

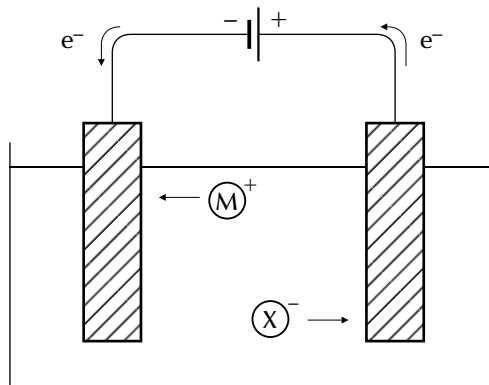
# Ηλεκτροχημεία

## 4.1 Ηλεκτρόλυση

Οι αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος (κατά ένα απλουστευμένο σχήμα), διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: α) τους μεταλλικούς αγωγούς (ή ηλεκτρονικούς), όπου οι φορείς του ρεύματος είναι τα ηλεκτρόνια και β) τους ηλεκτρολυτικούς αγωγούς όπου οι φορείς του ρεύματος είναι τα ιόντα.

Ηλεκτρονικοί αγωγοί είναι κυρίως τα μέταλλα και τα κράματα των μετάλλων, ο άνθρακας κ.ά., ενώ στους ηλεκτρολυτικούς αγωγούς κατατάσσονται τα διαλύματα οξέων, βάσεων ή αλάτων καθώς και τα τήγματα βάσεων, αλάτων και οξειδίων.

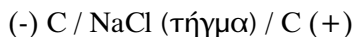
Σε ένα τυπικό πείραμα ηλεκτρόλυσης (Σχ. 4.1), συνδέεται μία πηγή συνεχούς ρεύματος με δύο μεταλλικά ελάσματα (τα ηλεκτρόδια), που βυθίζονται στο διάλυμα (ή τήγμα) του ηλεκτρολύτη και διαβιβάζεται ηλεκτρικό ρεύμα.



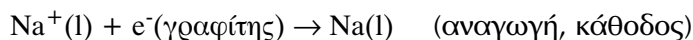
Σχήμα 4.1: Ηλεκτρόλυση.

Στα ηλεκτρόδια και στα σύρματα της συνδεσμολογίας η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος γίνεται με ηλεκτρόνια, ενώ στην μεσεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη κατά κανόνα λαμβάνουν χώρα δράσεις ανάμεσα στα ηλεκτρόνια που υπάρχουν στα ηλεκτρόδια και τα ιόντα που προέρχονται από τον ηλεκτρολύτη. Οι δράσεις αυτές ονομάζονται ηλεκτροχημικές.

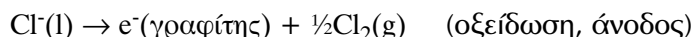
Ενα παράδειγμα ηλεκτρόλυσης είναι η ηλεκτρόλυση τήγματος NaCl σε θερμοκρασία 808 °C με ηλεκτρόδια γραφίτη, που μπορεί να γραφεί συμβολικά



Στο τήγμα αυτό υπάρχουν ιόντα  $\text{Na}^+$  και  $\text{Cl}^-$  που προκύπτουν από την καταστροφή του κρυσταλλικού πλέγματος του άλατος. Εάν στα άκρα των δύο ηλεκτροδίων εφαρμοστεί τάση περίπου 2 volt, τα ιόντα υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργείται κινούνται προς τα ηλεκτρόδια. Στο ηλεκτρόδιο που έχει συνδεθεί με τον αρνητικό πόλο της πηγής λαμβάνει χώρα η παρακάτω ηλεκτροχημική δράση



αντίθετα στο ηλεκτρόδιο που έχει συνδεθεί με τον θετικό πόλο της πηγής, λαμβάνει χώρα άλλη ηλεκτροχημική δράση



Άνοδος επομένως λέγεται το ηλεκτρόδιο στο οποίο γίνεται οξειδωση, ενώ κάθοδος το ηλεκτρόδιο στο οποίο γίνεται αναγωγή.

