_- \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}}$$



ΕΙΚΟΝΑ 7.10. Γραφική παράσταση του $\log \gamma_{\pm}$ έναντι της \sqrt{I} για αρκετούς ηλεκτρολύτες. Οι ευθείες γραμμές είναι αυτές που προβλέπονται από την εφαρμογή της Εξίσωσης 7.24.

Θεωρία διπλοστοιβάδας





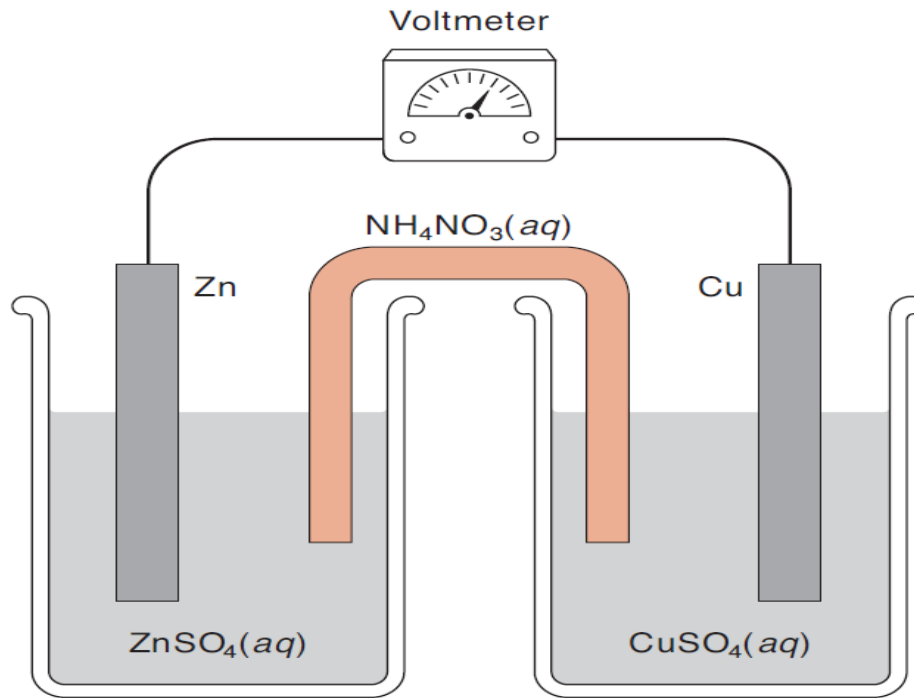
$$\Delta\phi_{\text{diffuse}} = \zeta e^{-\kappa x}$$

Ηλεκτροχημικά στοιχεία

Όταν ένα κομμάτι μεταλλικού ψευδαργύρου τοποθετείται σε ένα διάλυμα CuSO_4 , συμβαίνουν δύο πράγματα. Ψευδάργυρος εισέρχεται στο διάλυμα, με την μορφή ιόντων Zn^{2+} ενώ ταυτόχρονα μερικά από τα ιόντα Cu^{2+} μετατρέπονται σε μεταλλικό χαλκό στο ηλεκτρόδιο. Αυτή η αυθόρμητη αντίδραση οξειδοαναγωγής μπορεί να αποδοθεί ως



Με το χρόνο, το μπλε χρώμα του διαλύματος του CuSO_4 εξασθενεί. Ομοίως, εάν τοποθετηθεί ένα κομμάτι χάλκινου σύρματος σε ένα διάλυμα AgNO_3 , εναποτίθεται μέταλλο αργύρου επί του σύρματος του χαλκού ενώ το διάλυμα βαθμιαία γίνεται μπλε λόγω της παρουσίας ενυδατωμένων ιόντων Cu^{2+} . Τίποτα όμως δεν θα συμβεί εάν ανταλλάξουμε τους ρόλους των εμπλεκόμενων μετάλλων σε αυτές τις περιπτώσεις.



