

Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας

*Ιοντικά Διαλύματα & Ηλεκτροχημική  
Κινητική*

Αντώνης Καραντώνης

30 Ιουνίου 2014



## Περιεχόμενα

<b>1 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις</b>	<b>9</b>
1.1 Χημικές και ηλεκτροχημικές αντιδράσεις . . . . .	9
1.2 Ο νόμος του Faraday: Ηλεκτρικό και ιοντικό ρεύμα . . . . .	15
1.3 Η αρχή της ηλεκτροουδετερότητας . . . . .	16
1.4 Θερμοδυναμική ηλεκτροχημικής αντίδρασης . . . . .	17
<b>2 Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα στην ισορροπία</b>	<b>23</b>
2.1 Το ηλεκτροχημικό δυναμικό . . . . .	23
2.2 Ενεργότητα . . . . .	24
2.3 Αλληλεπιδράσεις μεταξύ ιόντων . . . . .	25
2.4 Η θεωρία Debye-Hückel . . . . .	27
2.5 Υπολογισμός του συντελεστή ενεργότητας . . . . .	32
2.6 Μέσος συντελεστής ενεργότητας . . . . .	33
<b>3 Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα εκτός ισορροπίας</b>	<b>39</b>
3.1 Ηλεκτρομεταφορά . . . . .	39
3.2 Αγωγιμότητα . . . . .	44
3.3 Επίδραση της συγκέντρωσης στην ισοδύναμη αγωγιμότητα . . . . .	46
3.4 Αριθμοί μεταφοράς . . . . .	47
3.5 Πραγματικοί και φαινόμενοι αριθμοί μεταφοράς . . . . .	52
3.6 Διάχυση . . . . .	56
3.7 Η συνολική εικόνα: Η εξίσωση Nernst-Planck . . . . .	57
<b>4 Η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια</b>	<b>65</b>
4.1 Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα σε επαφή με το ηλεκτρόδιο . . . . .	65
4.2 Ανταλλαγή φορτίου και προσρόφηση στην ηλεκτροδιακή διεπιφάνεια . . . . .	67
4.3 Ιδανικά πολούμενα και ιδανικά μη πολούμενα ηλεκτρόδια . . . . .	69
4.4 Η δομή της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας: Το υπόδειγμα Helmholtz . . . . .	71
4.5 Η δομή της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας: Το υπόδειγμα Gouy-Chapman . . . . .	72

4.5.1	Η λύση της γραμμικοποιημένης εξίσωσης Poisson - Boltzmann . . . . .	73
4.5.2	Η χωρητικότητα της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας . . . . .	75
4.5.3	Υπολογισμός της κατανομής της πυκνότητας φορτίου . . . . .	77
4.5.4	Λύση της μη-γραμμικής εξίσωσης Poisson - Boltzmann . . . . .	77
4.5.5	Υπολογισμός της διαφορικής χωρητικότητας για $z : z$ ηλεκτρολύτη . . . . .	78
4.6	Η δομή της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας: Το υπόδειγμα Stern . . . . .	79
<b>5</b>	<b>Το δυναμικό του ηλεκτροδίου στην ισορροπία</b>	<b>83</b>
5.1	Το δυναμικό Galvani της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας . . . . .	84
5.2	Το δυναμικό του ηλεκτροδίου . . . . .	86
5.2.1	Προσδιορισμός του δυναμικού του ηλεκτροδίου . . . . .	86
5.2.2	Ιδιότητες του ηλεκτροδίου αναφοράς . . . . .	90
5.2.3	Ο κανόνας του Luther . . . . .	91
5.3	Το δυναμικό ηλεκτροχημικών κελιών . . . . .	92
5.3.1	Προσδιορισμός του δυναμικού γαλβανικών κελιών . . . . .	92
5.3.2	Δυναμικό γαλβανικού κελιού, $\Delta G$ , $K$ και $\Delta H$ . . . . .	96
5.4	Είδη ηλεκτροδίων . . . . .	98
5.4.1	Ηλεκτρόδια 1ου είδους . . . . .	98
5.4.2	Ηλεκτρόδια 2ου είδους . . . . .	99
5.4.3	Ηλεκτρόδια αερίων . . . . .	99
5.4.4	Οξειδοαναγωγικά ηλεκτρόδια . . . . .	100
5.5	Δυναμικό υγρού συνδέσμου . . . . .	100
5.6	Σχέσεις ρεύματος - δυναμικού σε ηλεκτροχημικά συστήματα: ι-δανικά μη πολούμενα ηλεκτρόδια . . . . .	102
<b>6</b>	<b>Ηλεκτροχημική κινητική</b>	<b>121</b>
6.1	Ρυθμός μεταφοράς φορτίου . . . . .	121
6.2	Εξάρτηση της ταχύτητας από το δυναμικό . . . . .	123
6.2.1	Κινητική παραγωγή της εξίσωσης Nernst . . . . .	127
6.2.2	Ηλεκτροχημική υπέρταση και ρεύμα ανταλλαγής . . . . .	128
6.2.3	Η εξίσωση Butler - Volmer . . . . .	129
6.2.4	Αντίσταση μεταφοράς φορτίου . . . . .	129
6.2.5	Η εξίσωση Tafel . . . . .	130
6.3	Η ταχύτητα της αντίδρασης και το δυναμικό του ηλεκτροδίου . . . . .	132
6.4	Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις πολλαπλών σταδίων . . . . .	134
6.4.1	Ηλεκτροχημικό στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα . . . . .	134
6.4.2	Χημικό στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα . . . . .	137
6.4.3	Επαναλαμβανόμενο στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα . . . . .	138

6.5	Ημειμπειρική μελέτη της ταχύτητας για γρήγορη κινητική μεταφοράς φορτίου . . . . .	139
6.5.1	Ηλεκτροαπόθεση . . . . .	140
6.5.2	Ηλεκτροδιάλυση . . . . .	144
6.5.3	Οξειδοαναγωγή παρουσία του Ox απουσία του Red . . .	146
6.5.4	Οξειδοαναγωγή παρουσία των Ox και Red . . . . .	147
6.6	Ημειμπειρική μελέτη της ταχύτητας υπό μικτό έλεγχο . . . . .	149
6.7	Η ταχύτητα της διεργασίας για γρήγορη μεταφορά φορτίου και αργή διάχυση σε μη στατική κατάσταση . . . . .	150
6.7.1	Διατύπωση του προβλήματος . . . . .	151
6.7.2	Η λύση του προβλήματος . . . . .	152
6.7.3	Η κατανομή των συγκεντρώσεων . . . . .	155
6.7.4	Το ηλεκτρικό ρεύμα . . . . .	156
6.8	Σχέσεις ρεύματος - δυναμικού σε ηλεκτροχημικά συστήματα: πολούμενα ηλεκτρόδια . . . . .	157



## Ο ρόλος των σημειώσεων

Οι σημειώσεις αυτές αφορούν στα κύρια σημεία των διαλέξεων που έγιναν στο πλαίσιο του μαθήματος 'Φυσικοχημεία ΙΙΙ', για το αντικείμενο της *Ηλεκτροχημείας*. Αποτελούνται από κείμενα που δεν έχουν διορθωθεί προσεκτικά, συνεπώς είναι πιθανόν να υπάρχουν λάθη τόσο στην έκφραση και στη γλώσσα όσο και στα σύμβολα και τους μαθηματικούς τύπους. Ο ρόλος των σημειώσεων αυτών είναι καθαρά βοηθητικός και συμπληρωματικός των συγγραμμάτων που πρέπει να συμβουλευθεί ο/η φοιτητής/τρια προκειμένου να κατανοήσει και να εμβαθύνει στο αντικείμενο της ηλεκτροχημείας.

Προτεινόμενα συγγράμματα:

1. Ν. Κουλουμπή, *Ηλεκτροχημεία*, Εκδόσεις Συμεών, 2002.
2. J. O'M. Bockris, A.K.N. Reddy M. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry*, Vol. 1, Kluwer, 2000.
3. J. O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry*, Vol. 2, Kluwer, 2000.
4. J.S. Newman, K.E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems*, Wiley, 2004

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον φοιτητή Μάκη Χουρδάκη που με τις εύστοχες προτάσεις του με βοήθησε να διορθώσω μέρος των λαθών και παραλήψεων των σημειώσεων αυτών. Επίσης θα πρέπει να ευχαριστήσω συνολικά τους φοιτητές τους 4ου εξαμήνου της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ των ακαδημαϊκών ετών από το 2009 έως σήμερα των οποίων το ενδιαφέρον και οι ερωτήσεις στο μάθημα και στο εργαστήριο αποτέλεσαν κίνητρο για τη συγγραφή αυτών των σημειώσεων.

Ειδικότερα, στις σημειώσεις του 2014, το Κεφάλαιο 5 έχει αναδιαρθρωθεί σχεδόν ολοκληρωτικά και το Κεφάλαιο 6 έχει εμπλουτισθεί με επιπλέον σχήματα ώστε ορισμένες έννοιες να γίνουν πιο εύκολα κατανοητές. Η κριτική και τα σχόλια παραμένουν πάντα ευπρόσδεκτα.



## Κεφάλαιο 1

### Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

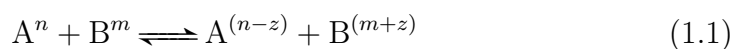
#### 1.1 Χημικές και ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

Η ηλεκτροχημεία είναι ο κλάδος της φυσικοχημείας που αφορά στη μελέτη χημικών αντιδράσεων που είτε καταναλώνουν ηλεκτρική ενέργεια είτε αποτελούν πηγή ηλεκτρικής ενέργειας. Τέτοιου είδους χημικές αντιδράσεις καλούνται ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.

