

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο : ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ , ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΓΑΛΒΑΝΙΚΑ, ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ

Διδακτικοί στόχοι:

Μετά την ολοκλήρωση του βου κεφαλαίου οι φοιτητές θα πρέπει να είναι ικανοί να γνωρίζουν:

1 Τί είναι τα ηλεκτρολυτικά στοιχεία;

2 Πώς γίνεται η μετατροπή ενός γαλβανικού στοιχείου σε ηλεκτρολυτικό;

3 Ποιά είναι η δράση στα ηλεκτρόδια του ηλεκτρολυτικού στοιχείου;

4 Πώς μπορεί να γίνει η σύγκριση ενός γαλβανικού στοιχείου με ένα ηλεκτρολυτικό;

5 Τι είναι περιληπτικά η ηλεκτρόλυση - γαλβανοπλαστική

ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΗ ΔΙΔΑΚΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ - ΦΑΣΕΙΣ

1 Ηλεκτρολυτικά στοιχεία

Στο κεφάλαιο 5 περιγράψαμε τη λειτουργία των γαλβανικών στοιχείων και είδαμε πως σε κάθε γαλβανικό στοιχείο πραγματοποιείται μια αυθόρμητη οξειδοαναγωγική αντίδραση ($\Delta G < 0$) με μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική. Υπάρχει όμως η δυνατότητα να πραγματοποιηθεί μια μη αυθόρμητη οξειδοαναγωγική αντίδραση ($\Delta G > 0$) με τη χρήση κατάλληλης εξωτερικής πηγής.

Για να συμβεί αυτό, απαραίτητη προϋπόθεση είναι η τάση της εξωτερικής πηγής να είναι μεγαλύτερη από την τάση που θα αναπτυσσόταν στο γαλβανικό στοιχείο που προκύπτει από το συνδυασμό των δύο ημιστοιχείων. Στην περίπτωση αυτή παρατηρείται αντίστροφα μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας σε χημική.

Ηλεκτρολυτικό στοιχείο

Ένα τέτοιο ηλεκτροχημικό στοιχείο ονομάζεται ηλεκτρολυτικό στοιχείο ή ηλεκτρολυτική κυψέλη ή βολτάμετρο (electrolytic cell) και το φαινόμενο είναι γνωστό ως ηλεκτρόλυση.

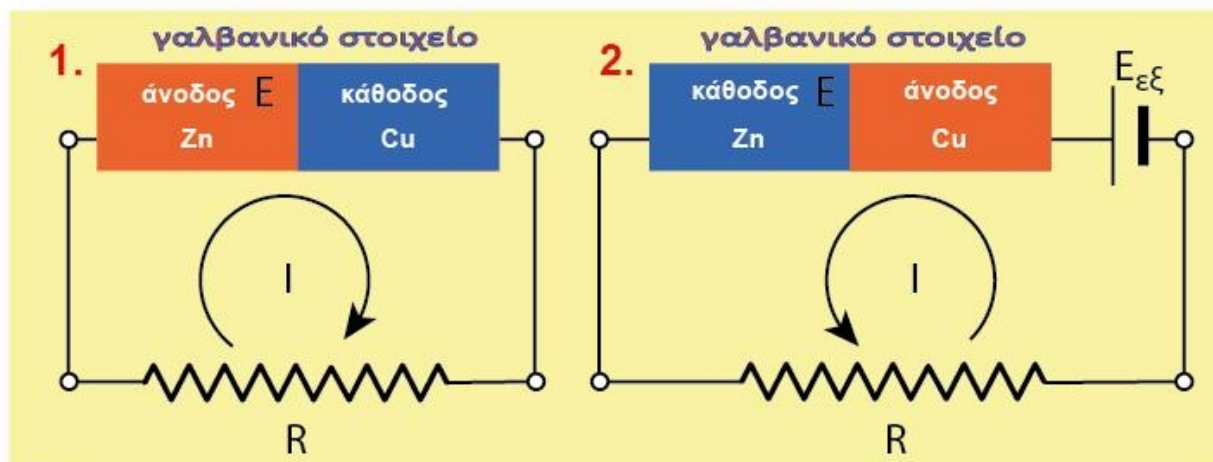
Κατά τη μετατροπή του γαλβανικού στοιχείου σε ηλεκτρολυτικό στοιχείο αλλάζει η ροή των e , με αποτέλεσμα η άνοδος να μετατρέπεται σε κάθοδο και η κάθοδος σε άνοδο. Δηλαδή στο ηλεκτρολυτικό στοιχείο η πολικότητα είναι αντίστροφη. Το ηλεκτρόδιο με τη μικρότερη αλγεβρική τιμή δυναμικού συνδέεται με τον αρνητικό πόλο (-) της πηγής και αποτελεί την κάθοδο (πραγματοποιείται αναγωγή με την επιλογή κατάλληλης εξωτερικής πηγής) ενώ το ηλεκτρόδιο με τη μεγαλύτερη αλγεβρική τιμή δυναμικού συνδέεται με το θετικό πόλο (+) της πηγής και αποτελεί την άνοδο (πραγματοποιείται οξείδωση). Τόσο στο γαλβανικό όσο και στο ηλεκτρολυτικό στοιχείο, τα