Άνοδος(-): $\text{Zn}(s) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^{-}$

Κάθοδος(+): $\text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow \text{Cu}(s)$

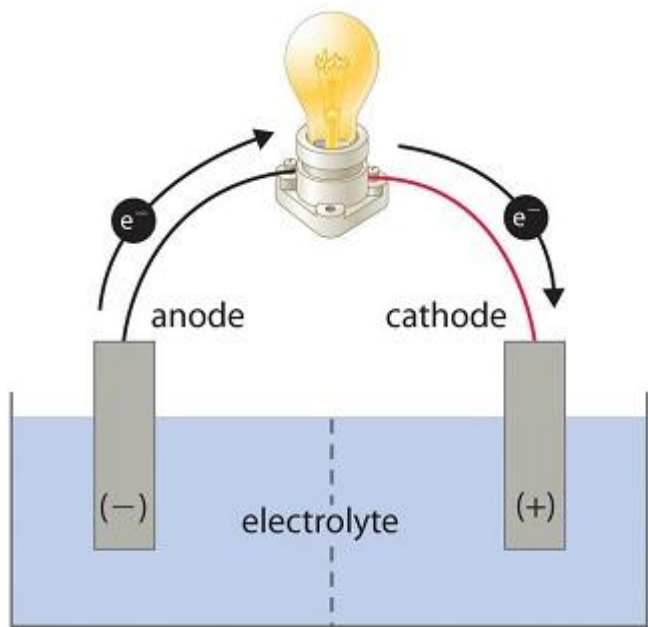
Συνολικά: $\text{Zn}(s) + \text{Cu}^{2+}(aq) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + \text{Cu}(s)$

Η διάταξη που περιγράφεται παραπάνω είναι γνωστή ως στοιχείο *Daniell*, ένας τύπος γαλβανικού ή βολταϊκού ή ηλεκτροχημικού στοιχείου.

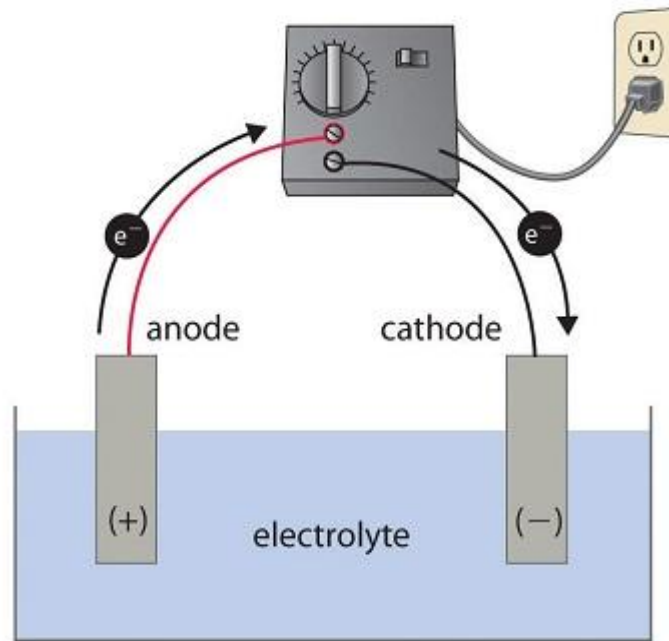
Το συμβολικό διάγραμμα για το στοιχείο Daniell δίνεται από:



Κατά σύμβαση, πρώτα γράφεται η άνοδος, στα αριστερά των διπλών γραμμών, και τα άλλα συστατικά εμφανίζονται με τη σειρά με την οποία θα τα συναντούσαμε κατά τη μετάβαση από την άνοδο στην κάθοδο. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων συνήθως αναφέρονται στο συμβολικό διάγραμμα.



GALVANIC CELL



ELECTROLYTIC CELL

Ηλεκτρολυτικό στοιχείο

Κάθοδος(-) : $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$

Άνοδος (+) : $\text{Cu}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$

Συνολικά: $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$

Δυναμικά Ισορροπίας

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

και $\Delta\phi = \Delta x + \Delta\psi \quad (9-71)$

Λόγω του δυναμικού ϕ το έργο φορτίσεως του ιόντος είναι αυξημένο κατά $z\phi$ ανά ιόν ή $z\phi N_A$ 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 $\bar{\mu} = \mu$.