Ηλεκτροχημικές διεργασίες λαμβάνουν χώρα σε μία πληθώρα βιομηχανικών και τεχνολογικών εφαρμογών. Η ηλεκτροχημική παραγωγή αλουμινίου και τιτανίου από τα αντίστοιχα ορυκτά τους, η παραγωγή χλωρίου και η παραγωγή υδρογόνου με ηλεκτρόλυση αποτελούν κλασικές βιομηχανικές μεθόδους παραγωγής. Η διάβρωση των μετάλλων και η προστασία τους είναι και αυτές ηλεκτροχημικές διεργασίες. Η λειτουργία των συσσωρευτών και των κελιών καυσίμων (fuel cells) αποτελούν μία τεχνολογική εφαρμογή της ηλεκτροχημείας. Η επιμετάλλωση αποτελεί και αυτή μία εφαρμογή της ηλεκτροχημείας. Ηλεκτροχημικές μέθοδοι εφαρμόζονται επίσης στην αναλυτική χημεία (ηλεκτροανάλυση) καθώς και στην οργανική σύνθεση και μελέτη οργανικών αντιδράσεων. Πολλές, επίσης, είναι η εφαρμογές της ηλεκτροχημείας στην επιστήμη και τεχνική των υλικών (ηλεκτροαπόθεση κραμάτων, σύνθεση και μελέτη ημιαγωγών, αγωγίμων πολυμερών και νανοϋλικών).

Ηλεκτροχημικές διεργασίες παρατηρούνται επίσης στη φύση. Η φωτοσύνθεση αποτελεί μία κατεξοχήν ηλεκτροχημική διεργασία. Η δημιουργία ηλεκτρικών παλμών στο νευρικό σύστημα βασίζεται επίσης στην κίνηση ιόντων μέσω των κυτταρικών μεμβρανών και τη μεταβολή του ηλεκτρικού τους δυναμικού.

Η κατανάλωση ή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σχετίζεται πάντα με την δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος, δηλαδή την ροή ηλεκτρονίων, ή ροή φορτίου γενικότερα, προς μία ορισμένη κατεύθυνση. Ας παραστήσουμε σχηματικά μία χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα αυθόρμητα μέσα σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα και στην οποία παρατηρείται ανταλλαγή ηλεκτρικού φορτίου,



όπου  $n, m$  οι αριθμοί οξειδωσης των  $A$  και  $B$ , αντίστοιχα, και  $z > 0$  ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται κατά την χημική αντίδραση. Σύμφωνα με την αντίδραση αυτή, λοιπόν, το χημικό είδος  $A^n$  μετατρέπεται στην ανηγμένη του μορφή  $A^{(n-z)}$  (δηλαδή το  $A^n$  ανάγεται προσλαμβάνοντας  $z$  ηλεκτρόνια) ενώ το χημικό είδος  $B^m$  μετατρέπεται στην οξειδωμένη του μορφή  $B^{(m+z)}$  (δηλαδή το  $B^m$  οξειδώνεται προσδίδοντας  $z$  ηλεκτρόνια). Προφανώς, εφόσον η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα σε ένα ομογενές διάλυμα τότε, αν και έχουμε μετακίνηση ηλεκτρονίων, η μεταφορά του φορτίου δεν μπορεί να σχετιστεί μακροσκοπικά με τη δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος. Τα σωματίδια τύπου  $A^n$  και  $B^m$ , δηλαδή, θα συγκρούονται κατά τη διάρκεια της άτακτης κίνησης τους και η μεταφορά του ηλεκτρικού φορτίου θα γίνεται σε τυχαίες διευθύνσεις στον χώρο, Σχ. 1.1(α)

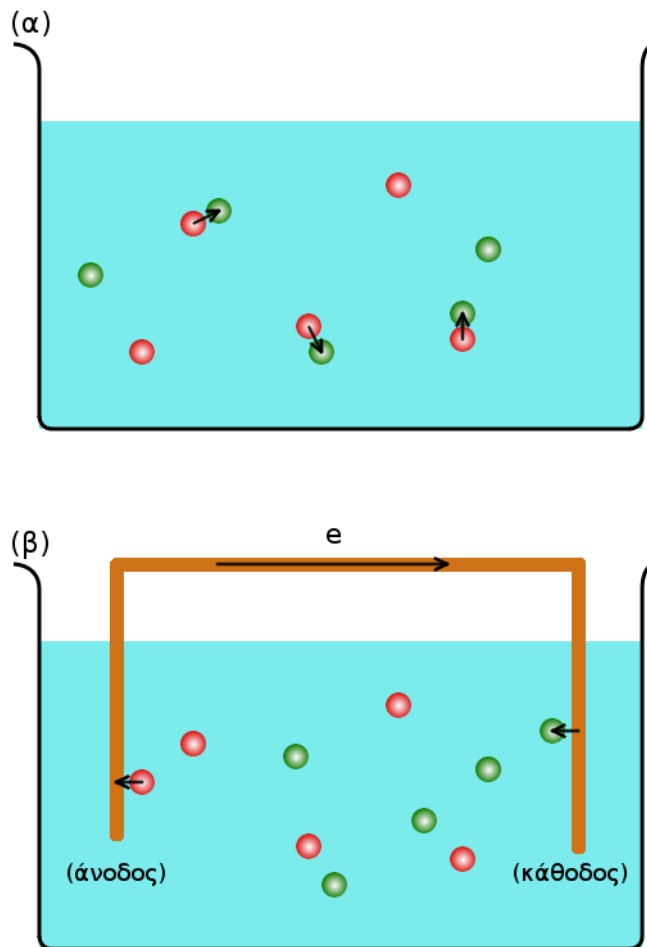
Αντίθετα, ας φανταστούμε ότι η παραπάνω αντίδραση λαμβάνει χώρα αυθόρμητα σε δύο διαφορετικά σημεία (α) και (β) του ηλεκτρολυτικού διαλύματος τα οποία βρίσκονται σε ηλεκτρική επαφή μέσω ενός μεταλλικού ηλεκτρικού αγωγού, Σχ. 1.1(β). Στην περίπτωση αυτή, οι αντιδράσεις μπορούν να γραφούν,



όπου με  $e$  συμβολίζεται το ηλεκτρόνιο. Προφανώς η Εξ. (1.2) παριστάνει την αναγωγή του  $A^n$  που συμβαίνει στο σημείο (α) ενώ η Εξ. (1.3) παριστάνει την οξείδωση του  $B^m$  που συμβαίνει στο σημείο (β). Τα 'σημεία' (α) και (β) αποτελούνται συνήθως από μεταλλικές επιφάνειες διαφόρων γεωμετρικών σχημάτων (σφαιρικές, κυλινδρικές, κυκλικές κ.λ.π. επιφάνειες) και διαφόρων χημικών συστάσεων και καλούνται *ηλεκτρόδια*. Αν στο ηλεκτρόδιο λαμβάνει χώρα οξείδωση τότε καλείται *άνοδος* ενώ αν λαμβάνει χώρα αναγωγή τότε καλείται *κάθοδος*. Προφανώς η οξείδωση και η αναγωγή των σωματιδίων είναι τώρα *ετερογενείς* αντιδράσεις αφού λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των στερεών ηλεκτροδίων.

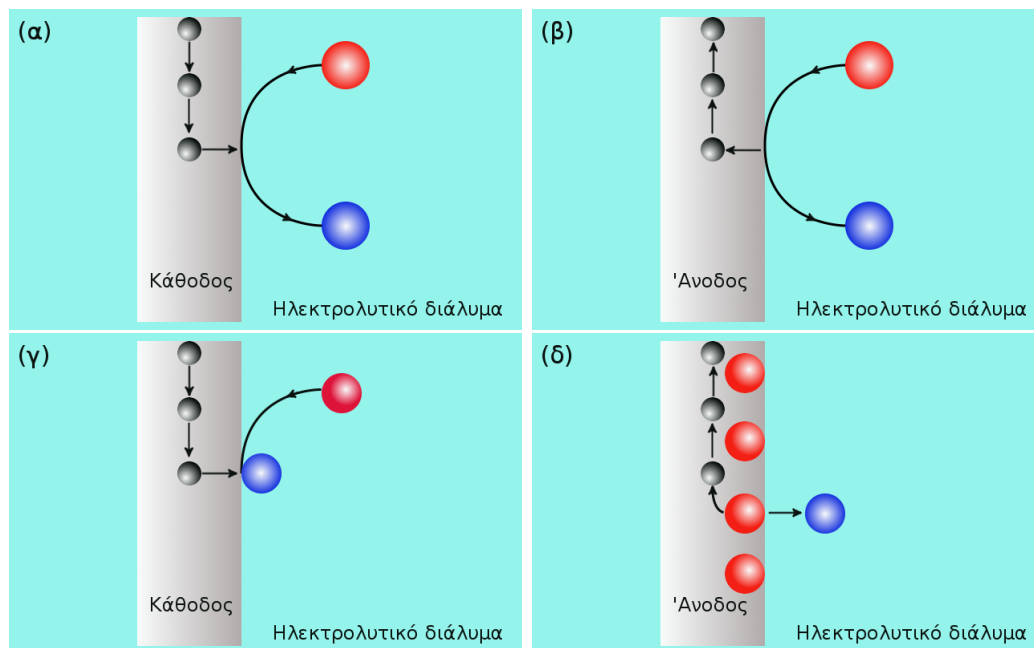
Στο Σχ. 1.2 δίνονται σχηματικά ορισμένα είδη ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Στην περίπτωση του Σχ. 1.2(α) χημικά είδη στο διάλυμα προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια και μετατρέπονται στην ανηγμένη τους μορφή η οποία βρίσκεται και αυτή στο διάλυμα. Στο Σχ. 1.2(β), χημικά είδη στο διάλυμα προσφέρουν ηλεκτρόνια και μετατρέπονται στην οξειδωμένη τους μορφή η οποία βρίσκεται και αυτή στο διάλυμα. Στο Σχ. 1.2(γ) το προϊόν της αναγωγής δεν παραμένει στο διάλυμα αλλά επικάθεται στην μεταλλική επιφάνεια (ηλεκτροαπόθεση). Τέλος στο Σχ. 1.2(δ) το ίδιο χημικό στοιχείο που αποτελεί την μεταλλική επιφάνεια χάνει ηλεκτρόνια και μεταπηδά από το μεταλλικό πλέγμα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα ως ιόν (ηλεκτροδιάλυση).