Η συνέχιση της ηλεκτρόλυσης εξασφαλίζεται με την διαρκή μετανάστευση ιόντων προς τον καθοδικό και τον ανοδικό χώρο. Τα προϊόντα της ηλεκτρόλυσης στο παραπάνω παράδειγμα είναι μεταλλικό Na στην κάθοδο και αέριο χλώριο στην άνοδο.

#### 4.1.1 Νόμοι της ηλεκτρόλυσης

Η σχέση που συνδέει την ποσότητα ηλεκτρισμού που διέρχεται από κυψέλη ηλεκτρόλυσης με το βάρος των σωμάτων που ελευθερώνονται στα ηλεκτρόδια, ανακαλύφθηκε από τον Faraday (1832 και 1833). Πράγματι η πειραματική μελέτη διάφορων τύπων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτρόλυση, οδήγησε στην διατύπωση των παρακάτω δύο νόμων της ηλεκτρόλυσης.

1ος ΝΟΜΟΣ. Η ποσότητα προϊόντος που ελευθερώνεται στην άνοδο ή στην κάθοδο κατά την ηλεκτρόλυση, είναι ευθέως ανάλογη προς την ποσότητα ηλεκτρισμού που διέρχεται μέσω της κυψέλης.

2ος ΝΟΜΟΣ. Η διέλευση της ίδιας ποσότητας ηλεκτρισμού μέσω διαφορετικών ηλεκτρολυτών οδηγεί σε ελευθέρωση ουσιών, των οποίων τα βάρη είναι ανάλογα προς τα χημικά ισοδύναμα των ουσιών αυτών.

Σήμερα είναι κατανοητό ότι οι νόμοι αυτοί είναι το αποτέλεσμα του γεγονότος ότι το ηλεκτρικό ρεύμα αποτελείται από διάκριτα σωματίδια, τα ηλεκτρόνια. Έτσι ο αριθμός των μορίων (ή ατόμων) ενός σώματος που παράγεται κατά μία αντίδραση σε ηλεκτρόδιο, συνδέεται με απλό τρόπο με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση αυτή. Αν η αντίδραση που λαμβάνει χώρα στο ηλεκτρόδιο είναι γνωστή, είναι δυνατός ο υπολογισμός της ποσότητας που παράγεται με την διέλευση ωρισμένης ποσότητας ρεύματος.

Από την Φυσική είναι γνωστό ότι η ποσότητα ηλεκτρισμού (ή φορτίο), συνδέεται με την ένταση ρεύματος και τον χρόνο κατά τον οποίο διέρχεται ρεύμα σε κύκλωμα με την σχέση

$$Q = It, \quad (1C = 1A \text{ } 1s)$$

όπου (Q/C) η ποσότητα ηλεκτρισμού, (I/A) η ένταση ρεύματος και (t/s) ο χρόνος. Η ποσότητα ηλεκτρισμού που αντιστοιχεί σε 1 mol ηλεκτρονίων είναι 96485 C και ονομάζεται Faraday.

$$1F = 96485 \text{ As } (1/3600) \text{ h/s} = 26,8 \text{ Ah}$$

Η επεξεργασία προβλημάτων ηλεκτρόλυσης γίνεται επομένως με τον ίδιο τρόπο όπως και ο υπολογισμός βαρών στις συνηθισμένες χημικές αντιδράσεις.

**Παράδειγμα 1.** Πόσα g αερίου Cl<sub>2</sub> και μεταλλικού Na παράγονται κατά την ηλεκτρόλυση τήγματος NaCl με ρεύμα έντασης 1 A επί 5 min;

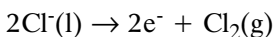
Λύση. Η ποσότητα ρεύματος που διέρχεται από την κυψέλη ηλεκτρόλυσης είναι

$$Q = It = 1A \text{ } 5\text{mn } 60\text{s/mn} = 300C$$

Η ποσότητα αυτή υπολογιζόμενη σε αριθμό Faraday είναι

$$300 \text{ C} / 96485 \text{ CF}^{-1} = 0,00311 \text{ Faraday.}$$

Η ημιαντίδραση στην άνοδο είναι



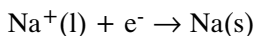
δηλαδή 2 mol ιόντων Cl<sup>-</sup> εκφορτίζονται δίνοντας 1 mol αερίου Cl<sub>2</sub> κατά την διέλευση 2 Faraday. Επομένως τα mol Cl<sub>2</sub> που παράγονται είναι

