

வேதி மின்கலன்கள் (ELECTROCHEMICAL CELLS)

மின்பகுளி மற்றும் கால்வணிக மின்கலன்கள் (Electrolytic and Galvanic cells)

1. மின்பகுளி மின்கலன்கள் எலக்ட்ராலிடிக்க (electrolytic) மற்றும் கால்வணிக மின்வேதி மின்கலன்கள் (Galvanic cells) என மின்கலன்கள் என இருவகைப்படும்.
2. ஒரு மின்பகுளி மின்கலத்தில் மின்னாற்றல் ஏற்றுக்கொள்ளப்பட்டு ஒரு வேதிமாற்றம் நிகழ்கிறது.
3. ஒரு கால்வணிக மின்கலத்தில் வேதிவினை நிகழ்கிறது மின்னாற்றல் வெளிவிடப்படுகிறது.
4. தேக்க மின்கலன்கள் (storage Cells or accumulators) என மூன்றாவது வகை மின்கலனும் உண்டு. இதில் வேதி ஆற்றலாக மின் ஆற்றல் தேக்கி வைக்கப்படுகிறது. பின்னர் தேவையான நேரத்தில் இது பயன்படுகிறது.

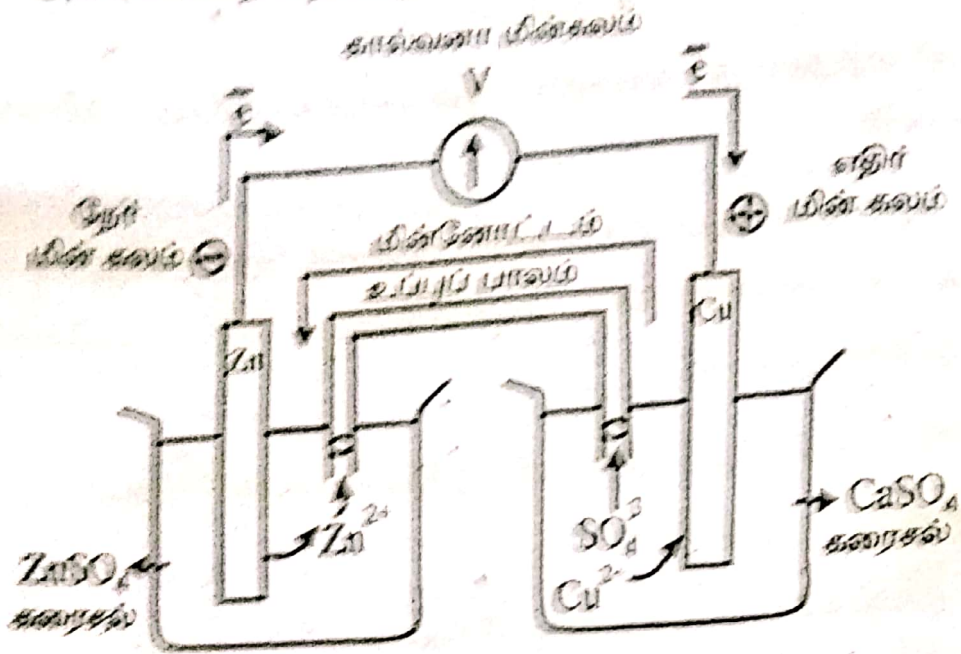
மின்பகுளி மின்கலம்

படம் மற்றும் கலவினை அலகு -1ல் பக்கம் 1-5ல் பார்க்கவும்.

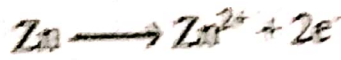
வேதிமின்கலம்

வேதியாற்றலைச் செலவிட்டு மின்னாற்றலை உண்டுபண்ணும் கருவி கால்வணிக மின்கலமாகும். அது வேதி மின்கலம் அல்லது மின்கலம் எனவும் அழைக்கப்படுகிறது. ஒரு மின்கலத்தில் இருமின்முனைகளும் ஒரு மின்பகுளி கரைசலும் இருக்கும். மின்பகுளிக் கரைசல் மற்றும் அதனுள் வைக்கப்பட்டிருக்கும். மின்முனை ஆகிய இரண்டும் சேர்ந்து அரை மின்கலம் என அழைக்கப்படுகிறது. இத்தகைய இரு அரைமின்கலன்களைக் கொண்டது. ஒரு கால்வணிக மின்கலம் ஆகும். ஒரு கால்வணிக மின்கலத்திற்கான எடுத்துக்காட்டு டேனியல் மின்கலம் ஆகும். இதிலுள்ள இரண்டு அரை மின்கலன்களாவன.

- i. Zn^{2+} அயனிகளைத் தொடருக கொண்டிருக்கும் Zn தண்டு மற்றும்
- ii. Cu^{2+} அயனிகளைத் தொடருக கொண்டிருக்கும் Cu தண்டு ஆகியவை



இங்கு மின்முனைவில் மின்வரும் ஆக்ஸிஜனேற்ற வினையின் மூலம் எலக்ட்ரான்கள் உருவாக்கப்படுகின்றன.



வேலிச்சுற்றில் எலக்ட்ரான்களைத் தள்ளும் இத்தகைய மின்முனைகள் நேர்மின்முனைகள் எனப்படுகின்றன. நேர்மின் முனையில் ஆக்ஸிஜனேற்றம் நிகழ்கிறது. இம்முனை எதிர்குறி (-) பெற்றிருக்கும்.

மேற்கண்ட பிடியில் இவ்வாறு பெறப்பட்ட எலக்ட்ரான்கள் வேலிச்சுற்றின் வழியாக நகர்ந்து காப்பர் மின்முனையில் நுழைகின்றன இங்கு மின்வரும் ஒடுக்க வினை நிகழ்கிறது.



வேலிச்சுற்றிலிருந்து எலக்ட்ரான்கள் இழுக்கும் இத்தகைய மின்முனைகள் எதிர்மின் முனைகள் எனப்படும். எதிர்மின் முனையில் ஒடுக்கம் நிகழ்கிறது. இம்முனை நேர்குறி (+) பெற்றிருக்கும்.

ஒரு மின்வேதி கலத்திற்கும் மின்பகுளி கலத்திற்கும்
இடையே உள்ள வேறுபாடுகள்

மின்வேதிக் கலன்	மின்பகுளிக் கலன்
1. இது மின்சாரம் தயாரிக்க பயன்படும் சாதனம்	மின்பகுளியைச் சிதைக்கப் பயன்படும் சாதனம்.
2. மின்முனைகளில் நடைபெறும் நிகர வேதி வினைக்குரிய ஆற்றல் மின்னாற்றல் மாற்றப் படுகிறது.	வெளியிலிருந்த செலுத்தப் படும் மின்னாற்றல் மின்பகுளியைச் சிதைக்கிறது.
3. நேர்மின்முனை (-) குறியைப் பெறுகிறது. எதிர்மின்முனை (+) குறியைப் பெறுகிறது.	நேர்மின்முனை மின்சாரம் செலுத்தும் பாட்டரியின் (+) முனையுடனும் எதிர்மின் மின்முனை (-) முனையுடனும் பொருத்தப்படுகிறது.
4. எடுத்துக்காட்டு: டேனியல் மின்கலன், சல்பேட்டில் துத்தநாக தகடு உள்ளது. காப்பர் சல்பேட்டில் காப்பர் தகடு உள்ளது. கரைசல்கள் உப்புப் பாலத்தால் இணைக்கப் பட்டுள்ளன.	எடுத்துக்காட்டு: காப்பர் மின்பகு கலன், இதில் காப்பர் சல்பேட் கரைசல் உள்ளது. அதில் இரு காப்பர் தகடுகள் வைக்கப்பட்டுள்ளன.

மீள் மற்றும் மீளா மின்கலன்கள் :
(Reversible and irreversible cells)

பின்வரும் பண்புகளைப் பெற்றிருக்கும் மின்கலன்கள் மீள் மின் கலன்களாகும்.