e- μετακινούνται στο εξωτερικό κύκλωμα ενώ στον ηλεκτρολυτικό αγωγό έχουμε μετακίνηση ιόντων.

2 Μετατροπή γαλβανικού στοιχείου σε ηλεκτρολυτικό.

Σύμφωνα με τις γενικές γνώσεις του ηλεκτρισμού, γνωρίζουμε πως αν θέλουμε να αλλάξουμε τη φορά του ηλεκτρικού ρεύματος σε ένα κύκλωμα, θα πρέπει να ισχύουν δύο προϋποθέσεις:

1. Να συνδέσουμε μια εξωτερική πηγή $E_{εξ}$ ανάστροφα (δηλαδή έτσι ώστε το ρεύμα που θα δημιουργούσε αν ήταν μόνη της στο κύκλωμα να είναι αντίθετο με αυτό που δημιουργεί η πηγή E)
2. Η διαφορά δυναμικού της εξωτερικής πηγής να είναι μεγαλύτερη από αυτή που έχει η πηγή του κυκλώματος, δηλαδή να ισχύει: $E_{εξ} > E$



Στην περίπτωση μας συνδέθηκε ανάστροφα εξωτερική πηγή με $E_{εξ} > 1,1 \text{ V}$.

Παρατηρούμε ότι άλλαξε η φορά του ρεύματος που διαρρέει το κύκλωμα, και ταυτόχρονα άλλαξε ο ρόλος των ηλεκτροδίων στο γαλβανικό στοιχείο του Daniell. Στο καινούργιο κύκλωμα, το ηλεκτρόδιο του Zn αποτελεί την κάθοδο και το ηλεκτρόδιο του Cu αποτελεί την άνοδο.

3. Δράση στα ηλεκτρόδια ηλεκτρολυτικού στοιχείου

1. Αν λοιπόν σ' αυτό το γαλβανικό στοιχείο συνδέσουμε εξωτερική πηγή με $E_{εξ} > E_{γαλβ.στοιχείου}$, τότε υπερισχύει το ρεύμα από την εξωτερική πηγή, αντιστρέφεται η φορά κίνησης των e και το γαλβανικό στοιχείο μετατρέπεται σε ηλεκτρολυτικό στοιχείο.
2. Αν στο γαλβανικό στοιχείο συνδέσουμε εξωτερική πηγή με $E_{εξ} = E_{γαλβ.στοιχ.}$, τότε το κύκλωμα δεν θα διαρρέεται από ρεύμα με αποτέλεσμα να μην πραγματοποιείται καμία οξειδοαναγωγική αντίδραση.