$$\text{mol Cl}_2 = 0,00311/2 = 1,555 \cdot 10^{-3}$$

Η μάζα του χλωρίου που παράγεται είναι

$$m(\text{Cl}_2) = 1,555 \cdot 10^{-3} \cdot 71 = 0,111 \text{ g}$$

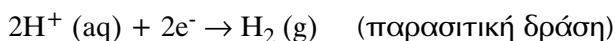
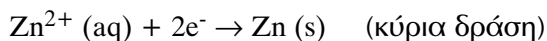
Η ημιαντίδραση στην κάθοδο είναι



δηλαδή κατά την διέλευση 1 Faraday παράγεται 1 mol Na. Άρα τα mol του Na που παράγονται είναι  $3,11 \cdot 10^{-3}$ . Η μάζα του μεταλλικού Na που παράγεται είναι

$$m(\text{Na}) = 3,11 \cdot 10^{-3} \cdot 23 = 0,072 \text{ g}$$

Οι νόμοι του Faraday είναι ακριβείς. Σε ορισμένες περιπτώσεις όμως η ποσότητα του ελευθερουμένου προϊόντος εμφανίζεται μικρότερη από αυτήν που προβλέπουν οι νόμοι αυτοί. Π.χ. κατά την ηλεκτρόλυση όξινου διαλύματος  $\text{ZnSO}_4$  μετά διέλευση 2 Faraday ηλεκτρισμού, δεν αποτίθεται 1 mol αλλά 0,6 mol Zn. Δεν πρόκειται όμως για απόκλιση από τους νόμους αυτούς. Αυτό συμβαίνει γιατί εκτός της εκφόρτισης ιόντων  $\text{Zn}^{2+}$  στην κάθοδο, γίνεται ταυτόχρονα και εκφόρτιση ιόντων  $\text{H}^+$



Πράγματι προσεκτικότερη παρατήρηση δείχνει ότι παράγονται 0,6 mol Zn και 0,4 mol  $\text{H}_2$ . Εάν το επιθυμητό προϊόν στην περίπτωση αυτή είναι Zn, η εκφόρτιση ιόντων  $\text{H}^+$  είναι ανεπιθύμητη γιατί καταναλώνει ρεύμα (παρασιτική).

Ο βαθμός αξιοποίησης της ηλεκτρικής ενέργειας στις βιομηχανικές εφαρμογές της ηλεκτρόλυσης εκφράζεται με δύο δείκτες: α) την απόδοση ρεύματος και β) την ενεργειακή απόδοση.

Σαν **απόδοση ρεύματος** ( $\eta_Q$ ), ορίζεται το πηλίκο της μάζας προϊόντος που παράγεται κατά την διέλευση από κυψέλη ηλεκτρόλυσης ορισμένης ποσότητας ηλεκτρισμού, προς την θεωρητική μάζα προϊόντος που προβλέπεται να παραχθεί ( $m_\theta$ ), σύμφωνα με τους νόμους του Faraday για την ίδια ποσότητα ηλεκτρισμού.

$$\eta_Q = \frac{m_{\pi Q}}{m_\theta} 100$$

Στις βιομηχανικές διεργασίες ηλεκτρολυτικής παραγωγής προϊόντων, η απόδοση ρεύματος είναι πάντοτε μικρότερη του 100% λόγω των παρασιτικών δράσεων. Η ενέργεια που απαιτείται για την παραγωγή προϊόντος ορισμένης μάζας δίνεται από την σχέση

$$E = VI t \quad (1W = 1V \ 1A)$$

όπου (E/ Wh) η απαιτούμενη ενέργεια, (V/ Volt) η τάση που εφαρμόζεται στα άκρα της κυψέλης ηλεκτρόλυσης, (I/ A) η ένταση του ρεύματος και (t/ h) ο χρόνος ηλεκτρόλυσης. Η ενέργεια αυτή διαιρούμενη δια της μάζας που παράγεται (σε kg) δίνει τις Wh που απαιτούνται για την λήψη 1 kg προϊόντος.