1. செலுத்தும் மற்றும் எதிர்க்கும் வினைகள் ஒன்றிலிருந்து மிகச் சிறிய அளவே வேறுபட்டிருக்கும்.

2. மின்கலத்தில் நிகழும் எந்த ஒரு மாற்றத்தையும் அம்மாற்றத்தை நிகழ்த்தும் ஆற்றலை விட மிகச்சிறிதளவு ஆற்றலைப் பயன்படுத்தி மீளும் படி செய்து விடலாம்.
3. இந்த நிபந்தனைகளுக்குக் கட்டுப்படாத மின்கலன்கள் மீளா மின்கலன்கள் எனப்படுகின்றன.

எடுத்துக்காட்டுகள்: HCl கரைசலுக்குள் அமிழ்த்தி வைக்கப் பட்டுள்ள ஹைட்ரஜன் மற்றும் குளோரின் மின்முனைகளைக் கொண்ட மின்கலம் மீளா மின்கலத்திற்கான எடுத்துக்காட்டு ஆகும்.

H₂SO₄ கரைசலுக்குள் அமிழ்த்தி வைக்கப்பட்டிருக்கும் சிங்க் மற்றும் சில்வர் மின்முனைகளைக் கொண்ட மின்கலம் மீளா மின்கலத்திற்கு எடுத்துக்காட்டாகும்.

மின்வேதி மின்கலன்களின் வழக்கமான எழுதுமுறைகள்:
(Conventional representation of electrochemical cells)

இரு புள்ளிகளுக்கிடையே மின்னழுத்த வேறுபாடு இருந்தால்தான் அவ்விரு புள்ளிகளுக்கிடையே மின்சாரம் பாயக்கூடும். ஒரு கால்வானிக் மின்கலத்தில் இரு மின்முனைகளும் வெவ்வேறு மின்முனை அழுத்தத்தைப் பெற்றிருப்பதால்தான் மின்சாரம் அதன் வழியே பாய்கிறது. உயர்மின்னழுத்தத்தைக் கொண்ட மின்முனைக்கு மின்னோட்டம் பாயக் காரணமாக உள்ள, மின் அழுத்தங்களில் உள்ள வேறுபாடுதான் EMF (மின்னழுத்த வேறுபாடு) எனப்படும்.

ஒரு மின்வேதி மின்கலன் இரண்டு மின்முனைகளைக் கொண்டுள்ளது. மின்கலன் ஒன்று நம் எதிரே வைக்கப்பட்டுள்ளதாகக் கொள்வோம். ஒரு மின்முனை வலதுபுறமும் மற்றொன்று இடது புறமும் இருக்கட்டும்.

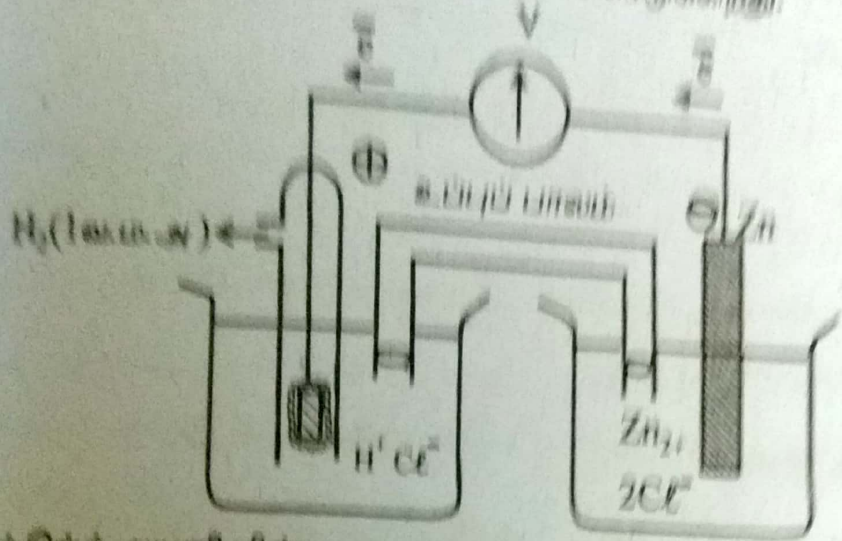
மின்கலனில் மின்உந்து வினைக்கான வரையறை கீழ்வருமாறு.

$$E_{\text{செல்}} = E^{\circ}_{\text{வலது}} - E^{\circ}_{\text{இடது}}$$

விளக்கம் : நாம் எடுத்துக்கொள்ளும் மின்கலனில் ஒரு சிங்க் அயனி மின்முனை மற்றும் ஒரு ஹைட்ரஜன் மின்முனை இருப்பதாகக் கொள்வோம்.

இரு மின்முனைகளும் ஒரு உப்பு பாலத்தால் (Salt Bridge) சேர்க்கப்பட்டுள்ளன.

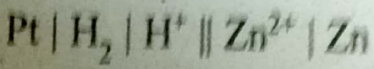
உப்பு பாலம் என்பது ஒரு குழாயில் உள்ள KCl : ஆகி பூரிதம் ஆக்கப்பட்ட அரைகள் (0.1M : 0.1M) இரண்டினாலும் இந்த உப்பு பாலம் சேர்க்கப்பட்டுள்ளது. உப்புக் கரைசலைப் பிரித்து வைக்கிறது ஆனால் இரண்டுமே (ப) மின்முனைகளைப் தொடுக்கிறது.



சிங்க் சிங்க் அயனி மின்முனை வலது பக்கத்தில் இருப்பதாகக் கொள்வோம். அதன் emf

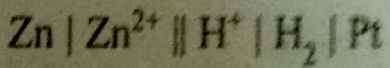
$$E = E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} - E^{\circ}_{H^+/H_2}$$

இம்மின்கலனின் குறியீடு



மேலே உள்ள குறியீட்டி ஒற்றைக் குத்துக் கோடு நிலைமைகளின் நிலையாகும். இரட்டைக் குத்துக் கோடுகள் மின்முனை அமைப்பு அரைமின்கலன்) களுக்கிடையேயான சந்திப்பைக் குறைக்கிறது.

ஹைட்ரஜன் மின்முனை வலது பக்கம் வைப்போமாயின் குறியீடு



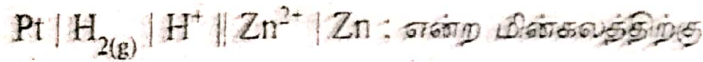
இந்த மின்கலன் பகா மின்கலன் (cell prime) எனப்படும்.

இதன் emf

$$E^{\circ} = E_{H^+, H_2} - E_{Zn^{2+}, Zn} = -E$$

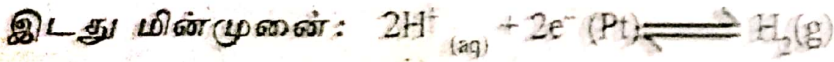
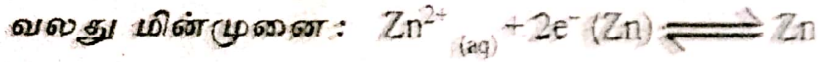
மேற்படி குறியீடுகள் எந்த ஒரு விதியின் அடிப்படையிலும் கூறப்பட்டவை அல்ல. E நேர்மதிப்பு அல்லது எதிர்மதிப்பு கொண்டிருக்கலாம். ஒரு மின்கலனை ஒரு குறிப்பிட்ட முறையில் தான் எழுத வேண்டுமென்ற கட்டாயமில்லை ஆனால் ஒரு குறிப்பிட்ட கணக்கீடு முழுவதும் மின்கலனை ஒரே முறையிலேயே எழுத வேண்டும்.

மின்கல வினை:



$$E = E_{Zn^{2+}, Zn} - E_{H^+, H_{2(g)}}$$

இரண்டு சமநிலைகளிலுமே எலக்ட்ரான்கள் வினைபடு பொருள் பக்கம் இருக்குமாறு எழுதப்படுகின்றன.