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

$$A_{\text{οξείδ.}}^{(z+n)+} + n e^{-} \xrightleftharpoons[\text{ανοδική}]{\text{καθοδική}} A_{\text{ανηγμ.}}^{z+} \quad (9-74)$$

Εφαρμογή της Εξ. 9-73 δίνει

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

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

$$\bar{\mu}_{\text{ανηγμ.}} + z F \phi_{\text{διαλ.}} = [\bar{\mu}_{\text{οξείδ.}} + (z+n) F \phi_{\text{διαλ.}}] + n [\bar{\mu}_{e^{-}} + (-1) F \phi_{\text{με}}]$$

από την οποία προκύπτει

$$\bar{\mu}_{\text{ανηγμ.}} - (\bar{\mu}_{\text{οξείδ.}} + n \bar{\mu}_{e^{-}}) = -n F (\phi_{\text{με}} - \phi_{\text{διαλ.}}) \quad (9-75)$$

$$\Delta G^{\text{καθοδ.}} = -n F \Delta \phi_{\text{ισορ.}}^{\text{καθοδ.}} \quad (9-76a)$$

Για την ανοδική αντίδραση ισχύει

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

οπότε προκύπτει

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

Για την περίπτωση των μεταλλοϊόντων ισχύει



Η συνθήκη της ηλεκτροχημικής ισορροπίας 9-73 δίνει

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

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

ή

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

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

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

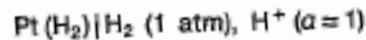
$$\Delta G^{\text{ανοδ.}} = +z F \Delta \phi_{\text{ισορ.}}^{\text{ανοδ.}} \quad (9-78b)$$

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

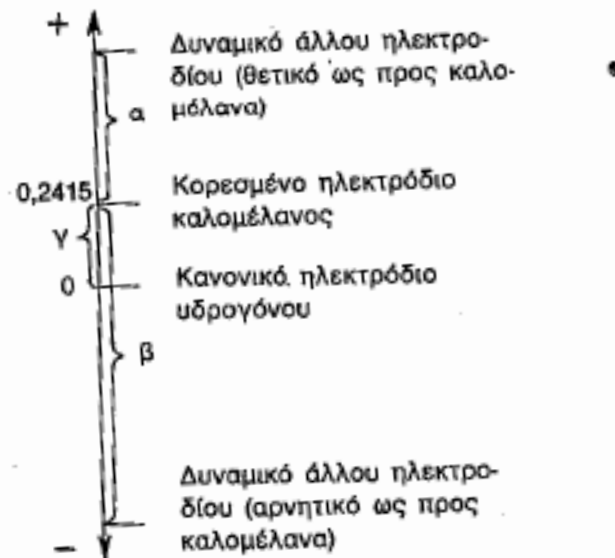
$$\Delta G = -n F E_{\text{ισορ.}} \quad (9-81)$$

Ηλεκτρόδια αναφοράς

Ένα ηλεκτρόδιο που είναι μη πολώσιμο δηλαδή ένα ηλεκτρόδιο το οποίο δεν αλλάζει το δυναμικό του μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρόδιο αναφοράς.

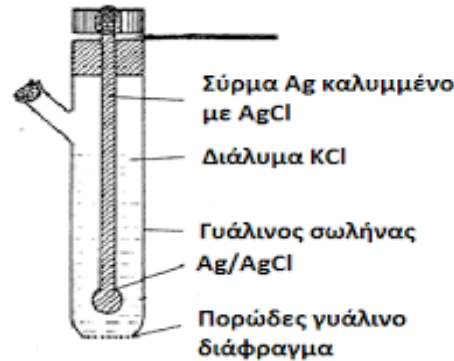


Επομένως, τα δυναμικά των υπόλοιπων ηλεκτροδίων, με σημείο αναφοράς το δυναμικό του κανονικού ηλεκτροδίου υδρογόνου, βρίσκονται με μέτρηση της τάσεως του ηλεκτροχημικού στοιχείου, το οποίο προκύπτει με συνδυασμό κάθε ηλε