3. Αν στο γαλβανικό στοιχείο συνδέσουμε ανάστροφα εξωτερική πηγή με Εεξ.< Εγαλβ.στοιχείου, τότε το γαλβανικό στοιχείο δεν μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρολυτικό και συνεχίζονται να πραγματοποιούνται οι ίδιες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις με μειωμένη όμως ένταση ρεύματος.

4. Σύγκριση γαλβανικού – ηλεκτρολυτικού στοιχείου

<p>1. Η λειτουργία του γαλβανικού στοιχείου στηρίζεται στην πραγματοποίηση μιας αυθόρμητης οξειδοαναγωγικής αντίδρασης. Στο γαλβανικό στοιχείο του Daniell πραγματοποιείται η αυθόρμητη αντίδραση:</p> $\text{Zn(s)} - \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Cu(s)}$	<p>1. Προσφέρεται ενέργεια για την πραγματοποίηση μιας μη αυθόρμητης οξειδοαναγωγικής αντίδρασης. Στο γαλβανικό στοιχείο του Daniell που μετατρέπεται σε ηλεκτρολυτικό, πραγματοποιείται η μη αυθόρμητη οξειδοαναγωγική αντίδραση:</p> $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} \text{ Cu(s)} \longrightarrow \text{Zn(s)} \text{ Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$
<p>2. Η χημική ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική</p>	<p>2. Η ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται χημική</p>
<p>3. Το ηλεκτρόδιο στο οποίο πραγματοποιείται οξείδωση αποτελεί την άνοδο και είναι αρνητικά φορτισμένο, ενώ αυτό στο οποίο πραγματοποιείται αναγωγή αποτελεί την κάθοδο και είναι θετικά φορτισμένο.</p>	<p>3. Το ηλεκτρόδιο στο οποίο πραγματοποιείται οξείδωση αποτελεί την άνοδο και είναι θετικά φορτισμένο (συνδέεται με το θετικό πόλο της εξωτερικής πηγής), ενώ αυτό στο οποίο πραγματοποιείται αναγωγή αποτελεί την κάθοδο και είναι αρνητικά φορτισμένο</p>
<p>4. Στο γαλβανικό στοιχείο Daniell πραγματοποιούνται οι παρακάτω ημιαντιδράσεις:</p> $\text{Zn(s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^-$ $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu(s)}$	<p>4. Στο ηλεκτρολυτικό πραγματοποιούνται οι παρακάτω ημιαντιδράσεις:</p> $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn(s)}$ $\text{Cu(s)} \longrightarrow \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^-$

5 Ηλεκτρόλυση - Γαλβανοπλαστική

Ηλεκτρόλυση είναι το σύνολο των αντιδράσεων οξειδωσης και αναγωγής που λαμβάνουν χώρα σε ένα τήγμα ή διάλυμα ενός ηλεκτρολύτη, όταν εφαρμόσουμε κατάλληλη διαφορά δυναμικού στα άκρα των ηλεκτροδίων.

Κατά την ηλεκτρόλυση μπορούν να συμβούν τα εξής:

- α. Ένα ιόν ή ένα μόριο σε διάλυμα μπορεί να οξειδωθεί ή να αναχθεί στο αντίστοιχο ηλεκτρόδιο.
- β. Ο ίδιος ο διαλύτης (π.χ. το νερό) μπορεί να οξειδωθεί ή να αναχθεί στο αντίστοιχο ηλεκτρόδιο.
- γ. Το ίδιο το μεταλλικό ηλεκτρόδιο μπορεί να οξειδωθεί ελευθερώνοντας ιόντα του μετάλλου στο διάλυμα.

Μια σημαντική εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης είναι η επιμετάλλωση. Στη βιομηχανία μεταλλικών αντικειμένων (μαχαιροπίρουνα, διακοσμητικά, αυτοκίνητα, κ.λ.π.) ένα αντικείμενο φτιαγμένο από ένα μέταλλο ή κράμα συχνά επικαλύπτεται από ένα στρώμα άλλου «ευγενέστερου» μετάλλου, είτε για προστασία είτε για διακόσμηση.