வலதிலிருந்து இடதைக் கழித்தால் அதாவது (1) - (2)



மின்கலனில் நிகழக்கூடிய மின்னியல் மற்றும் வேதியியல் மாற்றங்களை இவ்வினை கொடுக்கிறது. அதாவது



மின்விசை மாற்றங்களின் போது உடன் நிகழக்கூடிய இந்தவேதி வினையே மின்கலவினை எனப்படும்.

ஒரு மின்கலத்தின் மின்உந்து விசை : (EMF)

(Electro Motive force of a cell)

இரண்டு புள்ளிகளுக்கிடையே ஒரு மின்னழுத்த வேறுபாடு இருந்தாலன்றி ஒரு புள்ளியிலிருந்து மற்றொரு புள்ளிக்கு கால்வாசி

மின்கலனில் ஒரு மின்முனையிலிருந்து மற்றொரு மின்முனைக்கு ப
பாய்கிறதென்றால் அந்த இரு மின்முனைகளும் மாறுபட்ட
மின்னழுத்தங்களைக் கொண்டிருக்கும். ஒரு மின்முனையிலிருந்து (உயர்
மின்னழுத்தம்) மற்றொரு மின்முனைக்கு (குறைந்த மின்னழுத்தம்)
மின்விசைப் பாயுமாறு இரு மின்முனைகளுக்கிடையே அமையும்
மின்னழுத்த வேறுபாடே மின்கலனில் மின் உந்து விசை (EMF) எனப்படும்

மின் உந்து விசையை (EMF) அளவிடல்:

ஒரு வோல்ட்மீட்டரின் இரு முனைகளையும் ஒரு மின்கலனில் இரு
மின்முனைகளுடன் இணைத்து மின்கலனில் emf ஐக் காணலாம். வோல்ட்
மீட்டரில் நேரடியாக மின்னழுத்த வேறுபாடை அளக்கலாம். ஆனால் இந்த
முறையில் இரு முக்கியமான குறைபாடுகள் உள்ளன.

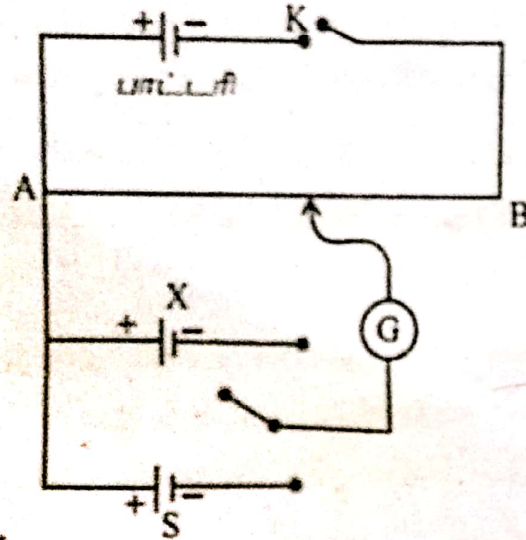
1. அளவீட்டின் போதே மின்கலனிலிருந்து ஒரு சிறிது மின்விசை
உறிஞ்சப்படுவதால் ஓரளவுக்கு வேதிவினை நிகழ்கிறது. இது மின்பகுளியின்
செறிவைப் பாதிக்கலாம்.

2. மின்கலனில் (அக) தடையை மீண்டு வர emf ன் ஒரு பகுதி
பயன்படுத்தப்பட்டு விடுகிறது. இதனால் வோல்ட் மீட்டர் கொண்டு
அளவிடப்படும் மின்னழுத்த வேறுபாடு மின்கலனின் சரியான emf ஆக
அமையாது.

போகன்டிராஃப் ஈடுசெய்யும் கொள்கை (Poggendorff's Compensation
Principle) யைப் பயன்படுத்தி ஒரு மின்னழுத்தமானி (Potentiometer)
கொண்டு சரியான emf அளவீடு செய்யப்படுகிறது.

படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளவாறு இணைப்புகள்
கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. இந்த அமைப்பின் உயர்ந்த தடை கொண்ட AB
என்ற சீரான கம்பி உள்ளது. மாறாத emf கொண்ட தேக்க மின்கலம்,
மின்னழுத்தமானியின் கம்பி AB யின் இருமுனைகளுடனும்
இணைக்கப்படுகிறது. இந்த தேக்க மின்கலத்திலுள்ளது emf
அளவிடப்படவேண்டிய மின்கலத்தின் emf ஐ விடக் கூடுதலாக இருக்க

வேண்டும். தேக்க மின்கலனின் நேர்மின் துருவம் இணைக்கப்பட்டுள்ள (A) இடத்தில் காணப்பட வேண்டிய (X) என்ற மின்கலத்தின் நேர்மின்துருவமும் இணைக்கப்படுகிறது. ஒரு கால்வனாமீட்டர் மற்றும் தொடுசாவி ஆகியவை படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளவாறு இணைக்கப்பட்டுள்ளது. கால்வனா மீட்டரில் முன் ஆடாத வரை (null deflection) பூஜ்ய விலகல் (தோன்றும் வரை) தொடு சாவி J கம்பி AB யின் மீது அங்குமிங்குமாக நகர்த்தப்படுகிறது. இப்போது J கம்பி யின் மீது அங்குமிங்குமாக நகர்த்தப்படுகிறது. இப்போது J என்ற இடம் குறித்துக் கொள்ளப்படுகிறது. மின்கலனின் emf E_x கம்பியின் என்ற நீளத்திற்கு நேர் விகிதத்தில் இருக்கும்.



அதாவது $E_x \propto AJ$

X என்ற மின்கலனுக்குப் பதிலாக ஒரு திட்ட மின்கலன் (S இதனுடைய emf மதிப்பு தெரியும்) இணைக்கப்படுகிறது. தொடுசாவி முன்போல் நகர்த்தப்பட்டு பூஜ்ய விலக்குப் புள்ளி காணப்படுகிறது. இப்போதை இடம் J எனக் கொள்வோம் திட்ட மின்கலனில் emf

$$E_s \propto AJ'$$

ஆகவே

$$\frac{E_x}{E_s} = \frac{AJ}{AJ'}$$

அல்லது

$$E_x = \frac{AJ}{AJ'} \times E_s$$

E_s மதிப்பை தெரிந்து E_x ஐக் கண்டறியலாம்.

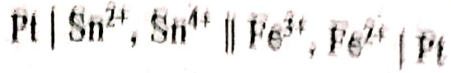
மின்கல மின் உந்து விசையைக் (EMF) கணக்கிடலாம்

எந்த இரு மின்முனைகளின் இணைக்கப்பட்டு மின்கலன் பெறப்பட்டிருந்தாலும் அதன் EMF (மின் உந்து விசை) கணக்கிடுவதற்கு ஒரே முறைதான் மின்பற்றப்படுகிறது அதாவது

$$\text{எ.கா- } E = E_{\text{வலது}} - E_{\text{இடது}}$$

ஒவ்வொரு அரை மின்கலனின் EMF டு நொர்ன்ஸ்ட் சமன்பாடு கணக்கிடப்படுகிறது.

கீழ்க்கண்ட மின்கலனை எடுத்துக் கொண்டால்



RHS அரை மின்கலவினை



LHS அரை மின்கலவினை



மின்கலவினை (3) - (4)



மின்கல EMF,

$$E_{\text{மி.க}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}}$$

(குறிப்பு : மி.க = மின்கலன்)

அரை மின்கல வினைகளுக்கான நொர்ன்ஸ்ட் சமன்பாடுகளாவன:

$$E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^2 \cdot a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}^2 + a_{\text{Sn}^{4+}}} \dots (7)$$

$$\text{மற்றும் } E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{2+}}^2}{a_{\text{Sn}^{4+}}^2} \dots \quad (8)$$

(6) மற்றும் (7) ஐ (8) ல் பதிலீடு செய்தால்

$$E_{\text{மி.க}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E^{\circ}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}^2}{a_{\text{Fe}^{3+}}^2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{2+}}^2}{a_{\text{Sn}^{4+}}^2} \dots \quad (9)$$

$$\text{அதாவது } E_{\text{மி.க}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E^{\circ}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}^2 a_{\text{Sn}^{2+}}^2}{a_{\text{Fe}^{3+}}^2 a_{\text{Sn}^{4+}}^2} \dots \quad (10)$$

இதே முடிவை மின்கல வினையைப் பார்த்தே பெறலாம்.