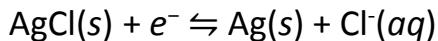


Σχ. 9-13. Κλίμακα δυναμικών των ηλεκτροδίων

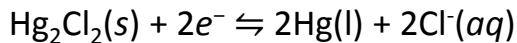
Ηλεκτρόδια αναφοράς



Ένα ηλεκτρόδιο μετάλλου-αδιάλυτου άλατος μπορεί να παρασκευαστεί με επικάλυψη ενός τεμαχίου του μετάλλου με ένα αδιάλυτο άλας του ίδιου του μετάλλου. Το ηλεκτρόδιο εμβαπτίζεται σε ένα διάλυμα που περιέχει το ανιόν του άλατος. Ένα σύνηθες παράδειγμα είναι το ηλεκτρόδιο αργύρου-χλωριούχου αργύρου, $\text{Ag}(s)|\text{AgCl}(s)|\text{Cl}^-(aq)$, όπου τα ιόντα Cl^- (από KCl ή HCl). Οι αντιδράσεις των ηλεκτροδίων είναι



Συνηθισμένο ηλεκτρόδιο αυτού του τύπου είναι και το *ηλεκτρόδιο καλομέλανος*. Το ηλεκτρόδιο αποτελείται από μεταλλικό υδράργυρο σε επαφή με καλομέλινα ή χλωριούχο υδράργυρο (I) (Hg_2Cl_2), ο οποίος έρχεται σε επαφή με ένα διάλυμα που περιέχει ιόντα Cl^- (από KCl). Το ηλεκτρόδιο παριστάνεται ως $\text{Pt}(s)|\text{Hg}(l)|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)|\text{Cl}^-(aq)$, και οι αντιδράσεις των ηλεκτροδίων είναι



Εάν το διάλυμα κορεστεί με KCl , όπως συμβαίνει συχνά, το ηλεκτρόδιο ονομάζεται *κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος*. Για αυτόν τον τύπο ηλεκτροδίου, η συγκέντρωση του ιόντος Cl^- είναι σταθερή σε δεδομένη θερμοκρασία. Το κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος είναι χρήσιμο ως ηλεκτρόδιο αναφοράς στην ηλεκτροχημεία. Μόλις βαθμονομηθεί έναντι του ΠΗΥ, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των κανονικών δυναμικών αναγωγής πολλών άλλων ηλεκτροδίων.

Εξίσωση Nernst

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

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 κατάσταση 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

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

...παραμετρικώς.
 Για το ηλεκτρόδιο υδρογόνου ή ηλεκτροχημική αντίδραση είναι



και η Εξ. 9-86 δίνει

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

Για το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου είναι $a_{\text{H}^+} = 1$ και $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$.

Αν υποθεθεί ότι το αέριο υδρογόνο συμπεριφέρεται ιδανικώς, η πίεση της 1 atm αντιστοιχεί στην πρότυπη κατάσταση του, οπότε $a_{\text{H}_2} = 1$. 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 $a_{\text{αναγμ.}}$, 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

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

ή

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{οξειδ.}}}{a_{\text{αναγμ.}}}$$

(9-87)



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

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

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

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

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

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1^{\nu_1} \cdot a_2^{\nu_2} \cdot \dots}{a_k^{\nu_k} \cdot a_{k+1}^{\nu_{k+1}} \cdot \dots} \quad (9-89)$$

Standard Reduction Potentials, E° , for Half-Cells at 298 K (pH = 0)^a

Electrode	Electrode reaction	E°/V
Pt F ₂ F ⁻	F ₂ (g) + 2e ⁻ → 2F ⁻	+2.87
Pt Co ³⁺ , Co ²⁺	Co ³⁺ + e ⁻ → Co ²⁺	+1.92
Pt Ce ⁴⁺ , Ce ³⁺	Ce ⁴⁺ + e ⁻ → Ce ³⁺	+1.72
Pt MnO ₄ ⁻ , Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻ → Mn ²⁺ + 4H ₂ O	+1.507
Pt Mn ³⁺ , Mn ²⁺	Mn ³⁺ + e ⁻ → Mn ²⁺	+1.54
Au Au ³⁺	Au ³⁺ + 3e ⁻ → Au	+1.498
Pt Cl ₂ Cl ⁻	Cl ₂ (g) + 2e ⁻ → 2Cl ⁻	+1.36