Σαν **ενεργειακή απόδοση** ορίζεται το ηηλικό της ενέργειας που απαιτείται θεωρητικά για την επίτευξη ωρισμένης ποσότητας προϊόντος  $E_{\theta}$ , προς την ενέργεια που καταναλώνεται στην πράξη για την επίτευξη της ίδιας ποσότητας προϊόντος  $E_{\pi\theta}$

$$\eta_{\varepsilon} = \frac{E_{\theta}}{E_{\pi\theta}} 100$$

Κάνοντας χρήση και της προηγούμενης σχέσης για την ενέργεια είναι δυνατόν να δειχθεί ότι

$$\eta_{\varepsilon} = \frac{V_{\theta}}{V_{\pi\theta}} \eta_{\rho}$$

Δηλαδή η ενεργειακή απόδοση εξαρτάται πέραν της απόδοσης ρεύματος και από την τάση που εφαρμόζεται στην πράξη στα άκρα της κυψέλης  $V_{\pi\theta}$ , ενώ  $V_{\theta}$  είναι η θεωρητική τάση που απαιτείται για την ηλεκτρόλυση. Σημειώνεται πάντως ότι η  $V_{\pi\theta}$  είναι σημαντικά μεγαλύτερη της  $V_{\theta}$ , πράγμα που οδηγεί σε μικρότερη αξιοποίηση της ενέργειας.

Στις βιομηχανικές εφαρμογές της ηλεκτρόλυσης μεγαλύτερη σημασία έχει η ενεργειακή απόδοση παρά η απόδοση ρεύματος, γιατί η οικονομία της ηλεκτροχημικής διεργασίας καθορίζεται από την πρώτη, ενώ η απόδοση ρεύματος δεν δείχνει παρά την αποτελεσματικότητα της διεργασίας. Για παράδειγμα στην παραγωγή αργιλίου από αλουμίνα διαλυμένη σε κρυόλιθο ( $Na_3AlF_6$ ), η θεωρητική τάση που απαιτείται να εφαρμοσθεί είναι 2,0 volt. Στην πράξη όμως η τάση που εφαρμόζεται είναι 4-6 volt. Αν η εφαρμοζόμενη τάση είναι 4,4 volt, για απόδοση ρεύματος 85%, η ενεργειακή απόδοση είναι

$$\eta_{\varepsilon} = \frac{2.0}{4.4} 85 = 38,6 \%$$

Στην περίπτωση αυτή οι απώλειες ενέργειας οφείλονται στην υψηλή ωμική αντίσταση του ηλεκτρολύτη, τις ηλεκτρικές επαφές κ.λπ.

Πάντως στις ηλεκτροχημικές βιομηχανίες ένας από τους πλιό καθοριστικούς παράγοντες είναι το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας. Αυτός είναι άλλωστε και ο λόγος για τον οποίο αρκετές φορές οι βιομηχανίες αυτές κατασκευάζονται κοντά σε κέντρα παραγωγής φθηνής ενέργειας.

#### 4.1.2 Εφαρμογές της ηλεκτρόλυσης

Το πεδίο εφαρμογών της ηλεκτρόλυσης είναι αρκετά εκτεταμένο και περιλαμβάνει την παραγωγή υλικών, την βελτίωση των ιδιοτήτων της επιφάνειας των μετάλλων (ηλεκτροεπικαλύψεις, ανοδίωση κ.λπ.), κ.ά.

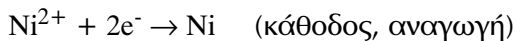
**Παραγωγή υλικών.** Με την μέθοδο αυτή παράγονται υλικά που επίσης παράγονται και με άλλες μεθόδους, όπως για παράδειγμα καυστικό νάτριο, υδρογόνο, μαγνήσιο, καθώς και αυτά που προς το παρόν δεν συμφέρει οικονομικά να παραχθούν με άλλο τρόπο όπως π.χ. το αργίλιο (αλουμίνιο). Σε μικρότερη κλίμακα παράγονται επίσης και άλλα μέταλλα όπως Cd, Cu, Zn κ.ά.