மின்கல வினைகட்கான வெப்ப இயக்கவியல் பண்புகளைக் கணக்கிடல் (ΔG , ΔH , ΔS , மற்றும் K) CALCULATION OF THERMODYNAMIC QUANTITIES (ΔG , ΔH , ΔS , AND K)

ஒரு மீளும் மின்கலத்தின் மின் ஆற்றல் அக்கலத்தில் நிகழும் வினையின் கட்டிலா மாற்றல் இழப்பிற்குச் ($-\Delta G$) சமம் என கிப்ஸும் ஹெல்மோல்ட்ஸும் தனித்தனியே சுட்டிக்காட்டினார்.

ஒரு மின்முனையில் n எலக்ட்ரான்களை வெளிவடிப்படுவதற்காக (அல்லது மறு முனையில் எடுத்துக் கொள்ளப்படுவதாக) இருக்கட்டும். இப்போது முழு வினையில் உண்டாக்கப்படும் மின் ஆற்றல் 'nF' ஆகும் E என்பது EMF ஆனால் அம்மின்கலம் வழங்கும் மின்னாற்றல் nFE ஆகும். கிப்ஸ் மற்றும் ஹெல்மோல்ட்ஸ் ஆகியவர்களின் கூற்றுப்படி க்குச் சமம்

$$\text{அதாவது } nFE = (-\Delta G) \dots \quad (11)$$

கட்டிலா ஆற்றல் மாற்றத்தை (ΔG) கணக்கிடலாம்.

கிப்ஸ் ஹெல்மோல்ட்ஸ் சமன்பாட்டிலிருந்து மாறா அழுத்தத்தில் உள்ள ஒரு அமைப்பின் கட்டிலா ஆற்றல் மாற்றத்தில் ஏற்படும் இழப்பு

$$-\Delta G = -\Delta H - T \left[\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right]_P \dots \quad (12)$$

இதில் $-\Delta H$ என்பது அமைப்பின் எந்தால்பி இழப்பு (அல்லது) மாறா அழுத்தத்தில் வினையின் வெப்பம் ஆகும். (11) ஐ (12) ல் பதிலீடு செய்யவும்.

$$nFE = -\Delta H - T \left[\frac{\partial(-nFE)}{\partial T} \right]_p$$

$$nFE = -\Delta H + TnF \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_p \quad \dots \quad (13)$$

ஏனெனில் n மற்றும் F ஆகியவை மாறிலிகள். முழுச் சமன்பாட்டையும் nF ஆல் வகுக்க சமன்பாடு (13)

$$E = -\left[\frac{\Delta H}{nF} \right] + T \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_p \quad \dots \quad (14)$$

என்றாகிறது. $\left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_p$ என்ற உறுப்பு மின்கலத்தில் ன் வெப்பநிலைக்கு குணகம் எனப்படுகிறது.

$$\left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_p = 0 \text{ ஆனால்}$$

அப்போது $nFE = -\Delta H$

$$\left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_p = +Ve \text{ ஆனால்}$$

அதாவது அதிகரிக்க அதிகரிக்க யும் அதிகரிக்குமானால் அப்போது $nFE > -\Delta H$ இதற்குத் தேவையான கூடுதலான ஆற்றலை சூழல் வழங்குகிறது. இது இயலவில்லையெனில் மின்கலம் செயல்படும் போது அதன் வெப்பநிலை குறைகிறது.

$$\left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_p = -Ve \text{ ஆனால்}$$

(அதாவது T அதிகரிக்க அதிகரிக்க E குறையுமானால்) அப்போது

$$nFE < -\Delta H$$

இவ்விரு மதிப்புகளுக்கிடையே உள்ள வேறுபாடு வெப்பமாகக் குழலுக்குத் தரப்படுகிறது. அது இயலவில்லையானால் மின்கலம் செயல்படும் போது அதன் வெப்பநிலை அதிகரிக்கிறது.

$$E \text{ மற்றும் } \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_p$$

ஆகியவற்றை அளந்து சமன்பாடு (13) ஐப் பயன்படுத்தி வெப்ப இயக்கவியல் பண்புகளாகிய ΔG , ΔH மற்றும் ΔS ஆகியவைகளைக் கணக்கிடவும்.

என்தால்பி மாற்றத்தை (ΔH) கணக்கிடுதல்:

சமன்பாடு (13)

$$nFE = -\Delta H + TnE \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_p$$

$$\therefore \Delta H = -nFE + TnE \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_p$$

$$\Delta H = -nF \left\{ E - T \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_p \right\} \dots (15)$$

இவ்வாறாக E மற்றும் $\left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_p$ ஆகியவற்றை அளந்து என்தால்பி மாற்றமாகிய ΔH ஐப் பெறலாம்.

... (11) ...

$$dE = dT$$

... (11) ...

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad \dots \quad (16)$$

... (16) ...

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = dS \quad \dots \quad (17)$$

... (17) ...

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = dS \quad \dots \quad (18)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = dS$$

... (18) ...

$$\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\Delta S}{\Delta T} \quad \dots \quad (19)$$

$$dE = \frac{\Delta S}{\Delta T} = dT \quad \dots \quad (20)$$

... T_1 ... T_2 ...

$$\int_{E_1}^{E_2} dE = \frac{\Delta S}{nF} \int_{T_1}^{T_2} dT$$

அதாவது, $E_2 - E_1 = \frac{\Delta S}{nF} (T_2 - T_1) \dots (21)$

அல்லது $E_2 - E_1 + \frac{\Delta S}{nF} (T_2 - T_1) \dots (22)$

emf வெப்பநிலையைச் சார்ந்துள்ளது என்பதை சமன்பாடு (22) காட்டுகிறது. அதாவது E என்பது T யின் ஒருபடிச் சார்பு என்பதை (22) காட்டுகிறது.

இவ்வாறாக இரு வேறு வெப்பநிலைகளில் ஒரு மின்கலத்தின் emf களை அளந்து (22) ஐப் பயன்படுத்தி ΔS ஐக் கணக்கிடலாம்.

ΔG ஐக் கணக்கிடல்:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

என்பது நமக்குத்தெரியும் எனவே ΔH மற்றும் ΔS ஆகியவற்றின் இவ்வினைக்காக மின்கல மின்உந்துவிசையின் குறியிலிருந்து நிர்ணயிக்கலாம்.

அட்டவணை

ΔG	E	மின்கல வினை
-	+	தன்னிச்சையானது (வினை நிகழும்)
+	-	தன்னிச்சையானதல்ல (வினை நிகழாது)
சுழி	சுழி	சமநிலையிலுள்ளது.

மின்முனை வினைகள்: (Electrode reactions)

பல்வேறு மின்முனைகள் வழியாக மின்சாரம் செலுத்தப்படும் போது அலைகளில் நிகழும் வினைகளே மின்முனை வினைகள் எனப்படும். ஒவ்வொரு வகை மின்முனையிலும் நிகழும் வினைகள் மேலே தரப்பட்டுள்ளன.