Πως λειτουργεί το ηλεκτρόδιο Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο α είδους, β είδους, και αναφοράς

Το δυναμικό, E , (που αναπτύσσεται ανάμεσα στα ιόντα αργύρου στο διάλυμα και το σύρμα αργύρου), συνδέεται με την ενεργότητα των ιόντων των αργύρου, a_{Ag^+} , στους 25 °C, με τη σχέση κατά Nernst:

$$E_{Ag} = 0,799 - 0,0592 \log \frac{1}{a_{Ag^+}}$$

Γνωρίζοντας ότι το κανονικό δυναμικό αναγωγής ($E_{Ag^+}^{\circ}$) του Ag είναι:



η εξίσωση Nernst, στους 25 °C, για το ηλεκτρόδιο του Ag διαμορφώνεται ως ακολούθως:

$$E_{Ag} = 0,799 - 0,0592 \log \frac{1}{a_{Ag^+}} \quad (1)$$

Σύμφωνα με την Εξ. (1), το ηλεκτρόδιο αυτό (μεταλλικός Ag σε μορφή σύρματος ή δίσκου ή δακτυλίου) αποκρίνεται στη συγκέντρωση των ιόντων αργύρου που βρίσκονται στο διάλυμα και ανήκει στην κατηγορία των ηλεκτροδίων α' είδους. Παρουσία όμως ιόντων Cl⁻ σχηματίζεται το δυσδιάλυτο άλας του χλωριούχου αργύρου. Η σταθερά του γινομένου διαλυτότητας, K_{sp} , για το χλωριούχο άργυρο, δίνεται από τη σχέση:

$$K_{sp} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} \quad (2)$$

Η Εξ. (1) με χρήση της Εξ. (2) μπορεί να μετασχηματισθεί ως ακολούθως:

$$E_{Ag} = 0,799 - 0,0592 \log \frac{a_{Cl^-}}{K_{sp}} \quad (3)$$

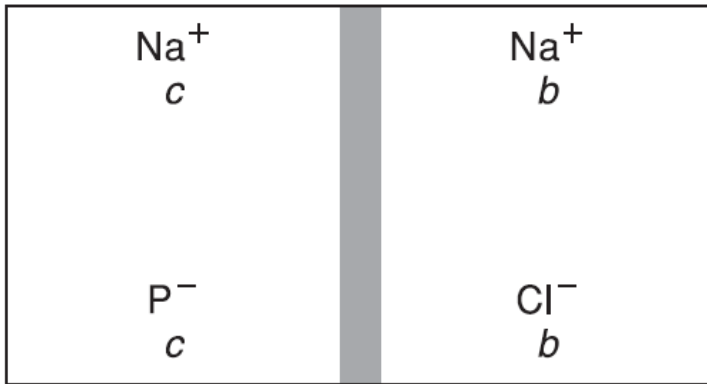
Αν θεωρήσουμε όμως ότι το διάλυμα είναι αραιό τότε ο συντελεστής ενεργότητας, γ , είναι περίπου 1 και επειδή $a = c \cdot \gamma$, τότε η Εξ. (3) γίνεται:

Η (1) με χρήση της (2) μπορεί να μετασχηματισθεί ως ακολούθως:

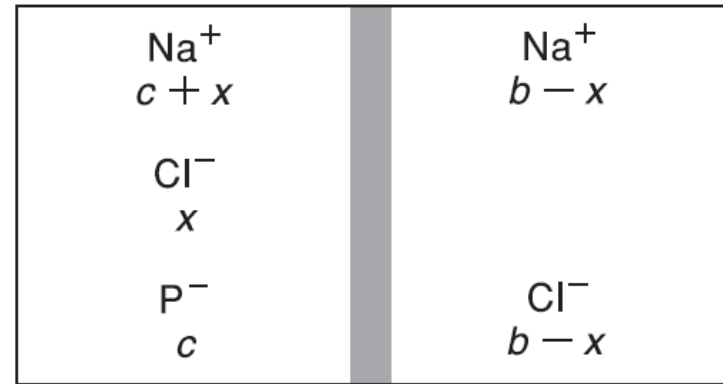
$$E_{Ag} = 0,799 - 0,0592 \log \frac{a_{Cl^-}}{K_{sp}} \quad (3)$$

Το δυναμικό Donnan

Περιγράφει την κατανομή ισορροπίας μικρών διάχυτων ιόντων στις δύο πλευρές μίας μεμβράνης που είναι πλήρως διαπερατή σε αυτά τα ιόντα, αλλά αδιαπέραστη στα μακρομοριακά ιόντα, παρουσία ενός μακρομοριακού ηλεκτρολύτη στη μία πλευρά της μεμβράνης



(a)



(b)

Στην ισορροπία $(\mu_{\text{NaCl}})^{\text{L}} = (\mu_{\text{NaCl}})^{\text{R}}$

$$(\mu^{\circ} + 2RT \ln a_{\pm})_{\text{NaCl}}^{\text{L}} = (\mu^{\circ} + 2RT \ln a_{\pm})_{\text{NaCl}}^{\text{R}}$$

$$(a_{\pm})_{\text{NaCl}}^{\text{L}} = (a_{\pm})_{\text{NaCl}}^{\text{R}}$$

$$(a_{\text{Na}^+} a_{\text{Cl}^-})^{\text{L}} = (a_{\text{Na}^+} a_{\text{Cl}^-})^{\text{R}}$$

Αν τα διαλύματα είναι αραιά, τότε οι ιοντικές ενεργότητες μπορούν να αντικατασταθούν από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις δηλαδή

$$([\text{Na}^+][\text{Cl}^-])^L = ([\text{Na}^+][\text{Cl}^-])^R$$

ή

$$(c+x)x = (b-x)(b-x)$$

Λύνοντας ως προς x παίρνουμε:

$$x = \frac{b^2}{c + 2b}$$

Η Εξίσωση αυτή μας λέει ότι η ποσότητα NaCl , x , που διαχέεται από τα δεξιά προς τα αριστερά είναι αντιστρόφως ανάλογη της συγκέντρωσης του μη διερχόμενου ιόντος (P^-), c , στο αριστερό διαμέρισμα. Αυτή η άνιση κατανομή των διάχυτων ιόντων (Na^+ και Cl^-) στα δύο διαμερίσματα είναι αποτέλεσμα του φαινομένου Donnan.

Ένας άλλος τρόπος για την εξάλειψη του φαινομένου Donnan είναι να επιλέξετε ένα pH στο οποίο η πρωτεΐνη δεν έχει καθαρό φορτίο, το οποίο ονομάζεται *ισοηλεκτρικό σημείο*. Σε αυτό το pH, η κατανομή οποιουδήποτε διάχυτου ιόντος θα είναι πάντοτε ίση και στα δύο διαμερίσματα. Αυτή η μέθοδος είναι δύσκολο να εφαρμοστεί επειδή οι περισσότερες πρωτεΐνες είναι λιγότερο διαλυτές στα ισοηλεκτρικά σημεία τους.

Η συζήτηση για το φαινόμενο Donnan απλοποιήθηκε θεωρώντας ότι η συμπεριφορά είναι ιδανική και ότι δεν υπήρχε αλλαγή στο pH ή στον όγκο του διαλύματος. Επιπλέον, για λόγους απλότητας, χρησιμοποιήθηκε ένα κοινό διάχυτο ιόν, Na^+ .