**Επιμεταλλώσεις.** Σαν επιμετάλλωση νοείται η ειδική περίπτωση ηλεκτρόλυσης κατά την οποία ένα μέταλλο (ή γενικώτερα ένα αγωγίμο αντικείμενο) καλύπτεται επιφανειακά με στρώμα άλλου μετάλλου. Με την κατεργασία αυτή επιδιώκεται είτε η αύξηση της αντοχής στην διάβρωση ή στην οξειδωση, ή ακόμη η δημιουργία ελκυστικότερων προϊόντων.

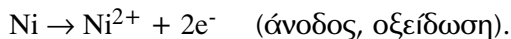
Εάν επιθυμείται για παράδειγμα επικάλυψη ενός φύλλου χαλκού με νικέλιο (επινικέλωση), αρκεί το φύλλο αυτό του χαλκού να γίνει κάθοδος σε μία κυψέλη ηλεκτρόλυσης που περιέχει υδατικό διάλυμα άλατος του δισθενούς νικελίου, ενώ σαν άνοδος χρησιμοποιείται φύλλο καθαρού νικελίου. Η κατεργασία αυτή της ηλεκτρόλυσης μπορεί να συμβολιστεί



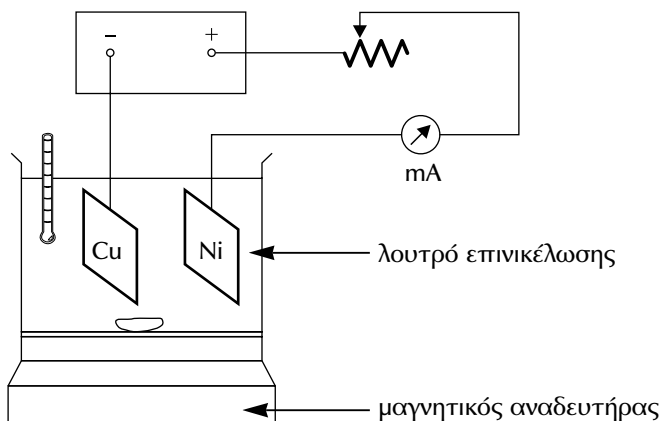
Οι δράσεις που λαμβάνουν χώρα με την διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος είναι απόθεση νικελίου στην κάθοδο



ενώ στην άνοδο λαμβάνει χώρα διάλυση του ηλεκτροδίου νικελίου



Συνολικά επομένως το ηλεκτρόδιο της καθόδου καλύπτεται σταδιακά με καθαρό νικέλιο, ενώ με την διάλυση του ηλεκτροδίου της ανόδου αναπληρώνονται στο διάλυμα τα ιόντα νικελίου που αποτίθενται στην κάθοδο. Στο Σχ. 4.2 παριστάνεται μία εργαστηριακή διάταξη επινικέλωσης.



**Σχήμα 4.2:** Εργαστηριακή διάταξη επινικέλωσης.

Κατά μία επιμετάλλωση έχει μεγάλη σημασία η ποιότητα της επικάλυψης, ώστε το αποτιθέμενο μέταλλο να σχηματίζει λεία επιφάνεια καλά προσκολλημένη στο μέταλλο-υπόστρωμα. Για τον σκοπό αυτό γίνεται πάντοτε καθαρισμός της προς επιμετάλλωση επιφάνειας από υπάρχοντα λάδια, γράσσα ή σκουριές. Ο καθαρισμός μπορεί να γίνει: α) μηχανικά (με χρήση π.χ. σμυριδόχαρτου), β) φυσικά (με χρήση διαλυτών), γ) χημικά (με διαλύματα οξέων, βάσεων κ.ά.) και δ) ηλεκτρολυτικά.