நெர்ன்ஸ்ட் சமன்பாட்டை வருவித்தல் (மின்கலன்களும் ஒற்றை மின்முனை அழுத்தமும்) (Nearest equation Derivation of cell E.M.F and single electrode potential)

வான்ட்ஹாஃப் சமன்பாட்டிலிருந்து

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q_p \quad \dots \quad (1)$$

என்பது நமக்குத் தெரியும். இங்கு ΔG என்பது மின்கல வினைக்கான கட்டிலா ஆற்றல் மாற்றம் ஆகும். 'n' சமானங்களை உள்ளடக்கியுள்ள ஒரு மின்கல வினைக்கு

$$\Delta G = -nFE \quad \dots \quad (2)$$

$$\Delta G^{\circ} = \text{என்பது திட்ட கட்டிலா ஆற்றல் மாற்றம்}$$

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} \quad \dots \quad (3)$$

(2) மற்றும் (3) ஐ (1) - ல் பதிலீடு செய்ய,

$$-nFE = -nFE^{\circ} + RT \ln Q_p \quad \dots \quad (4)$$

(4) ஐ $-nF$ ஆல் வகுக்க

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q_p \quad \dots \quad (5)$$

இங்கு $Q_p = \frac{\text{விளைபொருள்களின் வினைதிறன்களின் பெருக்கம்}}{\text{வினைபடு பொருள்களின் வினை திறன்களின் பெருக்கம்}}$

சமன்பாடு (5) மின்சலத்திற்கான நெர்னஸ்ட் சமன்பாடு ஆகும். ... (5)

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303RT}{nF} \log Q_p \quad \dots (6)$$

அல்லது $E = E^{\circ} - \frac{0.05915}{n} \log Q_p \quad \dots (7)$

[(6) ல் பின்வரும் மதிப்புகளை பதிவிடு செய்து (7) பெறப்பட்டுள்ளது.]

$$R = 8.314 \text{ ஜூல்கள்/முகிரி மோல்}; T = 298K;$$

$$F = 96,490 \text{ கூலும்ப்கள்}$$

298 K யில் $M^{n+} + ne^{-} \longrightarrow M$ என்ற வினைக்கு

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{[M]}{[M^{n+}]} \quad \dots (8)$$

சமன்பாடு (8) மின்முனையின் அழுத்தத்தைத் தருகிறது. ஒரு தனிமத்தின் வினை திறனாகிய $[M = 1]$ என்பது நமக்குத் தெரியும். எனவே (8) பின்வருமாறு ஆகிறது.

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{1}{[M^{n+}]}$$

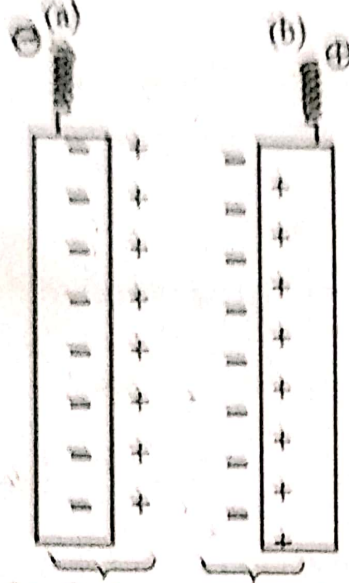
அல்லது $E = E^{\circ} + \frac{2.303RT}{nF} \log [M^{n+}] \quad \dots (9)$

சமன்பாடு (9) மின்முனை அழுத்தத்திற்கான சமன்பாடு ஆகும்.

மின்முனை அழுத்தம் மின்னழுத்தம்: (Electrode Potential)

ஒரு உலோகத் துண்டை அதன் உப்புக்கரைசலில் வைக்கும் போது பின்வரும் இரண்டு வகையான செயல்பாடுகளில் ஏதாவது ஒன்று நடைபெறுகிறது.

(i) மூலக் வகையில் (a) உலோக அணுக்கள் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து உலோகக் கரைசலில் உலோகத்துண்டு விட்டுவிட்டு நேர்மின் அயனிகளாக மாறி கரைசலினால் செல்கின்றன. இதனால் உலோகத்துண்டு எதிர்மின்சுமை பெறுகிறது.



மின் இரட்டை அடுக்குகள்

எதிர்மின்சுமை பெற்ற உலோகத் துண்டு கரைசலில் உள்ள நேர்மின் அயனிகளை ஈர்ப்பதால் உலோகமும் கரைசலும் சந்திக்குமிடத்தில் ஒரு மின் இரட்டை அடுக்கு உண்டாகிறது.

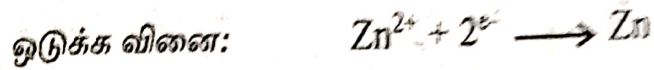
(ii) இரண்டாம் வகையில் (b) கரைசலில் உள்ள உலோக அயனிகள் விரைவில் காரணமாக உலோகத்தண்டின் மீது படிக்கிறது. இதனால் உலோகத் துண்டு நேர்மின்சுமை பெறுகிறது. நேர்மின்னேற்றம் பெற்ற உலோகத்துண்டு கரைசலில் உள்ள எதிர்மின் அயனிகளை ஈர்க்கின்றன. இதனால் உலோகமும் கரைசலும் சந்திக்குமிடத்தில் ஒரு மின்இரட்டை அடுக்கு உண்டாகிறது.

மேற்கண்ட மின் இரட்டை அடுக்கில் உருவாகும் மின்னழுத்த வேறுபாடே மின்முனை அழுத்தம் (Electrode Potential) எனப்படுகிறது. ஒற்றை மின்முனை அழுத்தம் மற்றும் குறியீடுகள் பற்றிய மரபுகள் (single electrode potential and conversion)

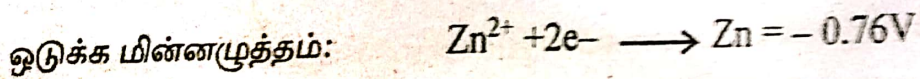
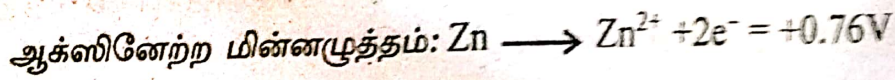
ஒரு மின்முனை ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்முனையாக செயல்படும்போது அதன் மின்முனை அழுத்தம், ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் எனப்படுகிறது.

ஒரு மின்முனையில் ஒடுக்க மின்முனையாக செயல்படும்போது அந்த மின்முனை அழுத்தம், ஒடுக்க மின்னழுத்தம் எனப்படுகிறது.

ஒரு மின்முனையில் ஆக்ஸிஜனேற்ற வினையும் ஆக்ஸிஜனேற்ற ஒடுக்க வினையும் எதிரெதிர் திசையில் நிகழக்கூடிய ஒரே வினையாகும்.



எனவே ஒரு மின்முனையின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தமும், ஒடுக்க மின்னழுத்தமும், சம மதிப்பையும் எதிரெதிரான குறிகளையும் கொண்டிருக்கும் அதாவது, எ.கா



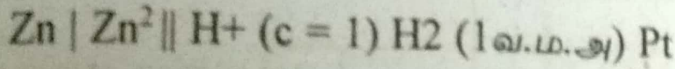
298K-ல் ஒரு மின்முனை அதன் 1M திறன் கரைசலில் இருக்கும்போது ஏற்படும் மின்முனை அழுத்தம் அந்த தனிமத்தின் திட்ட மின்முனை அழுத்தம் என கருதப்படுகிறது.

குறியீடுகள் தொடர்பான மரபுகள்: (Sign conventions)

சோதனைகள் மூலம் தனி மின்முனையின் அதாவது ஒரு அமைதி மின்கலத்தின் மின்முனை அழுத்தத்தை நிர்ணயிக்க முடியாது. இம் மின்முனைகளையும் இணைத்து ஒரு முழு மின் கலமாக்கி அவற்றிகிடையேயான மின்னழுத்த வேறுபாட்டைத் தான் அளக்க முடியும். விதிக்காட்டி (Arbitrarily) ஒரு மின் முனையின் அழுத்தத்தை பூஜ்யம் எனக்

கொண்டு வேறுபல மின்முனைகளின் அழுத்தங்களுக்கான தரலாம். எனவே H^+ அயனியின் வினைதிறன் 1 ஆகவுள்ள வழியே 1 வளிமண்டல அழுத்தத்தில் ஹைட்ரஜன் வாயு H_2 உதவி பெறப்படும் ஒரு மீள் ஹைட்ரஜன் மின் முனையின் மின்னழுத்தம் பூஜ்யம் எனக் கொள்ளப்படுகிறது. இம்மின்முனை திட்ட ஹைட்ரஜன் மின்முனை (SHE) எனப்படுகிறது. இந்த ஹைட்ரஜன் மின்முனையின் அளவுகோலை அடிப்படையாகக் கொண்டே ஏனைய தனி மின்முனை அழுத்தங்கள் குறிப்பிடப்படுகின்றன.