Ας δούμε τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε ένα σύστημα όπου η αναγωγή του  $A^n$ , Εξ. (1.2), και η οξείδωση του  $B^m$ , Εξ. (1.3), συμβαίνουν *αυθόρμητα*.



Σχήμα 1.1: (α) Οξειδοαναγωγική αντίδραση σε ένα ομογενές διάλυμα. Η μεταφορά του φορτίου (ηλεκτρονίων) γίνεται σε τυχαίες διευθύνσεις στο χώρο. (β) Αντίδραση που γίνεται σε δύο σημεία του διαλύματος, η οξείδωση στην άνοδο και η αναγωγή στην κάθοδο. Το φορτίο κινείται σε συγκεκριμένη διεύθυνση στο χώρο και μέσω του ηλεκτρικού αγωγού που συνδέει την άνοδο και την κάθοδο.

- Στο σημείο (α), δηλαδή στην κάθοδο, τα χημικά είδη  $A^n$  θα μειώσουν τον αριθμό οξείδωσης τους προσλαμβάνοντας  $z$  ηλεκτρόνια από τον μεταλλικό αγωγό.
- Στο σημείο (β), δηλαδή στην άνοδο, τα χημικά είδη  $B^m$  θα αυξήσουν τον



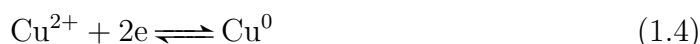
Σχήμα 1.2: (α) Αναγωγή, (β) οξείδωση, (γ) ηλεκτροαπόθεση και (δ) ηλεκτροδιάλυση. Οι γκριζες σφαίρες παριστάνουν ηλεκτρόνια ενώ οι κόκκινες και κυανές σφαίρες παριστάνουν χημικά είδη.

αριθμό οξείδωσης τους προσδίδοντας  $z$  ηλεκτρόνια στον μεταλλικό αγωγό

- Στον μεταλλικό αγωγό,  $z$  ηλεκτρόνια θα κινηθούν από το σημείο (β) προς το σημείο (α), δηλαδή από την άνοδο προς την κάθοδο.
- Στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, θετικά ιόντα θα κινηθούν από το σημείο (β) προς το σημείο (α) και αρνητικά ιόντα θα κινηθούν από το σημείο (α) προς το σημείο (β). Δηλαδή, κατιόντα κινούνται από την άνοδο προς την κάθοδο και ανιόντα από την κάθοδο προς την άνοδο.

Οι παραπάνω διεργασίες έχουν ως αποτέλεσμα αφενός την εμφάνιση ηλεκτρικού ρεύματος (υπό τη μορφή ροής ηλεκτρονίων) στον μεταλλικό αγωγό που συνδέει τα σημεία (α) και (β) και αφετέρου την εμφάνιση ηλεκτρικού ρεύματος (υπό τη μορφή της ροής θετικών και αρνητικών ιόντων) στο ιονικό διάλυμα που συνδέει τα σημεία (α) και (β). Είναι φανερό ότι η ηλεκτρική συνέχεια διασφαλίζεται - δηλαδή το κύκλωμα κλείνει - λόγω των αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου στα σημεία (α) και (β). Η διάταξη που μόλις αναφέρθηκε ονομάζεται *γαλβανικό κελί*.

**Γαλβανικό κελί:** Έστω ότι το χημικό είδος A είναι ψευδάργυρος, Zn, και το χημικό είδος B είναι ιόντα χαλκού, Cu<sup>2+</sup>. Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα αποτελείται από CuSO<sub>4</sub> και ZnSO<sub>4</sub>. Έστω επίσης ότι z = 2 και ότι στο σημείο (α) υπάρχει ένα σύρμα χαλκού, στο σημείο (β) ένα σύρμα ψευδαργύρου και τα σημεία (α) και (β) συνδέονται με έναν μεταλλικό αγωγό. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις γράφονται ως εξής,



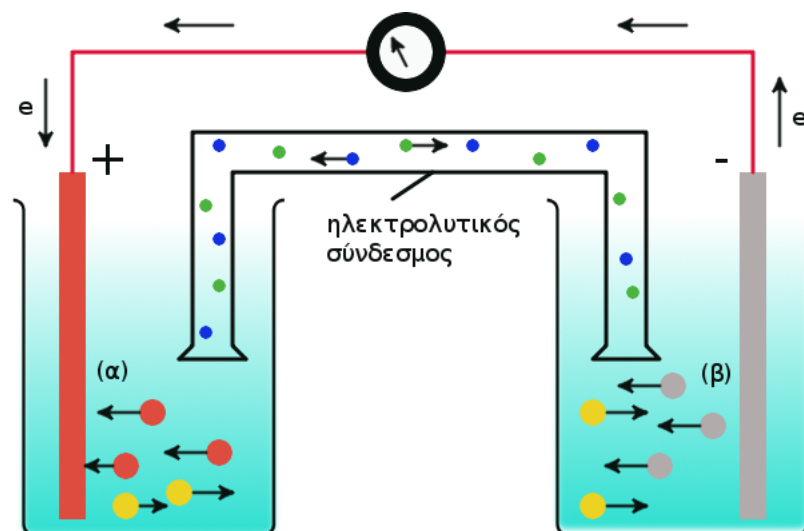
Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα αυτό είναι οι εξής:

- Στο σύρμα χαλκού, ιόντα χαλκού από το διάλυμα προσλαμβάνουν δύο ηλεκτρόνια και ανάγονται σε στοιχειακό χαλκό, ο οποίος επικαθίεται στην επιφάνεια του σύρματος χαλκού.
- Στο σύρμα ψευδάργυρου, ιόντα ψευδάργυρου αποδίδουν δύο ηλεκτρόνια και μεταπηδούν από το μεταλλικό πλέγμα στο ιονικό διάλυμα.
- Ηλεκτρόνια κινούνται με κατεύθυνση από το σύρμα ψευδαργύρου προς το σύρμα χαλκού.
- Στο ιονικό διάλυμα, θετικά ιόντα Cu<sup>2+</sup> και Zn<sup>2+</sup> κινούνται με κατεύθυνση από το σύρμα ψευδαργύρου προς το σύρμα χαλκού, ενώ αρνητικά ιόντα SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> κινούνται με κατεύθυνση από το σύρμα χαλκού προς το σύρμα ψευδαργύρου.
- Το σύρμα χαλκού αποτελεί την κάθοδο ενώ το σύρμα ψευδαργύρου την άνοδο.

Μία σχηματική παράσταση ενός γαλβανικού κελιού παρουσιάζεται στο Σχ. 1.3.

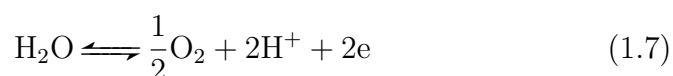
Στην περίπτωση που οι αντιδράσεις Εξ. (1.2) και (1.3) δεν λαμβάνουν χώρα αυθόρμητα τότε προκειμένου να συμβούν εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού ΔV μεταξύ των σημείων (α) και (β). Στην περίπτωση που ο θετικός πόλος της πηγής συνδεθεί με το σημείο (β) και ο αρνητικός με το σημείο (α) - δηλαδή στο σημείο (α) παρέχονται ηλεκτρόνια ενώ από το σημείο (β) αντλούνται ηλεκτρόνια - τότε θα λάβει χώρα ανάλογη σειρά διεργασιών. Η διάταξη που μόλις αναφέρθηκε ονομάζεται **ηλεκτρολυτικό κελί**.

**Ηλεκτρολυτικό κελί:** Έστω ότι το χημικό είδος A είναι το νερό, H<sub>2</sub>O, και το χημικό είδος B είναι ιόντα χαλκού, Cu<sup>2+</sup>. Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα



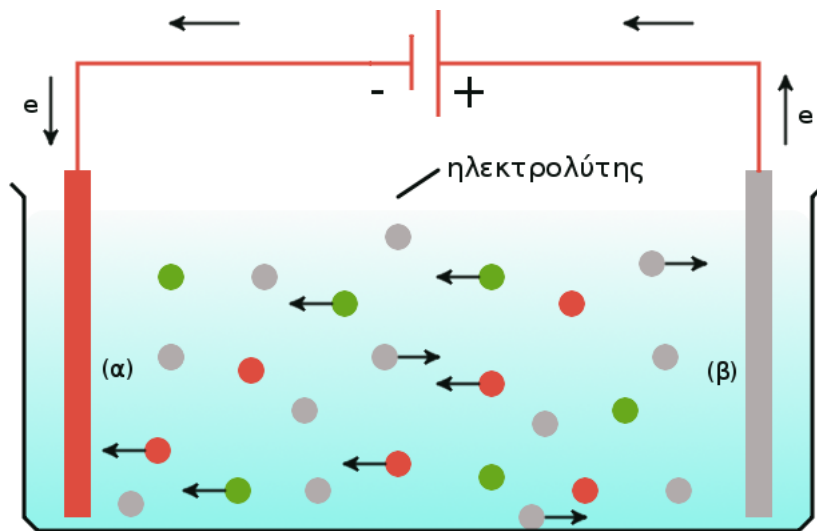
Σχήμα 1.3: Σχηματική παράσταση ενός γαλβανικού κελιού. (α) Κάθοδος Cu και (β) άνοδος Zn. Η ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος χρησιμοποιείται ώστε να αποτραπεί η ανάμιξη των διαλυμάτων. Ηλεκτρολυτικό διάλυμα: ιόντα  $\text{Cu}^{2+}$  (κόκκινες σφαίρες), ιόντα  $\text{Zn}^{2+}$  (γκρι σφαίρες), ιόντα  $\text{SO}_4^{2-}$  (κίτρινες σφαίρες).