Ενας άλλος παράγοντας που έχει μεγάλη επίδραση στο τελικό προϊόν, είναι η πυκνότητα ρεύματος  $j$ , που συνδέεται με τον ρυθμό απόθεσης του μετάλλου και ορίζεται σαν

$$j = \frac{I}{S}$$

όπου ( $I/A$ ) η ένταση ρεύματος που διαρέει το κύκλωμα και ( $S/m^2$ ) η συνολική επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Πάντως υψηλή πυκνότητα ρεύματος μπορεί να οδηγήσει σε επίστρωση που δεν είναι καλά προσκολλημένη, ενώ πολύ χαμηλή μπορεί να αυξάνει υπερβολικά τον χρόνο επεξεργασίας. Για τον λόγο αυτό στα λουτρά επιμετάλλωσης λαμβάνεται πρόνοια ώστε η πυκνότητα ρεύματος να βρίσκεται εντός ωρισμένης περιοχής τιμών. Εκτός αυτής η ποιότητα αποθέματος είναι χαμηλή.

Συνοψίζοντας, οι κυριώτεροι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η ποιότητα του αποτιθέμενου μετάλλου είναι:

- η προκατεργασία του προς επιμετάλλωση αντικειμένου
- η θερμοκρασία του λουτρού

- η διάρκεια ηλεκτρόλυσης
- η σύσταση του λουτρού και
- η πυκνότητα ρεύματος.

**Ανοδίωση.** Η κατεργασία αυτή εφαρμόζεται κατά κύριο λόγο στο αλουμίνιο αλλά μπορεί να εφαρμοστεί και σε μέταλλα όπως τα Mg, Ti, Be, Ta. Στην περίπτωση του Al, όταν αυτό εκτίθεται στον αέρα σχηματίζεται γρήγορα λεπτό αλλά πυκνό και συμπαγές στρώμα  $Al_2O_3$ , πάχους περίπου 0,01  $\mu m$ , που το προστατεύει από περαιτέρω προσβολή. Αύξηση του παθητικού υμενίου επιφανείας μέχρι και 30  $\mu m$  επιτυγχάνεται με την ανοδίωση του Al. Πραγματοποιείται με διαβίβαση ηλεκτρικού ρεύματος σε λουτρό  $H_2SO_4$  ή οξαλικών αλάτων, όπου το τεμάχιο Al συνδέεται με την άνοδο. Το εξωτερικό τμήμα του δημιουργούμενου οξειδίου είναι πορώδες και υποβάλλεται σε περαιτέρω επεξεργασίες υδρόλυσης, για σφράγισμα των πόρων, πριν δοθεί στο εμπόριο. Ανοδιωμένο αλουμίνιο μπορεί να αντέξει πολλά χρόνια εκτιθέμενο σε ήπιες ατμόσφαιρες, αλλά παρουσιάζει στίγματα (pitting) όταν εκτίθεται σε αέρα που περιέχει θειικά και χλωριούχα άλατα σε μερικούς μήνες.

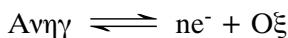
## 4.2 Ηλεκτροχημικά στοιχεία

Όταν ένα μέταλλο M βαπτίζεται σε διάλυμα αλάτος του λαμβάνει χώρα η αμφίδρομη αντίδραση



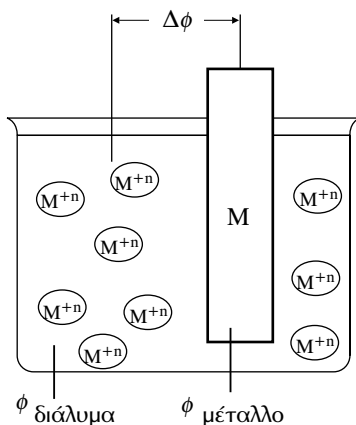
όπου ιόντα του μετάλλου  $M^{n+}$  προσλαμβάνουν  $e^{-}$  από την επιφάνεια του μετάλλου M και αποτίθενται πάνω σ' αυτήν, ενώ επιφανειακά άτομα του μετάλλου περνούν στο διάλυμα εγκαταλείποντας  $e^{-}$  στο μέταλλο (Σχ. 4.3).