Zn / Zn^{2+} போன்ற மின்முனையின் அழுத்தத்தைக் கண்டுபிடிக்க அது ஒரு திட்ட மின்முனையுடன் (SHE)- இணைக்கப்படுகிறது. இப்போது கிடைக்கப்படும் மின்கலம்



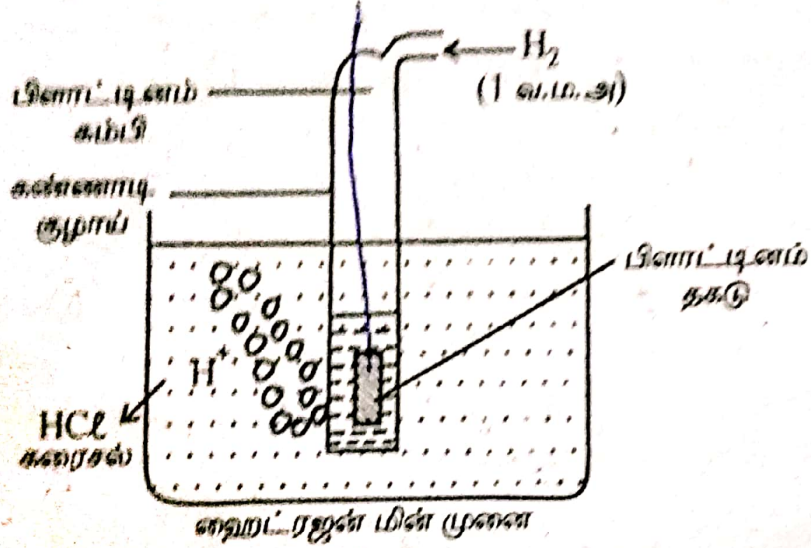
இம்மின்கலத்தின் E.M.F மின்னழுத்தமானி கொண்டு நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. SHE- மின்னழுத்தம் பூஜ்யம் எனக்கொள்ளப்பட்டிருந்தால் மேற்கண்ட மின்கலத்தின் மின்னழுத்தம் தான் $Zn | Zn^{2+}$ மின்முனையில் மின்னழுத்தமாகும்.

மின் முனை மின்னழுத்தங்களின் குறியீடுகள் பற்றிய மரபுகள் : (Sign conversions of electrodes potentials)

IUPAC ஆல் பின்பற்றப்படும் சமீபத்திய மரபு பின்வருமாறு (SHE) யுடன் இணைக்கப்படும் போது ஒரு மின்முனை வினை ஒடுக்க வினையாயின் (அதாவது மின்முனையிலிருந்து எலக்ட்ரான்கள் எடுத்துக் கொள்ளப்படும் வினையாயின்) அம்மின்முனையின் அழுத்ததிற்கு நேர்குறி (+) தரப்படுகிறது. மாறாக (SHE) யுடன் இணைக்கப்படும் போது வினை ஆக்ஸினைற்ற வினையாயின் (அதாவது எலக்ட்ரான்கள் வெளிவிடப்படும் வினையாயின்) அதற்கு எதிர்குறி (-) தரப்படுகிறது.

நிட்ட ஹைட்ரஜன் மின்முனை (Standard hydrogen electrode)

HCl கரைசலைத் தொட்டுக் கொண்டுள்ள பிளாட்டினம் மின்முனையின் மீது தூய ஹைட்ரஜன் வாயு செலுத்தப்படுமாயின் அது ஹைட்ரஜன் மின்முனை எனப்படுகிறது. 1 N HCl கரைசலைத் தொட்டுக் கொண்டுள்ள பிளாட்டினம் மின்முனையின் மீது ஒரு வ.ம அழுத்தத்தில் உள்ள தூய ஹைட்ரஜன் வாயு செலுத்தப்படுமாயின் அத்தகைய அமைப்பு நிட்ட ஹைட்ரஜன் மின்முனை (SHE) அல்லது நார்மல் ஹைட்ரஜன் மின்முனை (NHE) எனப்படுகிறது.



குறியீடு : $H^+ | H_{2(g)} | Pt$

வினை: $H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_{2(g)}$

நடைமுறை மரபில் (SHE)-ன் மின்னழுத்தம் சுழி (0) எனக் கொள்ளப்படுகிறது.

ஒப்பீட்டு மின்முனைகள்: (Reference electrode)

ஒரு மின்முனையினுடைய emf ஐ அதாவது தனி மின்முனை மின்னழுத்தத்தை நிர்ணயிக்க ஒரு ஒப்பீட்டு மின்முனை இன்றியமையாததாக உள்ளது. ஒரு மின்கலம் என்பது இரண்டு அரை மின்முனைகளால் ஆனது என்று ஒரு ஒப்பீட்டு மின்முனையை அமைத்துக் கொண்டு E மீட்டர்

நிர்ணயிக்கப்படுகிறது $E_{\text{கி.க}}$ மற்றும் $E_{\text{ஒ.ம.மு}}$ ஆகியவற்றைத் தெரிந்து
மற்றொரு மின்முனையின் மதிப்பு கணக்கிடப்படுகிறது.

எந்த மின்முனை ஒப்பீட்டு மின்முனையாகப் பயன்படுத்தலாம்?

ஒரு நல்ல ஒப்பீட்டு மின்முனை என்பது கீழ்க்கண்ட நிபந்தனைகளுக்கு
உட்பட்டு இருக்க வேண்டும்.

1. மீண்டும் மீண்டும் உருவாகக் கூடியதாக,
2. எளிதில் அமைக்கப்படக் கூடியதாக, நீண்ட நேரத்திற்கு
பயன்படுத்தக் கூடியதாக,
3. உப்பு அணைப்பு தேவையற்ற இருக்க வேண்டும். தனிமின்முனை
மின்னழுத்தத்தை காண திட்ட ஹைட்ரஜன் மின்முனை ஒரு
ஒப்பீட்டு மின்முனையாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. ஆனால்
SHE ஐ அமைப்பது கீழ்க்கண்ட காரணங்களால் கடினமானதாகும்.

1. H^+ அயனியின் வினை திறனை எப்போதும் 1 ஆக நிர்வகிப்பது
கடினம்.

2. ஹைட்ரஜனுடைய அழுத்தத்தை 1. வ.ம் ஆக நிர்ணயிப்பதும்
கடினம். இந்த இடர்பாடுகளைத் தவிர்க்க துணை ஒப்பீட்டு மின்முனைகள்
(Secondary-reference electrodes) பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இத்தகைய
ஒப்பீட்டு மின்முனைகளில் ஒன்றுதான் காலமல் மின்முனை, காலமில்
மின்முனை (Calomel electrode):

இது ஒரு உலோக கரையாத உப்பு எதிர் மின் அயனி மின்முனையாகும்.

குறியீடு : $Cl_{(aq)}^- | Hg_2Cl_{2(s)}, | Hg$

வினை : $Hg_2Cl_{2(s)} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln [Cl^-]^2$$

காலமல் மின்முனையினுடைய மின்னழுத்தங்கள் அவற்று
பயன்படுத்தப்படும் KCl கரைசலின் செறிவைப் பொருத்திருக்கும்.