αποτελείται από  $\text{CuSO}_4$  και  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Έστω επίσης ότι  $z = 2$  και ότι στο σημείο (α) υπάρχει ένα σύρμα χαλκού, στο σημείο (β) ένα σύρμα λευκόχρυσου, Pt και τα σημεία (α) και (β) συνδέονται με μία ηλεκτρική πηγή ο θετικός πόλος της οποίας ήταν συνδεδεμένος με το σημείο (β) και ο αρνητικός με το σημείο (α). Οι ηλεκτροχημικές δράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια θα είναι οι εξής:



Οι διεργασίες που συμβαίνουν στο κελί είναι οι εξής:

- Ιόντα χαλκού και υδρογονοκατιόντα κινούνται προς το ηλεκτρόδιο χαλκού
- Θεϊκά ιόντα και μόρια νερού κινούνται προς το ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου
- Στο σύρμα χαλκού ιόντα χαλκού προσλαμβάνουν 2 ηλεκτρόνια, ανάγονται σε στοιχειακό χαλκό και επικαθονται στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια.
- Στο σύρμα λευκόχρυσου, μόρια νερού οξειδώνονται σε μοριακό οξυγόνο.



Σχήμα 1.4: Σχηματική παράσταση ενός ηλεκτρολυτικού κελιού. (α) Κάθοδος Cu και (β) άνοδος Pt. Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα περιέχει ιόντα  $\text{Cu}^{2+}$  (κόκκινες σφαίρες), ιόντα  $\text{H}^+$  (πράσινες σφαίρες), ιόντα  $\text{SO}_4^{2-}$  (γκρι σφαίρες).

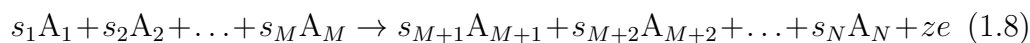
- Το σύρμα Cu αποτελεί την κάθοδο και το σύρμα Pt την άνοδο

Σχηματική αναπαράσταση του κελιού αυτού παρουσιάζεται στο Σχ. 1.4.

## 1.2 Ο νόμος του Faraday: Ηλεκτρικό και ιοντικό ρεύμα

Τόσο στο γαλβανικό όσο και στο ηλεκτρολυτικό κελί η κίνηση ιόντων στο διάλυμα και η κίνηση ηλεκτρονίων στους μεταλλικούς αγωγούς έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ηλεκτρικού ρεύματος. Η ηλεκτρική συνέχεια μεταξύ των κινήσεων αυτών (δηλαδή το ‘κλείσιμο’ του κυκλώματος) διασφαλίζεται από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις (τη μεταφορά φορτίου) στις ηλεκτροδιακές επιφάνειες.

Έστω λοιπόν, ότι στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια λαμβάνει χώρα μία ηλεκτροχημική αντίδραση,



την οποία παριστάνουμε συνοπτικά ως εξής,

$$\sum_{k=1}^N s_k A_k^{n_k} \rightarrow ze \quad (1.9)$$

Αν συμβολίζουμε με  $I_{el}$  το ηλεκτρικό ρεύμα λόγω της ροής των ηλεκτρονίων στους μεταλλικούς αγωγούς και  $I_{ion}$  το ιοντικό ρεύμα λόγω της ροής των ηλεκτρονίων στο διάλυμα, τότε από τον πρώτο νόμο του Kirchhoff θα ισχύει,

$$I_{el} = I_{ion} = I \quad (1.10)$$

Αν αυτή η ποσότητα του ρεύματος περνά από το σύστημα για χρόνο  $t$  τότε, πολλαπλασιάζοντας και τα δύο μέλη με  $t$ , προκύπτει,

$$I_{el}t = I_{ion}t \Leftrightarrow Q_{el} = Q_{ion} = Q \quad (1.11)$$

Αλλά, ένα γραμμομόριο ηλεκτρονίων έχει φορτίο  $N_A e_0$  (όπου  $N_A$  ο αριθμός του Avogadro<sup>1</sup> και  $e_0$  το στοιχειώδες φορτίο<sup>2</sup>). Συνεπώς το φορτίο  $Q = It$  αντιστοιχεί σε  $\frac{It}{N_A e_0}$  γραμμομόρια ηλεκτρονίων. Σύμφωνα με την παραπάνω χημική αντίδραση  $z$  γραμμομόρια ηλεκτρονίων αντιστοιχούν σε  $s_k$  γραμμομόρια του χημικού είδους  $A_k$  που αντέδρασε ή παράχθηκε. Συνεπώς, τα γραμμομόρια της ουσίας που αντιδρούν ή παράγονται στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια θα είναι,

$$x_k = \frac{s_k It}{zF} \quad (1.12)$$

όπου  $F = N_A e_0$  η σταθερά του Faraday.<sup>3</sup> Αν μετατρέψουμε τα γραμμομόρια σε μάζα πολλαπλασιάζοντας και τα δύο μέλη με το ατομικό (ή μοριακό) βάρος, τότε η παραπάνω σχέση γίνεται,

$$m_k = \frac{s_k M_k It}{zF} \quad (1.13)$$

όπου  $M$  το ατομικό ή μοριακό βάρος της ουσίας (αντιδρών ή προϊόν). Η Εξ. (1.13) είναι γνωστή ως *νόμος του Faraday* και συνδέει το ηλεκτρικό ρεύμα με την ηλεκτροχημική αντίδραση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Συνεπώς, σύμφωνα με το νόμο του Faraday η μάζα μίας ουσίας που αντιδρά ή παράγεται στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια θα είναι ανάλογη του ρεύματος που ρέει στο σύστημα και του χρόνου για τον οποίο ρέει το ρεύμα.

### 1.3 Η αρχή της ηλεκτροουδετερότητας

Μια προσέγγιση που θα ακολουθήσουμε κατά τη διάρκεια της μελέτης των ηλεκτροχημικών συστημάτων είναι η *αρχή της ηλεκτροουδετερότητας*. Σύμφωνα με την προσέγγιση αυτή θα θεωρήσουμε ότι μέσα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα δεν παρατηρείται διαχωρισμός φορτίων, δηλαδή σε οποιοδήποτε σημείο του διαλύματος είναι ηλεκτρικά ουδέτερο.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Αριθμός του Avogadro,  $N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

<sup>2</sup>Στοιχειώδες φορτίο,  $e_0 = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ .

<sup>3</sup>Σταθερά Faraday,  $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

<sup>4</sup>Σε επόμενα κεφάλαια θα διαπιστώσουμε ότι η ηλεκτροουδετερότητα δεν ισχύει σε οποιοδήποτε σημείο του διαλύματος

Μία γενική έκφραση της αρχής της ηλεκτροουδετερότητας είναι ότι η πυκνότητα φορτίου  $\rho$  σε οποιοδήποτε σημείο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος θα είναι σχεδόν ίση με το μηδέν,

$$\rho = \frac{q}{V} \approx 0 \quad (1.14)$$

Στην περίπτωση που στο διάλυμα υπάρχουν  $x_1, x_2, \dots$  γραμμομόρια των ιοντικών ειδών  $A_1^{z_1}, A_2^{z_2}, \dots$  τότε το φορτίο που αντιστοιχεί σε κάθε ιοντικό είδος είναι  $z_k F x_k$  και το συνολικό φορτίο είναι  $\sum_{k=1}^N z_k F x_k$ . Συνεπώς η αρχή της ηλεκτροουδετερότητας γράφεται,

$$\rho = \frac{q}{V} = \frac{\sum_{k=1}^N z_k F x_k}{V} = \sum_{k=1}^N z_k c_k = 0 \quad (1.15)$$

όπου  $c_k = x_k/V$  η συγκέντρωση του ιοντικού είδους  $k$ . Η σχέση αυτή μας λέει ότι σε οποιοδήποτε σημείο του διαλύματος η συγκέντρωση των θετικών ιόντων θα είναι τέτοια ώστε να αντισταθμίζει το φορτίο των αρνητικών ιόντων.

Θα πρέπει να έχουμε υπόψη ότι η αρχή της ηλεκτροουδετερότητας είναι μία προσέγγιση που πρέπει να χρησιμοποιείται με προσοχή. Για παράδειγμα, η εξάρτηση του ηλεκτρικού δυναμικού από την πυκνότητα φορτίου διέπεται από την εξίσωση Poisson, η οποία σε μία διάσταση γράφεται,

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon} = -\frac{F}{\epsilon} \sum_{k=1}^N z_k c_k \quad (1.16)$$

όπου  $\epsilon$  η διηλεκτρική σταθερά. Στην περίπτωση αυτή δεν είναι δυνατόν να θέσουμε  $d^2 \phi/dx^2 = 0$  κάνοντας χρήση της αρχής της ηλεκτροουδετερότητας γιατί ο συντελεστής  $F/\epsilon$  έχει πάρα πολύ μεγάλη τιμή ( $1.4 \times 10^{16}$  Vcm/eq για σχετική διηλεκτρική σταθερά 78.3).