Η ισορροπία αυτή είναι δυναμική και μπορεί να θεωρηθεί σαν ισορροπία μεταξύ της οξειδωμένης και της ανηγμένης μορφής



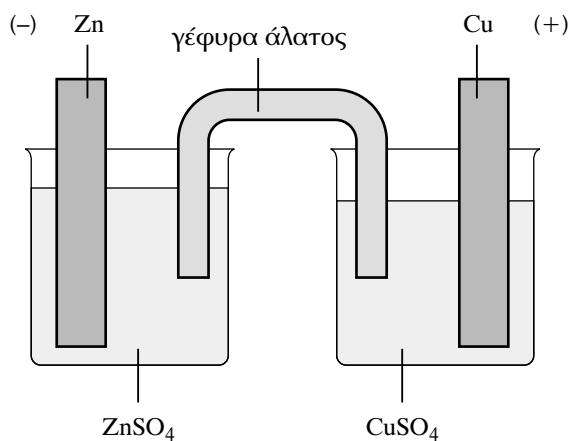
Η αμφίδρομη δράση αυτή ονομάζεται ημιαντίδραση ενώ το σύστημα, μεταλλικό έλασμα-διάλυμα αλάτος του μετάλλου λέγεται ημιστοιχείο (ή απλούστερα ηλεκτρόδιο). Ανάλογα με την τάση του μετάλλου να προσλάβει ή να αποβάλλει ηλεκτρόνια, η ισορροπία αυτή μπορεί να είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά ή προς τα αριστερά. Το τελικό αποτέλεσμα είναι ότι το μέταλλο φορτίζεται ως προς το διάλυμα με ωρισμένο δυναμικό που είναι χαρακτηριστικό του μετάλλου, καθώς και της συγκέντρωσής του στο διάλυμα. Το δυναμικό αυτό ονομάζεται δυναμικό ημιστοιχείου (ή ηλεκτροδίου). Ενα ημιστοιχείο αποδίδεται σχη-





**Σχήμα 4.3:** Ημιστοιχείο  $M/M^{n+}$ .  $\Delta\phi$  είναι η διαφορά  $\phi_{\text{μέταλλο}} - \phi_{\text{διάλυμα}}$

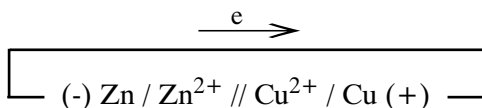
ματικά ως εξής:  $M/M^{n+}$ . Με σύνδεση δύο τέτοιων ημιστοιχείων δύο διαφορετικών μετάλλων προκύπτει ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο. Σύνδεση π.χ. ενός ηλεκτροδίου ψευδαργύρου με ένα ηλεκτρόδιο χαλκού οδηγεί στο ηλεκτροχημικό στοιχείο Daniell (Σχ. 4.4) που συμβολίζεται (-)  $Zn/Zn^{2+} // Cu^{2+}/Cu$  (+).



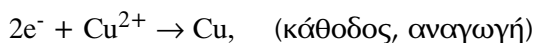
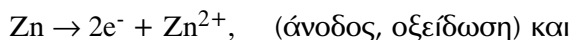
**Σχήμα 4.4:** Ηλεκτροχημικό στοιχείο Daniell.

Στην περίπτωση αυτή το ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου φορτίζεται αρνητικά ενώ το ηλεκτρόδιο του χαλκού θετικά, δηλαδή αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού. Αυτή η διαφορά δυναμικού μπορεί να θεωρηθεί σαν η διαφορά των δυναμικών των δύο ηλεκτροδίων.

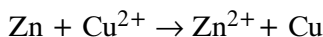
Εάν το ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου συνδεθεί εξωτερικά με σύρμα με το ηλεκτρόδιο χαλκού, παρατηρείται κίνηση ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου προς το ηλεκτρόδιο χαλκού.



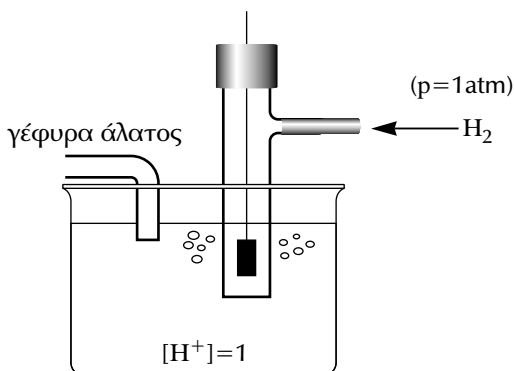
Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό του ηλεκτροχημικού στοιχείου είναι,