வெவ்வேறு காலமல் மின்முனைகளுக்கான திட்ட மின்னழுத்தங்கள்
கீழ்க்கண்ட அட்டவணையில் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை

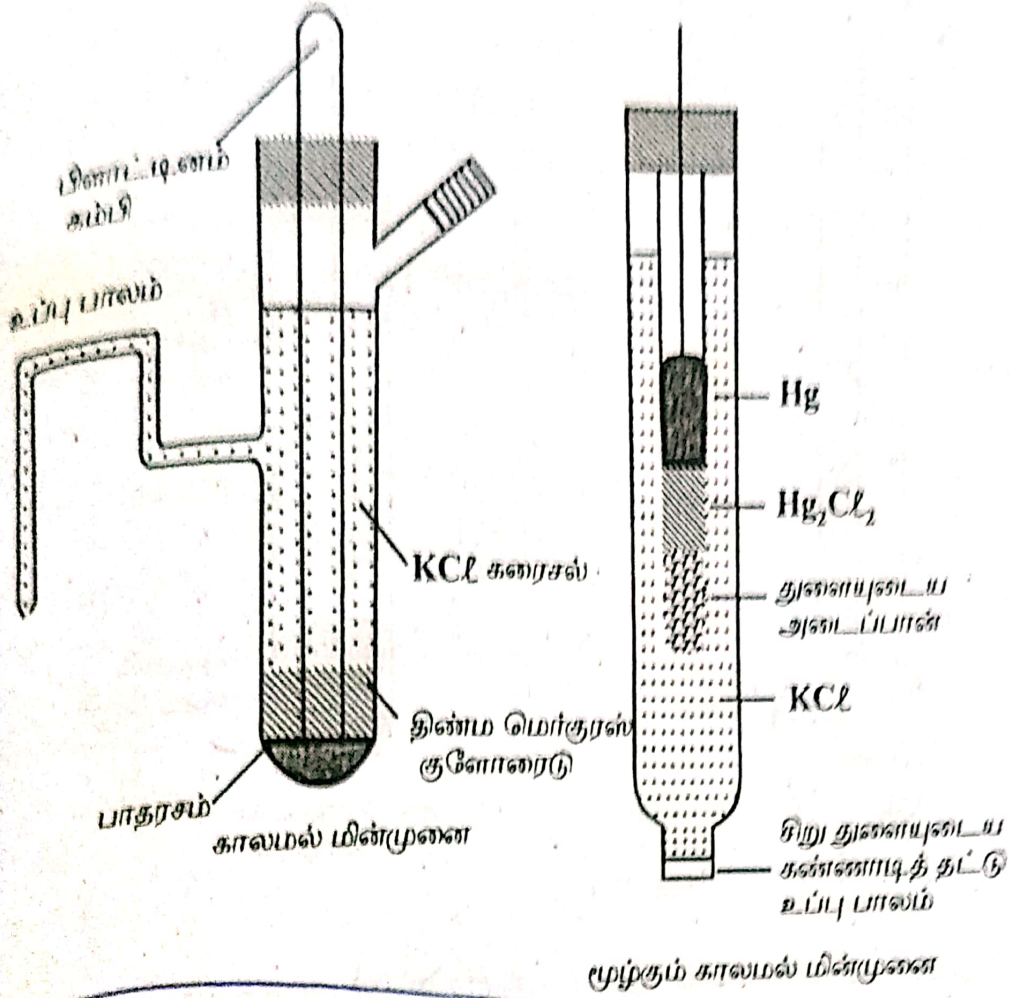
வ. எண்	பெயர்	கரைசல்	வோல்ட்
1.	பூரித காலமல் மின்முனை	பூரித K	+0.242
2.	நார்மல் காலமல்	IN (அ) IM KCl	+0.280
3.	டெசி நார்மல் காலமல் மின்முனை	0.1N (அ) 0.1M KCl	+0.334

பூரித காலமல் மின்முனை எளிதில் தயாரிக்கப்படக்கூடியது. ஆகவே
பொதுவாக அது ஒப்பீட்டு மின்முனையாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.
மூழ்கும் காலமலை பயன்படுத்தினால் உப்புப்பாலம் பயன்படுத்தி
தேவையில்லை.

விளக்கம்:

காலமல் மின்முனையில் பாதரசம் திண்ம மெர்குரஸ் குளோரைடு
மற்றும் KCl கரைசல் ஆகியவை உள்ளன.

ஒரு கண்ணாடிக் குழாயின் அடியில் தூய பாதரசம்
எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது. பாதரசத்தின் மேல் மெர்குரஸ் குளோரைடு
(காலமல்) பசை வைக்கப்படுகிறது. அமைக்கப்படும் மின்முனைவை
பொருத்து பூரிதக் கரைசலாகவோ, நார்மல் கரைசலாகவோ, டெசி நார்மல்
கரைசலாகவோ KCl எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. மின்முனை
குளோரைடு அயனிக்கு மீளும் வகையில் உள்ளது.

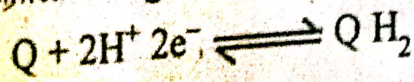


மூழ்கும் காலமல் மின்முனை

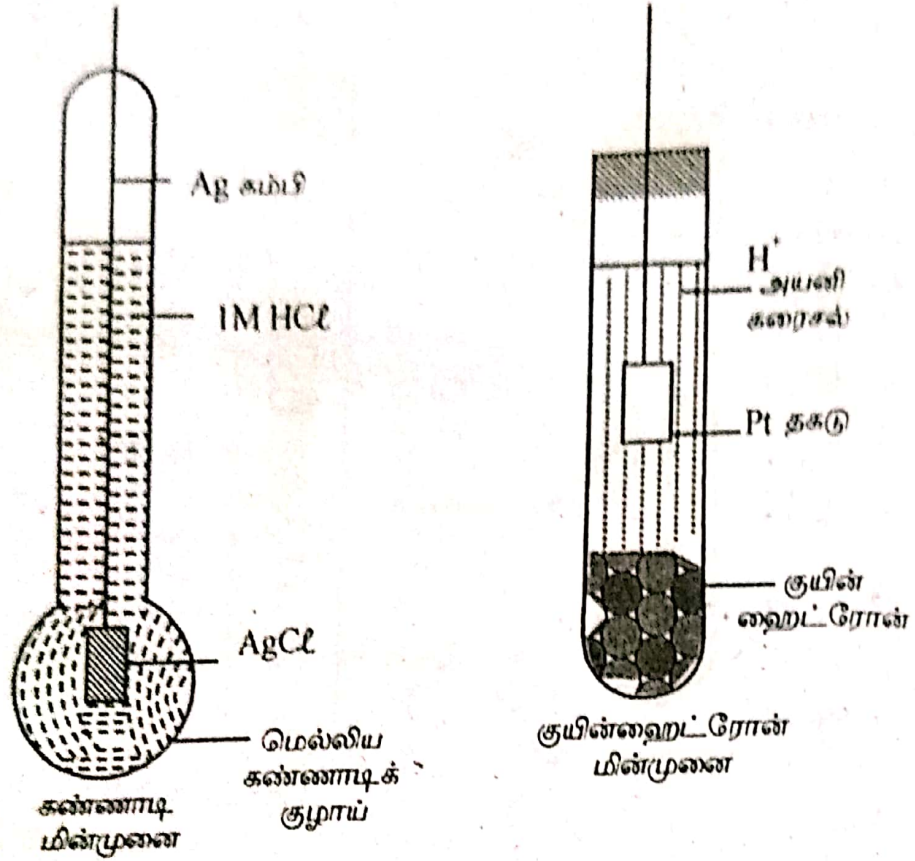
மற்ற திட்ட மின்முனைகள்: (Secondary standard electrodes)

கீழ்க்கண்ட மின்முனைகள் இரண்டாம் நிலை திட்டமின்முனைகளாக பயன்படுத்தப்படுகின்றன. அவை 1. குயின் ஹைட்ரோன் மின்முனை, 2. கண்ணாடி மின்முனை.