#### 1.4 Θερμοδυναμική ηλεκτροχημικής αντίδρασης

Ας θεωρήσουμε για άλλη μία φορά ένα ηλεκτροχημικό σύστημα στο οποίο λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις Εξ. (1.2) - (1.3), δηλαδή συνολικά η αντίδραση της Εξ. (1.1). Κατά τη μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα, η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας  $U$  του συστήματος θα δίνεται από το 1ο θερμοδυναμικό αξίωμα,

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1.17)$$

όπου  $\delta Q$  η θερμότητα που εκλύεται ή απορροφάται και  $\delta W$  το συνολικό έργο που παράγεται από το σύστημα ως αντιστάθμισμα όλων των εξωτερικών δυνάμεων που επιβάλλονται στο σύστημα. Στην περίπτωση που η ηλεκτροχημική

αντίδραση είναι αντιστρεπτή, τότε από το 2ο θερμοδυναμικό αξίωμα,

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (1.18)$$

όπου  $dS$  η μεταβολή της εντροπίας και  $T$  η θερμοκρασία. Το συνολικό έργο αποτελείται από το μηχανικό έργο λόγω της υδροστατικής πίεσης  $p$  και το έργο λόγω όλων των υπολοίπων δυνάμεων,

$$\delta W = pdV + \delta W' \quad (1.19)$$

όπου  $dV$  η μεταβολή του όγκου λόγω της σταθερής πίεσης  $p$ . Συνδυάζοντας τις παραπάνω σχέσεις, το ωφέλιμο έργο  $\delta W'$  θα δίνεται από την παρακάτω σχέση,

$$\delta W' = -dU + TdS - pdV \quad (1.20)$$

Για σταθερή πίεση και θερμοκρασία,  $p, T = \text{const.}$  η Εξ. (1.20) μπορεί να γραφεί,

$$\delta W' = -d(U - TS + pV) \quad (1.21)$$

Αλλά, η σχέση εντός της παρένθεσης είναι η ενέργεια Gibbs,  $G = U - TS + pV$ , συνεπώς,

$$\delta W' = -dG \quad (1.22)$$

ή αλλιώς, μετά από ολοκλήρωση,

$$W' = -\Delta G \quad (1.23)$$

Το ωφέλιμο έργο στην περίπτωση του ηλεκτροχημικού συστήματος είναι ηλεκτρικό έργο, δηλαδή έργο λόγω της ύπαρξης ηλεκτρικού πεδίου. Συνεπώς, ωφέλιμο έργο για  $z$  γραμμομόρια φορτισμένων σωματιδίων (δηλαδή  $N_A = 6.023 \times 10^{23}$  σωματίδια) θα είναι,

$$W' = ze_0 N_A E \quad (1.24)$$

όπου  $E$  η ηλεκτρεγερτική δύναμη στα δύο ηλεκτρόδια. Θέτοντας  $F = eN_A$ ,

$$W' = zFE \quad (1.25)$$

όπου η σταθερά  $F$  καλείται σταθερά *Faraday*. Συνεπώς, η μεταβολή της ενέργειας Gibbs στο σύστημα που λαμβάνει χώρα η ηλεκτροχημική αντίδραση, Εξ. (1.1), θα είναι,

$$\Delta G = -zFE \quad (1.26)$$

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονισθεί ότι η παραπάνω ισότητα που συνδέει η ενέργεια Gibbs με την ηλεκτρεγερτική δύναμη  $E$  ισχύει όταν η ηλεκτροχημική αντίδραση είναι *αντιστρεπτή* για σταθερή πίεση και θερμοκρασία.

Στην περίπτωση που ρέει ρεύμα μέσα από το σύστημα τότε αυτό δεν βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία και το ηλεκτρικό έργο είναι μικρότερο από το ωφέλιμο έργο, δηλαδή,

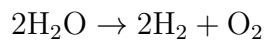
$$zFV < W' \quad (1.27)$$

$$zFV < zFE \quad (1.28)$$

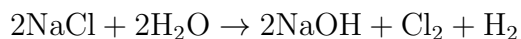
Το δυναμικό  $V$  ονομάζεται *δυναμικό του (γαλβανικού ή ηλεκτροχημικού) κελιού*. Προφανώς, η διαφορά  $zF(E - V) > 0$  αντιστοιχεί στην έκλυση θερμότητας.

## Ασκήσεις

1. Η παραγωγή υδρογόνου πολύ υψηλής καθαρότητας μπορεί να γίνει με ηλεκτρόλυση του νερού σε βασικό διάλυμα διάλυμα 5 M KOH,



- (α') Να γραφούν οι αντιδράσεις που γίνονται στην άνοδο και στην κάθοδο. Να ληφθεί υπόψη ότι σε διάλυμα 5 M KOH η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου είναι πολύ χαμηλή.
- (β') Υπολογίστε το ελάχιστο φορτίο που απαιτείται για την παραγωγή 1 kg υδρογόνου.
2. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης αλατόνευρου παράγεται χλώριο και υδροξείδιο του νατρίου. Σε ένα από τα δύο ηλεκτρόδια, ιόντα χλωρίου οξειδώνονται προς χλώριο. Η συνολική αντίδραση είναι:



- (α') Προσδιορίστε τις αντιδράσεις που συμβαίνουν σε κάθε ηλεκτρόδιο.
- (β') Προσδιορίστε ποιο ηλεκτρόδιο είναι η άνοδος και ποιο η κάθοδος, τη φορά των ιόντων και τη φορά του ηλεκτρικού ρεύματος (να δοθεί σχήμα).
3. Μία μονάδα παραγωγής χαλκού από διάλυμα ιόντων χαλκού περιλαμβάνει σειρά 180 ηλεκτροχημικών κελιών που εργάζονται με ένταση ρεύματος 12.1 kA. Η παραγωγή ανέρχεται σε 20000 tn τον χρόνο.
- (α') Να γραφεί η αντίδραση παραγωγής χαλκού.
- (β') Να υπολογιστεί η ωριαία παραγωγή κάθε κελιού και η απόδοση του ρεύματος. Δίνεται  $AB_{\text{Cu}} = 63.54$ .
4. Για την ηλεκτρολυτική παραγωγή καδμίου ηλεκτρολύεται διάλυμα κατάλληλης συγκέντρωσης  $\text{Cd}^{2+}$  με εφαρμογή δυναμικού 2.8 V και απόδοση ρεύματος 85%. Να υπολογισθεί η ενέργεια σε kWh που απαιτείται για την παραγωγή 200 tn καδμίου. Δίνεται  $AB_{\text{Cd}} = 112.4$ .
5. Κατά την ηλεκτρόλυση του νερού σε ηλεκτρόδιο διαστάσεων  $10 \times 10$  cm υπό σταθερή πυκνότητα ρεύματος  $i$  πέρασε φορτίο 144000 C σε μία ώρα και συλλέχθηκαν 16.2 lt  $\text{H}_2$ .
- (α') Να γραφεί η αντίδραση παραγωγής του αερίου υδρογόνου
- (β') Να υπολογισθεί η πυκνότητα ρεύματος  $i$  που χρησιμοποιήθηκε

(γ') Να υπολογισθεί η απόδοση του ρεύματος.

Δίνεται: 1 mol αερίου είναι 22.4 lt,  $F = 96500$  C/mol.



## Κεφάλαιο 2

### Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα στην ισορροπία

#### 2.1 Το ηλεκτροχημικό δυναμικό

Ας φανταστούμε μία διεργασία κατά την οποία  $n_k$  γραμμομόρια ιόντων τύπου  $k$  και φορτίου  $z_k e_0$  το κάθε ένα, μεταφέρονται από το άπειρο (όπου το ηλεκτρικό δυναμικό είναι μηδέν) σε ένα σημείο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος όπου το δυναμικό είναι  $\phi$ . Τα ιόντα, όμως, είναι φορτισμένα σωματίδια με ορισμένο φορτίο, συνεπώς η μετακίνηση των ιόντων από το άπειρο σε ένα σημείο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος ισοδυναμεί με την μετακίνηση φορτίου από ένα σημείο όπου το δυναμικό είναι μηδέν σε ένα σημείο όπου το δυναμικό έχει μία ορισμένη τιμή  $\phi$  (βλ. Σχ. 2.1). Εφόσον η μετακίνηση των ιόντων γίνεται απείρως αργά, το έργο κατά την μετακίνηση θα ισούται με το ηλεκτρικό έργο, δηλαδή,

$$W_{el} = q_k \phi \quad (2.1)$$

Αλλά,  $n_k$  γραμμομόρια ιόντων τύπου  $k$  έχουν φορτίο  $q_k = z_k e_0 N_A n_k$ , όπου  $e_0$  το στοιχειώδες φορτίο και  $N_A$  η σταθερά του Avogadro. Συνεπώς, το ηλεκτρικό έργο κατά τη μετακίνηση  $n_k$  γραμμομορίων είναι,

$$W_{el} = z_k e_0 N_A \phi n_k = z_k F \phi n_k \quad (2.2)$$

όπου  $F = e_0 N_A$  η σταθερά του Faraday.

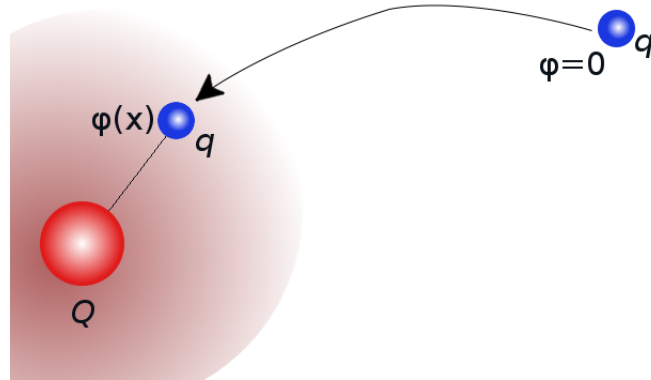
Η μεταβολή της ενέργειας Gibbs κατά τη μετακίνηση  $n_k$  γραμμομορίων από το άπειρο στο σημείο όπου το ηλεκτρικό δυναμικό είναι  $\phi$ , υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία, θα είναι,

$$dG_{p,T} = \mu_k dn_k - \delta W' \quad (2.3)$$

όπου  $\mu_k$  το χημικό δυναμικό των ιόντων  $k$ ,  $n_k$  τα γραμμομόρια των ιόντων τύπου  $k$  και  $W'$  το ωφέλιμο έργο.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Ωφέλιμο έργο: το έργο που παράγει το σύστημα ως αντιστάθμισμα των εξωτερικών δυνάμεων που εφαρμόζονται στο σύστημα, εκτός από το μηχανικό έργο  $pdV$ .



Σχήμα 2.1: Απείρως αργή μετακίνηση φορτίου  $q$  από το άπειρο, όπου το ηλεκτρικό δυναμικό είναι μηδέν σε ένα σημείο όπου το ηλεκτρικό δυναμικό είναι  $\phi$ . Το ηλεκτρικό έργο λόγω της μετακίνησης είναι  $W_{el} = q\phi$ .