Η κατανόηση του φαινομένου Donnan είναι απαραίτητη για τη μελέτη της κατανομής των ιόντων στις μεμβράνες των ζωντανών οργανισμών και των δυναμικών μεμβράνης.

$$\bar{\mu}_{A^+}^{(0)} = \bar{\mu}_{A^+}^{(0)} \quad \text{και} \quad \bar{\mu}_{B^-}^{(0)} = \bar{\mu}_{B^-}^{(0)}$$

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

$$\mu_{A^+}^{(0)} + (+1) F\phi^{(0)} = \mu_{A^+}^{(0)} + (+1) F\phi^{(0)} \quad (9-107a)$$

$$\mu_{B^-}^{(0)} + (-1) F\phi^{(0)} = \mu_{B^-}^{(0)} + (-1) F\phi^{(0)} \quad (9-107b)$$

$$F(\phi^{(0)} - \phi^{(0)}) = \mu_{A^+}^{(0)} - \mu_{A^+}^{(0)} \quad (9-111)$$

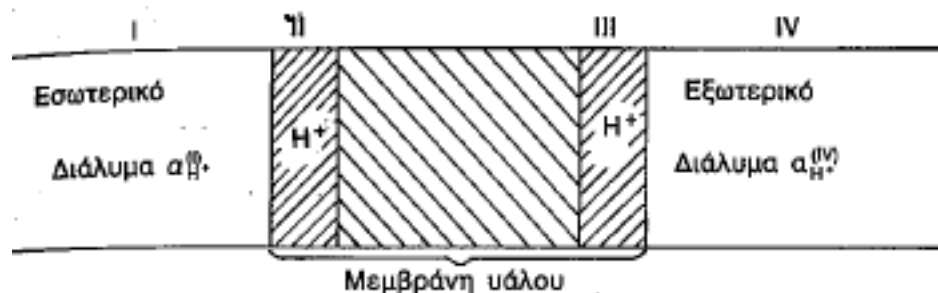
$$F\Delta\phi = \mu_{A^+}^{(0)} + RT \ln a_{A^+}^{(0)} - (\mu_{A^+}^{(0)} + RT \ln a_{A^+}^{(0)})$$

ή

$$F\Delta\phi = RT \ln \frac{a_{A^+}^{(0)}}{a_{A^+}^{(0)}}$$

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

$$\Delta\phi = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{A^+}^{(0)}}{a_{A^+}^{(0)}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{B^-}^{(0)}}{a_{B^-}^{(0)}} \quad (9-112)$$



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

Το δυναμικό μεμβράνης της υάλου είναι το άθροισμα

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

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

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

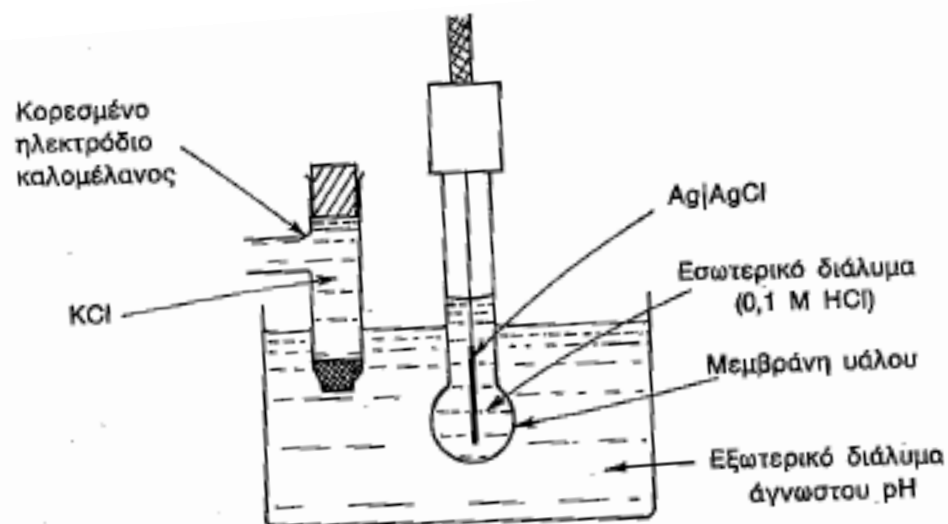
Περαιτέρω, επειδή $-\log a_{H^+}^{(IV)} = pH_{IV} = pH_{εξωτ.}$ και $-\log a_{H^+}^{(I)} = pH_I = pH_{εσωτ.}$, έχουμε