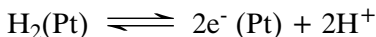
Δηλαδή το μεταλλικό ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου διαλύεται ενώ αποτίθεται χαλκός στο άλλο ηλεκτρόδιο. Η συνολική δράση που συμβαίνει είναι



Η μέτρηση της απόλυτης τιμής δυναμικού ενός ημιστοιχείου δεν είναι δυνατή. Είναι όμως δυνατή η κατασκευή μιάς κλίμακας τιμών δυναμικού ημιστοιχείων που σχηματίζεται με την βοήθεια του ημιστοιχείου **υδρογόνου**. Το τελευταίο συνίσταται από μεταλλικό ηλεκτρόδιο επιλευκοχρυσωμένου λευκόχρυσου που βρίσκεται σε ταυτόχρονη επαφή με αέριο υδρογόνο (υπό πίεση 1 atm) και διάλυμα οξέος, όπου η συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου  $\text{H}^+$  είναι ίση με 1 gr-ion/l όπως παριστάνεται στο Σχ. 4.5. Η ημιαντίδραση που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του λευκόχρυσου είναι

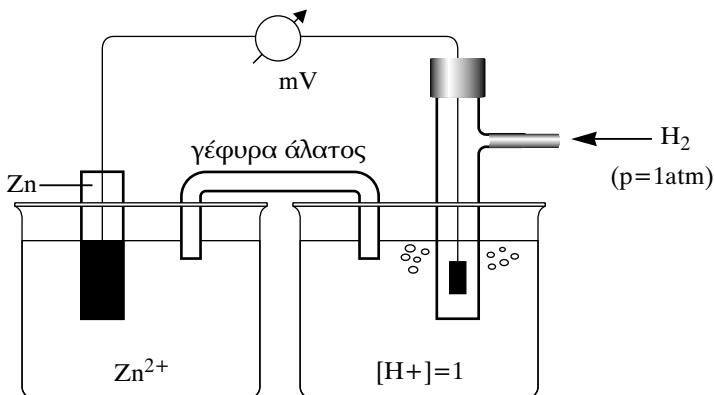


**Σχήμα 4.5:** Πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου.



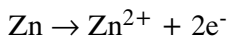
Για το ημιστοιχείο αυτό η τιμή δυναμικού έχει ληφθεί αυθαίρετα ίση με 0,000 volt για κάθε θερμοκρασία.

Σύνδεση ενός ημιστοιχείου ψευδαργύρου με το ημιστοιχείο υδρογόνου οδηγεί σε σχηματισμό ηλεκτροχημικού στοιχείου όπου το ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου είναι ο αρνητικός πόλος και το ηλεκτρόδιο υδρογόνου ο θετικός, όπως παριστάνεται στο Σχ. 4.6, (-) Zn/Zn<sup>2+</sup>//H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>, Pt (+).



**Σχήμα 4.6:** Σχηματικό διάγραμμα διάταξης για την μέτρηση δυναμικού ηλεκτροδίου ψευδαργύρου, έναντι προτύπου ηλεκτροδίου υδρογόνου.

Οι χημικές δράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι



Η πειραματικά μετρούμενη τιμή τάσης αυτού του ηλεκτροχημικού στοιχείου είναι 0,76 volt. Επομένως

$$E = E_{\kappa} - E_{\alpha} = E_{\text{H}_2/\text{H}^+} - E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = 0,76 \text{ volt}$$

όπου E<sub>κ</sub>, E<sub>α</sub> είναι αντίστοιχα τα δυναμικά καθόδου και ανόδου. Από την παραπάνω σχέση εξάγεται ότι E(Zn/Zn<sup>2+</sup>) = -0,76 volt.

Το αρνητικό πρόσημο δηλώνει ότι το δυναμικό του ημιστοιχείου ψευδαργύρου είναι κατά 0,76 volt αρνητικότερο του προτύπου ηλεκτροδίου υδρογόνου. Με τον τρόπο αυτό προκύπτει επομένως η λεγόμενη ηλεκτροδιακή σειρά των μετάλλων ή **ηλεκτροχημική σειρά** των στοιχείων που δίνεται στον Πίνακα 4.1.