Προφανώς, το ωφέλιμο έργο λόγω της μετακίνησης των ιόντων είναι ίσο με το αντίθετο του ηλεκτρικού έργου, δηλαδή,

$$\delta W' = -\delta W_{el} = -z_k F \phi dn_k \quad (2.4)$$

Άρα, υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία, η μεταβολή της ενέργειας Gibbs θα προκύψει συνδυάζοντας τις Εξ. (2.3) και (2.4),

$$dG_{p,T} = \mu_k dn_k + z_k F \phi dn_k = (\mu_k + z_k F \phi) dn_k \quad (2.5)$$

Η παράσταση εντός της παρένθεσης είναι το ηλεκτροχημικό δυναμικό των ιόντων  $k$ ,

$$\bar{\mu}_k = \mu_k + z_k F \phi \quad (2.6)$$

και παριστάνει τη μεταβολή της ενέργειας Gibbs, υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία, κατά τη μετακίνηση ενός γραμμομορίου ιόντων τύπου  $k$  φορτίου  $z_k e_0$  από το άπειρο όπου το δυναμικό είναι μηδέν σε ένα σημείο όπου το δυναμικό είναι  $\phi$ .

## 2.2 Ενεργότητα

Στην περίπτωση των μη ιδανικών διαλυμάτων η συγκέντρωση των χημικών ειδών παύει να είναι μία σαφής ποσότητα που χαρακτηρίζει το διάλυμα. Για το λόγο αυτό η συγκέντρωση πρέπει να αντικατασταθεί με ένα νέο μέγεθος, την *ενεργότητα*. Η ενεργότητα, και όχι η στοιχειομετρική συγκέντρωση, είναι ένα

μέτρο της πραγματικής επίδρασης των χημικών ειδών σε ένα διάλυμα όταν το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία.

Η ενεργότητα μπορεί να θεωρηθεί ως η αποτελεσματική συγκέντρωση στην οποία ένα ιδανικό διάλυμα αποκτά τις θερμοδυναμικές ιδιότητες ενός δεδομένου πραγματικού (μη-ιδανικού) διαλύματος. Κάνοντας χρήση της ενεργότητας λαμβάνονται υπόψη όλα τα φαινόμενα που διακρίνουν το πραγματικό διάλυμα από το ιδανικό, όπως την επίδραση της ενυδάτωσης των μορίων και ιόντων, τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις κ.λ.π.

Το κλάσμα της ενεργότητας  $a_k$  ενός χημικού είδους  $k$  στο διάλυμα προς την στοιχειομετρική συγκέντρωση του  $c_k$  ονομάζεται *συντελεστής ενεργότητας*,  $\gamma_k$ , δηλαδή,

$$\gamma_k = \frac{a_k}{c_k} \quad (2.7)$$

Σύμφωνα με τα παραπάνω, το χημικό δυναμικό του συστατικού  $k$  θα είναι,

$$\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln a_k = \mu_k^0 + RT \ln c_k + RT \ln \gamma_k \quad (2.8)$$

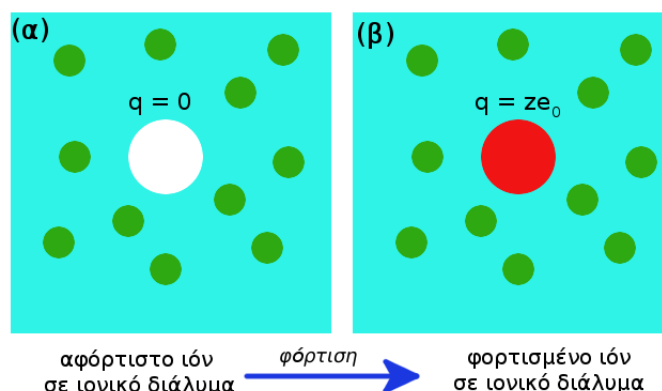
όπου  $\mu_k^0$  είναι το χημικό δυναμικό στην πρότυπη κατάσταση, όταν δηλαδή  $a_k = 1$ . Σύμφωνα με την Εξ. (2.8) ο συντελεστής ενεργότητας  $\gamma_k$  αντιστοιχεί στο επιπλέον έργο που καταναλώνεται λόγω των αλληλεπιδράσεων όταν ένα γραμμομόριο του συστατικού  $k$  ενός ιδανικού διαλύματος μεταφέρεται σε ένα πραγματικό διάλυμα ίδιας συγκέντρωσης, υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία. Συνεπώς, η μεταβολή του χημικού δυναμικού λόγω των αλληλεπιδράσεων εκφράζεται από τον συντελεστή ενεργότητας και θα δίνεται από την Εξ. (2.8), δηλαδή,

$$\Delta\mu_k = RT \ln \gamma_k \quad (2.9)$$

### 2.3 Αλληλεπιδράσεις μεταξύ ιόντων

Σε ένα μη ιδανικό ηλεκτρολυτικό διάλυμα συμβαίνουν διαφόρων ειδών αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών όπως ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων, αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων του διαλύτη και των ιόντων, ενυδάτωση κ.λ.π. Ο συντελεστής ενεργότητας  $\gamma_k$  όπως ορίστηκε στην προηγούμενη παράγραφο λαμβάνει υπόψη όλες αυτές τις αλληλεπιδράσεις. Προκειμένου όμως να υπολογισθεί ο συντελεστής ενεργότητας θα πρέπει να καταφύγουμε σε μία μικροσκοπική θεωρία θέτοντας ορισμένες παραδοχές.

Ας θεωρήσουμε, λοιπόν, ότι η διαφορά μεταξύ ενός ιδανικού και μη ιδανικού ηλεκτρολυτικού διαλύματος οφείλεται μόνον στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων. Δεδομένου ότι θέλουμε να υπολογίσουμε το συντελεστή ενεργότητας  $\gamma_k$  ενός χημικού είδους, των ιόντων τύπου  $k$ , θα πρέπει να ληφθεί υπόψη μόνον η αλληλεπίδραση των ιόντων τύπου  $k$  με όλα τα άλλα ιόντα.



Σχήμα 2.2: (α) Ένα αφόρτιστο ιόν (λευκό) μέσα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα και (β) το ιόν μετά από πλήρη φόρτιση (κόκκινο) με φορτίο  $z_k e_0$ . Το ηλεκτρικό έργο της φόρτισης ενός γραμμομορίου ιόντων τύπου  $k$  θα ισούται με τη μεταβολή του χημικού δυναμικού  $\Delta\mu_k$ .

Στην περίπτωση αυτή δεν μπορούμε πια να θεωρήσουμε ότι η μεταβολή του χημικού δυναμικού που δίνεται από την Εξ. (2.9) οφείλεται στη μεταφορά ενός γραμμομορίου ιόντων  $k$  από το ιδανικό διάλυμα στο πραγματικό διάλυμα ίδιας συγκέντρωσης γιατί τότε θα λαμβάνονταν υπόψη και η αλληλεπίδραση των ιόντων με τα μόρια του διαλύτη. Εφόσον θεωρούμε ότι η διαφορά ιδανικού και μη ιδανικού διαλύματος οφείλεται μόνον στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων, τότε η μεταβολή του χημικού δυναμικού θα αντιστοιχεί στην μεταβολή από μία κατάσταση όπου ένα γραμμομόριο των χημικών ειδών  $k$  βρίσκονται μέσα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα αλλά δεν έχουν φορτίο σε μία νέα κατάσταση όπου ένα γραμμομόριο των χημικών ειδών  $k$  βρίσκονται μέσα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα αλλά έχουν αποκτήσει φορτίο  $z_k e_0$  (βλ. Σχ. 2.2).

Η διεργασία, λοιπόν, που θεωρούμε είναι η εξής (διεργασία φόρτισης Müller-Gütelberg): Αρχικά ένα αφόρτιστο ιόν τοποθετείται μέσα σε ένα ιονικό διάλυμα. Στη συνέχεια το ιόν αυτό φορτίζεται σταδιακά μέχρι να αποκτήσει το τελικό του φορτίο  $q_k = z_k e_0$  μεταφέροντας πολύ μικρές ποσότητες φορτίου  $dq_k$  από το άπειρο στο ιόν, το οποίο βρίσκεται στο ηλεκτρικό πεδίο που οφείλεται στο αντίθετο φορτίο των ιόντων του διαλύματος.

Η παραπάνω θεώρηση μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μεταβολή του χημικού δυναμικού του συστατικού  $k$  λόγω των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων θα ισούται με το έργο της φόρτισης ενός γραμμομορίου ιόντων τύπου  $k$ . Ας θεωρήσουμε ένα ιόν τύπου  $k$  το οποίο έχει φορτίο ίσο με το μηδέν. Ας υποθέσουμε ότι το ιόν αυτό φορτίζεται σταδιακά με μία διεργασία Müller-Gütelberg. Η

μεταβολή του ηλεκτρικού έργου κατά τη μεταφορά φορτίου  $dq$  θα είναι,

$$\delta W_{\text{MG}} = \phi dq \quad (2.10)$$

όπου  $\phi$  το ηλεκτρικό δυναμικό λόγω των ιόντων του διαλύματος *αντίθετου* φορτίου από το *ión* στο οποίο μεταφέρεται το φορτίο. Το συνολικό έργο που απαιτείται για να αποκτήσει το *ión* φορτίο  $z_k e_0$  θα είναι,

$$W_{\text{MG}} = \int_0^{z_k e_0} \phi dq \quad (2.11)$$

Προφανώς, το συνολικό έργο φόρτισης του *ιόντος* θα ισούται με τη μεταβολή της ενέργειας Gibbs ανά *ión* τύπου  $k$ . Το έργο της φόρτισης για ένα γραμμομόριο *ιόντων* θα είναι  $N_A W_{\text{MG}}$  και θα ισούται με τη μεταβολή της ενέργειας Gibbs ανά γραμμομόριο *ιόντων*  $k$  (δηλαδή, θα ισούται με τη μεταβολή του χημικού δυναμικού των *ιόντων*  $k$ ). Συνεπώς η μεταβολή του χημικού δυναμικού λόγω της φόρτισης θα είναι,

$$\Delta \mu_k = N_A \int_0^{z_k e_0} \phi dq \quad (2.12)$$

Προκειμένου, λοιπόν, να υπολογισθεί ο συντελεστής ενεργότητας θα πρέπει να ακολουθηθεί η εξής μεθοδολογία:

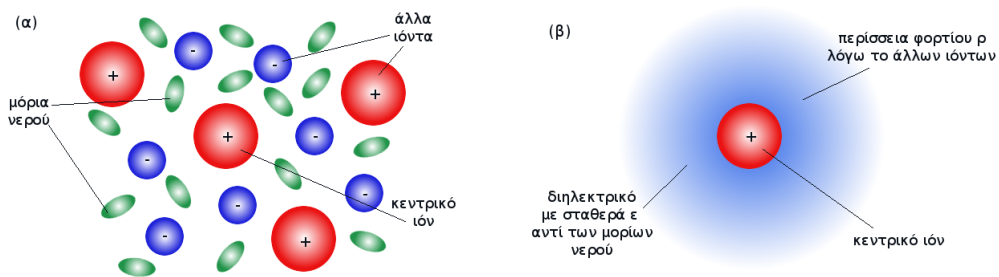
- Να προσδιορισθεί το δυναμικό  $\phi$  στο σημείο που βρίσκεται το *ión*, παρουσία των υπολοίπων *ιόντων* στο διάλυμα.
- Να υπολογισθεί η διαφορά του χημικού δυναμικού  $\Delta \mu_k$  από την Εξ. (2.12).
- Να υπολογισθεί ο συντελεστής ενεργότητας από την Εξ. (2.9).