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



Ηλεκτρόδιο υάλου

κορ. ηλεκτρόδιο
καλομέλανος



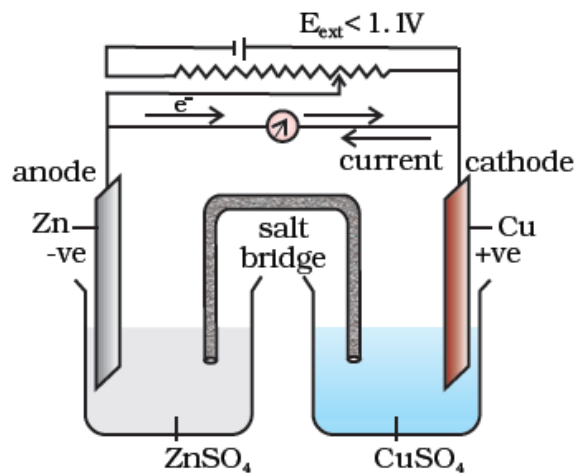
Σχ. 9-19. Μέτρηση του pH με ηλεκτρόδιο υάλου

Το αποκαλούμενο **ηλεκτρόδιο υάλου** περιλαμβάνει το ηλεκτρόδιο $\text{Ag}|\text{AgCl}$, 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

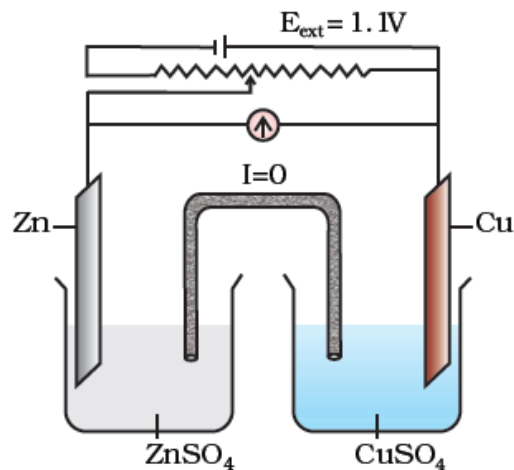
$$E_{\text{μετρ.}} + \text{σταθ.} = \underbrace{\text{σταθ.} + \frac{2,303 RT}{F} \text{pH}_{\text{εσωτ.}}}_{\text{Σταθερά}} - \frac{2,303 RT}{F} \text{pH}_{\text{εξωτ.}}$$

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



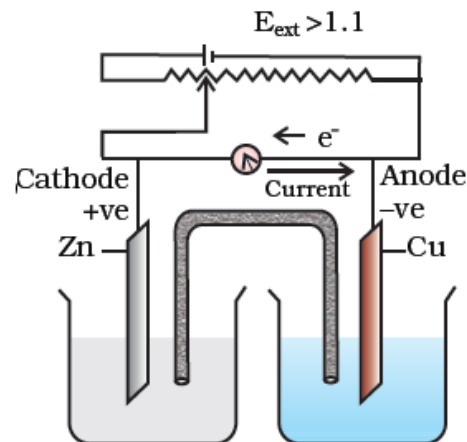
When $E_{\text{ext}} < 1.1 \text{ V}$

- (i) Electrons flow from Zn rod to Cu rod hence current flows from Cu to Zn.
- (ii) Zn dissolves at anode and copper deposits at cathode.



When $E_{\text{ext}} = 1.1 \text{ V}$

- (i) No flow of electrons or current.
- (ii) No chemical reaction.



When $E_{\text{ext}} > 1.1 \text{ V}$

- (i) Electrons flow from Cu to Zn and current flows from Zn to Cu.
- (ii) Zinc is deposited at the zinc electrode and copper dissolves at copper electrode.

Functioning of Daniell Cell when External Voltage (E_{ext}) Opposing the Cell Potential is Applied.