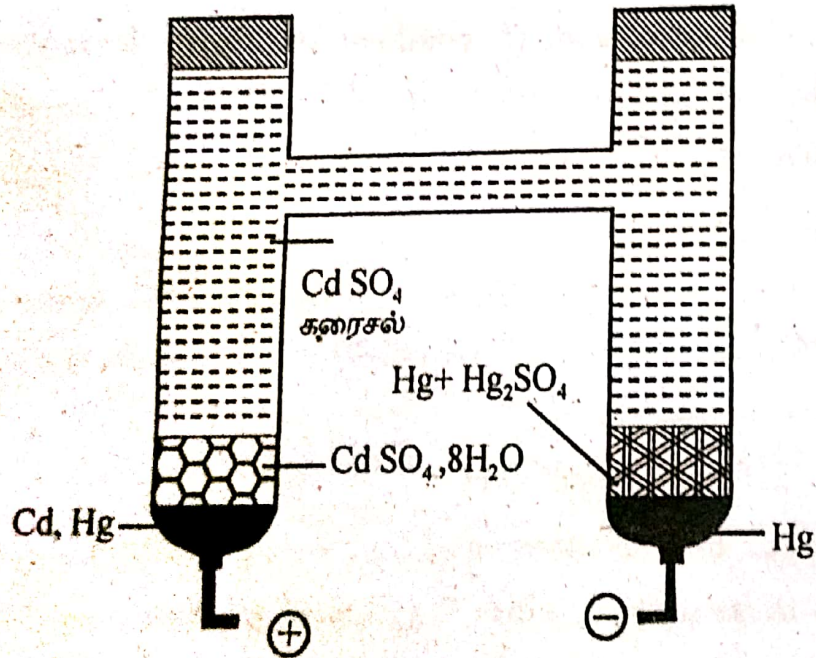
மூழ்கும் காலமல் மின்முனையைப் பயன்படுத்தினால் மின்கலத்தின் emf-ஐ கண்டறிய உப்புப்பாலம் பயன்படுத்தத் தேவையில்லை. குயின் ஹைட்ரோன் மின்முனை வினை:



மேற்கண்ட மின்முனைகளை திட்ட காலமல் மின்முனையுடன் இணைத்து மின்கலத்தின் emf-ஐ அளந்து கரைசல்களின் pH கணக்கிடப்படுகிறது.



வெஸ்டன் மின்கலன் (திட்ட மின்கலன்) அமைப்பு:

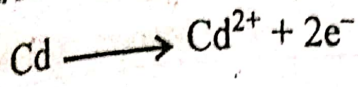


வெஸ்டன் மின்கலன் H- வடிவ கண்ணாடிப் பாத்திரத்தால் ஆனது பாத்திரத்தில் ஒரு குழாயின் அடியில் காட்மியம் அமால்கம் உள்ளது

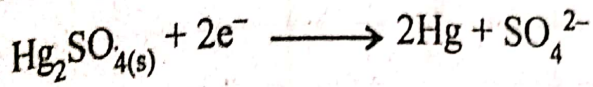
அதன்மேல் $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ படிகங்கள் வைக்கப்பட்டுள்ளன. இது நேர்மின்முனை, பாத்திரத்தின் மற்றொரு குழாயின் அடியில் மெர்குரி உள்ளது. அதன்மேல் மெர்குரி மெர்குரஸ் சல்பேட் ஆகியவற்றின் பசை வைக்கப்பட்டுள்ளது. இது எதிர்மின்முனை, கலத்தின் மற்ற பகுதிகள் நிறைவுற்ற காட்மியம் சல்பேட் கரைசலால் நிரப்பப்பட்டுள்ளது.

கலவினை:

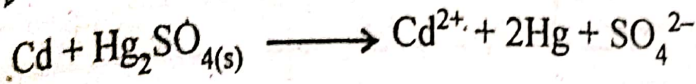
நேர்மின்முனை:



எதிர்மின்முனை:



நிகரவினை:



வெஸ்டன் கலத்தில் நிறைவுற்ற காட்மியம் உள்ளது. கரைசலின் அடர்வு குறைந்தால் கிழே உள்ள திட காட்மியம் சல்பேட் கரைந்து கரைசல் நிறைவுற்றதாகிவிடும். 1.018V.

பயன்கள்:

மற்ற மின்கலன்களின் மின் உந்து விசையை அளக்க வெஸ்டன் கலம் திட்ட மின்கலனாகப் பயன்படுகிறது. அதனுடைய சிறப்பு அம்சங்கள்

- (i) மின்உந்து விசை சாதாரணமாக எப்பொழுதும் மாறுவதில்லை.
- (ii) மீள் தன்மை உடையது.
- (iii) வெப்பநிலை மாற்றத்தால் மின் உந்து விசை அதிகம் மாறுவதில்லை. இக்காரணங்களால் வெஸ்டன் நல்ல திட்டக் கலமாகப் பயன்படுகிறது.

மின்வேதி வரிசையும் அதன் முக்கியத்துவமும்:

(Electro chemical series and its significance):

ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் ஒரு மின்முனையின் மின்னழுத்தம் அதைச் சூழ்ந்துள்ள கரைசலில் உள்ள செறிவைப் பொருத்ததாகும். அயனிகளின் செறிவு 1 ஆகவும் வெப்பநிலை 25°C ஆகவும் இருக்கும்போது

உள்ள மின்முனையின் மின்னழுத்தம் திட்ட மின்முனை மின்னழுத்தம் எனப்படும். பல்வேறு மின்முனைகளின் ஒடுக்க மின்னழுத்தங்களின் மதிப்புகள் அட்டவணை 6-ல் தரப்பட்டுள்ளன. இவ்வாறு திட்ட மின்னழுத்த மதிப்புகள் இறங்கு வரிசையில் அடுக்கப்படின் அது மின்வேதி வரிசை எனப்படும்.

மின்வேதி வரிசை

25° (298K) ல் திட்ட மின்முனை (ஒடுக்க) மின்னழுத்தங்கள்

மின்முனை வினை		E° வோல்ட்டுகள்	
$\text{Ag}^+ + \text{e}^-$	→	Ag	+0.799
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	→	Fe^{2+}	+0.771
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$	→	Cd	+0.403
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	→	Cu^+	0.0337
$\text{AgCl} + \text{e}^-$	→	$\text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.222
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^-$	→	Sn	+0.15
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	→	H_2	+0.000
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$	→	Fe	-0.036
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	→	Pb	-0.126
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	→	Sn	0.136
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	→	Ni	-0.250
$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$	→	$\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.356
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	→	Fe	-0.440
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	→	Zn	-0.763
$2\text{H}_2\text{O}^+ + 2\text{e}^-$	→	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.828
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	→	Al	-1.66
$\text{H}_2 + 2\text{e}^-$	→	2H^-	-2.25
$\text{Na}^+ + \text{e}^-$	→	Na	-2.714
$\text{K}^+ + \text{e}^-$	→	K	-2.925
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	→	$2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+ 0.268
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^-$	→	$\text{Fe} + 3\text{OH}^-$	-0.77
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$	→	$\text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0.877

எண்ட்ரோபி மாற்றத்தை (ΔH) கணக்கிடுதல்:

$$nFE = -\Delta G$$

என்பது நமக்குத் தெரியும். மாறாத அழுத்தத்தில் சமன்பாடு (11) ஐ T க்கு வகைக்கெழு எடுக்கவும்.

$$nF \left\{ \frac{\partial E}{\partial T} \right\}_p = \left\{ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right\}_p \quad \dots \quad (16)$$

கிப்ஸ் ஹெல்மோல்ட்ஸ் சமன்பாட்டிலிருந்து

$$\left\{ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right\}_p = \Delta S \quad \dots \quad (17)$$

என்பது நமக்குத் தெரியும். (17) ஐ (16) ல் பதிலீடு செய்ய,

$$nF \left\{ \frac{\partial E}{\partial T} \right\}_p = \Delta S \quad \dots \quad (18)$$

இவ்வாறாக emf ன் வெப்பநிலைக் குணகமாகிய $\left\{ \frac{\partial E}{\partial T} \right\}_p$ ஐ அளந்து ΔS ஐக் கணக்கிடலாம்.

மேலும் (18) ஐ மாற்றியமைக்க

$$\frac{\partial E}{\partial T}_p = \frac{\Delta S}{nF} \quad \dots \quad (19)$$

$$\text{அல்லது } dE = \frac{\Delta S}{nF} = dT \quad \dots \quad (20)$$

ΔS வெப்பநிலையப் பொறுத்து மாறுவதில்லை எனக் கொண்டு அதை T_1 மற்றும் T_2 , ஆகியவற்றினிடையே தொகைக் கெழு எடுப்போமாயின் நமக்குக் கிடைப்பது.

பீ