Προκειμένου να υπολογισθεί το δυναμικό  $\phi$  θα χρησιμοποιηθεί η θεωρία των Debye-Hückel.

## 2.4 Η θεωρία Debye-Hückel

Προκειμένου να υπολογισθεί το ηλεκτρικό δυναμικό στην επιφάνεια ενός *ιόντος* τύπου  $k$  σύμφωνα με τη θεωρία Debye-Hückel, γίνονται οι παρακάτω παραδοχές:

1. Επιλέγεται ένα *ión* τύπου  $k$ , το οποίο θεωρείται ως *ión αναφοράς* ή *κεντρικό *ión**.
2. Μόνο το *κεντρικό *ión** έχει διακριτό χαρακτήρα.
3. Τα μόρια του νερού θεωρείται ότι αποτελούν ένα συνεχές διηλεκτρικό μέσο.



Σχήμα 2.3: (α) Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα που αποτελείται από θετικά (κόκκινα), αρνητικά (κυανά) ιόντα και μόρια νερού (πράσινα), (β) η προσέγγιση Debye - Hückel όπου ο ηλεκτρολύτης αποτελείται από ένα κεντρικό ιόν (κόκκινο) περικυκλωμένο από φορτίο πυκνότητας  $\rho$  και διαλύτη διηλεκτρικής σταθεράς  $\epsilon$ .

4. Τα υπόλοιπα ιόντα (εκτός από το κεντρικό ιόν) θεωρείται ότι έχουν μία συνεχή χωρική κατανομή γύρω από το κεντρικό ιόν.
5. Εφόσον η συγκέντρωση των ιόντων συγκεκριμένου πρόσημου υπερβαίνει τη συγκέντρωση των ιόντων αντίθετου πρόσημου τότε εμφανίζεται στην περιοχή γύρω από το κεντρικό ιόν *περίσσεια φορτίου*. Το φορτίο αυτό θα πρέπει να έχει πρόσημο αντίθετο του κεντρικού ιόντος και να είναι ίσο (σε απόλυτη τιμή) με το φορτίο του κεντρικού ιόντος

Συνεπώς, σύμφωνα με τις παραδοχές της θεωρίας Debye-Hückel η επίδραση του νερού εμφανίζεται ως μία διηλεκτρική σταθερά,<sup>2</sup>  $\epsilon$ , ενώ τα υπόλοιπα ιόντα (εκτός από το κεντρικό ιόν) ως περίσσεια πυκνότητας φορτίου,  $\rho$  (δηλαδή καθαρό φορτίο ανά μονάδα όγκου). Μια σχηματική αναπαράσταση των παραδοχών της θεωρίας Debye - Hückel παρουσιάζεται στο Σχ. 2.3.

Η σχέση μεταξύ *πυκνότητας φορτίου*  $\rho$  και ηλεκτρικού δυναμικού  $\phi$  σε οποιοδήποτε σημείο  $(x, y, z)$  του συστήματος δίνεται από την εξίσωση Poisson,

$$\nabla^2 \phi(x, y, z) = -\frac{\rho(x, y, z)}{\epsilon} \quad (2.13)$$

όπου  $\epsilon$  η διηλεκτρική σταθερά και  $\nabla^2 = \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$  ο τελεστής Laplace. Εφόσον θεωρούμε το κεντρικό ιόν ως σφαίρα, διευκολύνει η μετάβαση σε

<sup>2</sup>Η διηλεκτρική σταθερά του νερού είναι ίση με το γινόμενο της σχετικής διαπερατότητας του νερού (περίπου 80) με την ηλεκτρική σταθερά, δηλαδή  $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$

σφαιρικές συντεταγμένες,<sup>3</sup> όπου η εξίσωση Poisson γράφεται,

$$\frac{d^2\phi(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\phi(r)}{dr} = -\frac{\rho(r)}{\varepsilon} \quad (2.14)$$

Προκειμένου να λυθεί η εξίσωση Poisson θα πρέπει να προσδιορισθεί η εξάρτηση της πυκνότητας φορτίου  $\rho$  από το δυναμικό  $\phi$ . Η πυκνότητα φορτίου  $\rho$ , όμως, σχετίζεται με την συγκέντρωση των ιόντων  $c_k$  σύμφωνα με την παρακάτω σχέση,

$$\rho(r) = \frac{\sum_k z_k e_0 N_A x_k(r)}{V} = \sum_k z_k F c_k(r) \quad (2.15)$$

όπου  $z_k$  αριθμός φορτίου των ιόντων τύπου  $k$ ,  $F$  η σταθερά του Faraday και  $x_k$  τα γραμμομόρια ιόντων σε διάλυμα όγκου  $V$ .

Εφόσον το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία, το ηλεκτροχημικό δυναμικό κάθε είδους ιόντων θα πρέπει να είναι ίδιο σε όλα τα σημεία του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Συνεπώς, το ηλεκτροχημικό δυναμικό των ιόντων στο σημείο  $r \rightarrow \infty$  θα είναι ίσο με το ηλεκτροχημικό δυναμικό των ιόντων στο σημείο  $r$ .

$$\bar{\mu}_k^\infty = \bar{\mu}_k(r) \quad (2.16)$$

για όλα τα είδη των ιόντων (για κάθε  $k$ ). Αλλά στο άπειρο (πολύ μακριά από το κεντρικό ιόν) το δυναμικό είναι μηδέν, συνεπώς το ηλεκτροχημικό δυναμικό στο άπειρο ταυτίζεται με το χημικό δυναμικό. Συνεπώς,

$$\mu_k^0 + RT \ln c_k^\infty = \mu_k^0 + RT \ln c_k(r) + z_k F \phi(r) \quad (2.17)$$

ή αλλιώς, λύνοντας ως προς  $c_k(r)$ ,

$$c_k(r) = c_k^\infty e^{-\frac{z_k F}{RT} \phi(r)} \quad (2.18)$$

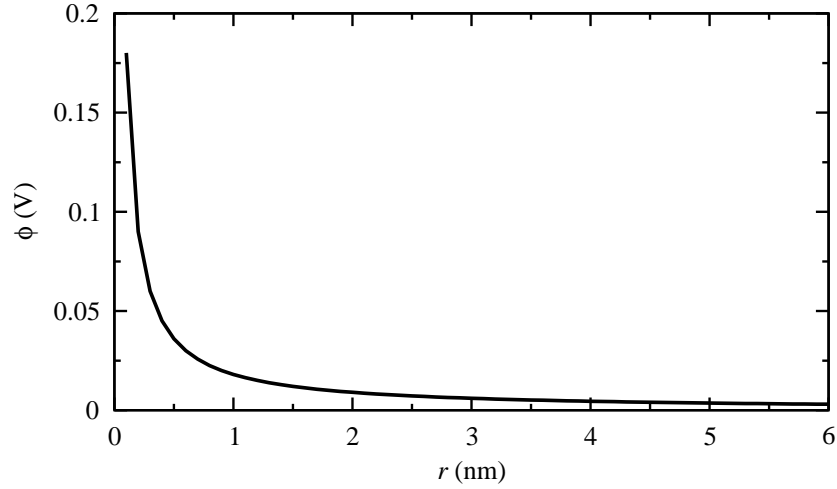
Η Εξ. (2.18) παριστά την κατανομή των συγκεντρώσεων των ιόντων ως προς το δυναμικό. Η κατανομή αυτή είναι γνωστή και ως *κατανομή Boltzmann*.

Συνδυάζοντας τις Εξ. (2.15) και (2.18) προκύπτει ότι η πυκνότητα φορτίου δίνεται από τη σχέση,

$$\rho(r) = F \sum_k z_k c_k^\infty e^{-\frac{z_k F}{RT} \phi(r)} \quad (2.19)$$

Αν γραμμικοποιήσουμε τη σχέση αυτή προκύπτει,<sup>4</sup>

$$\rho(r) = F \sum_k z_k c_k^\infty - F \sum_k \frac{z_k^2 F c_k^\infty}{RT} \phi(r) \quad (2.20)$$



Σχήμα 2.4: Εξάρτηση του ηλεκτρικού δυναμικού  $\phi$  από την απόσταση  $r$  από το κεντρικό ιόν για  $\kappa^{-1} = 3$  nm.

Πολύ μακριά από το κεντρικό ιόν το (συνεχές) ηλεκτρολυτικό διάλυμα είναι ηλεκτρικά ουδέτερο - δηλαδή μακριά από το κεντρικό ιόν δεν συμβαίνει διαχωρισμός φορτίου. Κάνοντας, λοιπόν, χρήση της αρχής της ηλεκτροουδετερότητας,  $\sum_k z_k c_k^\infty = 0$ , ο πρώτος όρος της παραπάνω σχέσης απαλείφεται. Συνεπώς από την Εξ. (2.20), η εξίσωση Poisson, Εξ. (2.14), γράφεται,

$$\frac{d^2\phi(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\phi(r)}{dr} = \frac{F^2}{\varepsilon RT} \sum_k z_k^2 c_k^\infty \phi(r) \quad (2.21)$$

Η εξίσωση αυτή είναι γνωστή και ως γραμμικοποιημένη εξίσωση *Poisson-Boltzmann*.

Αν ορίσουμε τη σταθερά,

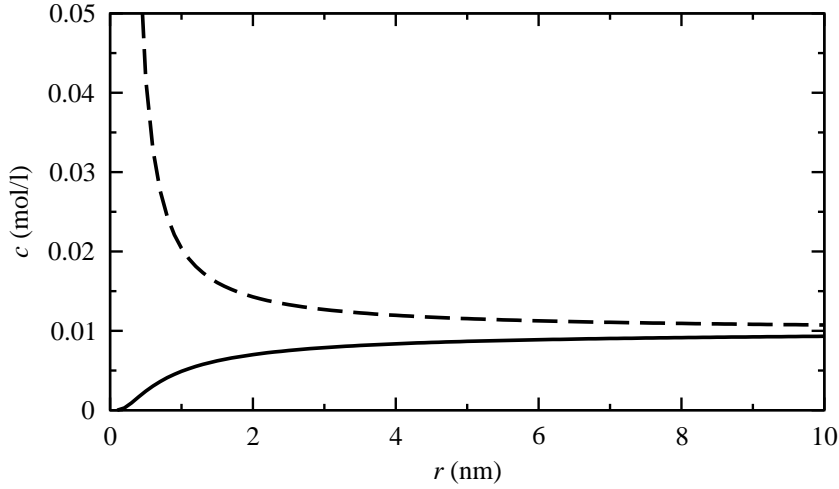
$$\kappa^2 = \frac{F^2}{\varepsilon RT} \sum_k z_k^2 c_k^\infty \quad (2.22)$$

τότε, η γραμμικοποιημένη εξίσωση Poisson-Boltzmann γράφεται,

$$\frac{d^2\phi(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\phi(r)}{dr} = \kappa^2 \phi(r) \quad (2.23)$$

<sup>3</sup>Ο τελεστής Laplace σε σφαιρικές συντεταγμένες είναι  $\nabla^2\phi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial\phi}{\partial r} \right)$ , εφόσον αγνοηθούν η αζιμουθιακή γωνία και η γωνία κλίσης, λόγω συμμετρίας.

<sup>4</sup>Η ανάλυση του εκθετικού όρου σε σειρά Taylor δίνει,  $e^{-\frac{z_k F}{RT} \phi(r)} = 1 - \frac{z_k F}{RT} \phi(r) + \dots$



Σχήμα 2.5: Εξάρτηση των συγκεντρώσεων των κατιόντων (συνεχής γραμμή) και των ανιόντων (διακεκομμένη γραμμή) από την απόσταση  $r$  από το κεντρικό ιόν για  $\kappa^{-1} = 3$  nm,  $c_k^\infty = 0.01$  M και  $z_k = 1$ .

Η λύση της γραμμικοποιημένης εξίσωσης Poisson είναι (βλ. Παράρτημα),

$$\phi(r) = \frac{z_k e_0}{4\pi\epsilon} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (2.24)$$

η οποία εκφράζει την εξάρτηση του δυναμικού ως προς την απόσταση από το κεντρικό ιόν, Σχ. 2.4.

Τώρα που είναι γνωστή η εξάρτηση του δυναμικού ως προς την απόσταση από το κεντρικό ιόν, είναι δυνατός και ο υπολογισμός της εξάρτησης της συγκέντρωσης των ιόντων ως προς την απόσταση, συνδυάζοντας τις Εξ. (2.24) και (2.18). Μία σχηματική παράσταση της εξάρτησης αυτής για  $c_k^\infty = 0.01$  M και  $z_k = 1$  παρουσιάζεται στο Σχ. 2.5.

Αν γραμμικοποιήσουμε την εκθετική εξάρτηση του δυναμικού από την απόσταση, Εξ. (2.24) έχουμε,

$$\phi(r) \approx \frac{z_k e_0}{4\pi\epsilon r} - \frac{z_k e_0}{4\pi\epsilon\kappa^{-1}} \quad (2.25)$$

Από την τελευταία σχέση παρατηρούμε ότι το δυναμικό σε απόσταση  $r$  από το κεντρικό ιόν αποτελείται από δύο όρους. Ο πρώτος όρος,  $\phi_{\text{ion}} = \frac{z_k e_0}{4\pi\epsilon r}$ , εκφράζει το δυναμικό στο σημείο  $r$  λόγω του φορτίου του κεντρικού ιόντος και ο δεύτερος,  $\phi_{\text{cloud}} = -\frac{z_k e_0}{4\pi\epsilon\kappa^{-1}}$ , το δυναμικό λόγω του φορτίου του ιοντικού νέφους. Παρατηρούμε πως το δυναμικό λόγω του φορτίου του ιοντικού νέφους ταυτίζεται με το δυναμικό στο σημείο που βρίσκεται το κεντρικό ιόν που οφείλεται σε

Πίνακας 2.1: Μήκος Debye για υδατικό διάλυμα μονοσθενούς συμμετρικού ηλεκτρολύτη διαφόρων συγκεντρώσεων

Συγκέντρωση (mol/l)	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$
Μήκος Debye (nm)	30.4	9.62	3.04	0.96

ένα (υποθετικού) ιόν που βρίσκεται σε απόσταση  $\kappa^{-1}$  από το κεντρικό ιόν και έχει φορτίο  $-z_k e_0$ , δηλαδή αντίθετο από αυτό το κεντρικού ιόντος. Η σταθερή  $\kappa^{-1}$  έχει μονάδες μήκους και ονομάζεται *μήκος Debye*,<sup>5</sup>

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{F^2 \sum_k z_k^2 c_k^\infty}} \quad (2.26)$$

Για μονοσθενή συμμετρικό ηλεκτρολύτη, το μήκος Debye γράφεται,

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{2F^2 c^\infty}} \quad (2.27)$$

Ενδεικτικές τιμές του μήκους Debye για μονοσθενή συμμετρικό ηλεκτρολύτη διαφόρων συγκεντρώσεων δίνονται στο Πιν. 2.1.

Τέλος, στο Σχ. 2.6 παρουσιάζεται η μεταβολή του μήκους Debye ως προς την συγκέντρωση για έναν μονοσθενή συμμετρικό ηλεκτρολύτη σε νερό. Παρατηρούμε ότι για πολύ μικρές συγκεντρώσεις (άπειρη αραιώση) το μήκος Debye τείνει στο άπειρο. Συνεπώς, η ηλεκτρική επίδραση του ιονικού νέφους στο κεντρικό ιόν για άπειρη αραιώση θα είναι αυτή ενός ιόντος φορτίου  $-z_k e_0$  που βρίσκεται στο άπειρο, δηλαδή η επίδραση θα είναι μηδενική.

## 2.5 Υπολογισμός του συντελεστή ενεργότητας

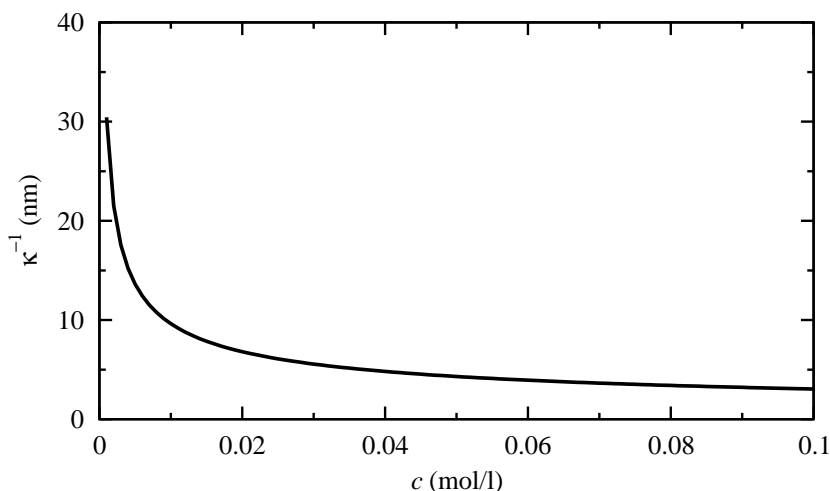
Σύμφωνα με τη θεωρία Debye-Hückel το δυναμικό που οφείλεται στο ιοντικό νέφος, το οποίο βρίσκεται γύρω από το κεντρικό ιόν που έχει φορτίο  $z_k e_0$ , θα δίνεται από τη σχέση, βλ. Εξ. (2.25),

$$\phi_{\text{cloud}} = -\frac{z_k e_0}{4\pi\varepsilon\kappa^{-1}} \quad (2.28)$$

Συνεπώς, το έργο της φόρτισης ενός ιόντος του ιόντος υπό την ύπαρξη του ιοντικού νέφους, Εξ. (2.11), θα είναι,

$$W_{\text{MG}} = \int_0^{z_k e_0} \phi_{\text{cloud}} dq = -\int_0^{z_k e_0} \frac{q}{4\pi\varepsilon\kappa^{-1}} dq = -\frac{z_k^2 e_0^2}{8\pi\varepsilon\kappa^{-1}} \quad (2.29)$$

<sup>5</sup>Για το μήκος Debye χρησιμοποιείται συχνά το σύμβολο  $\lambda_D$ .



Σχήμα 2.6: Εξάρτηση του μήκους Debye από τη συγκέντρωση για έναν συμμετρικό μονοσθενή ηλεκτρολύτη σε νερό (σχετική διαπερατότητα νερού  $\epsilon_r = 80$ ).

Η μεταβολή του χημικού δυναμικού λόγω της φόρτισης θα είναι, Εξ (2.12),

$$\Delta\mu_k = N_A W_{MG} = -\frac{z_k^2 e_0^2 N_A}{8\pi\epsilon\kappa^{-1}} \quad (2.30)$$

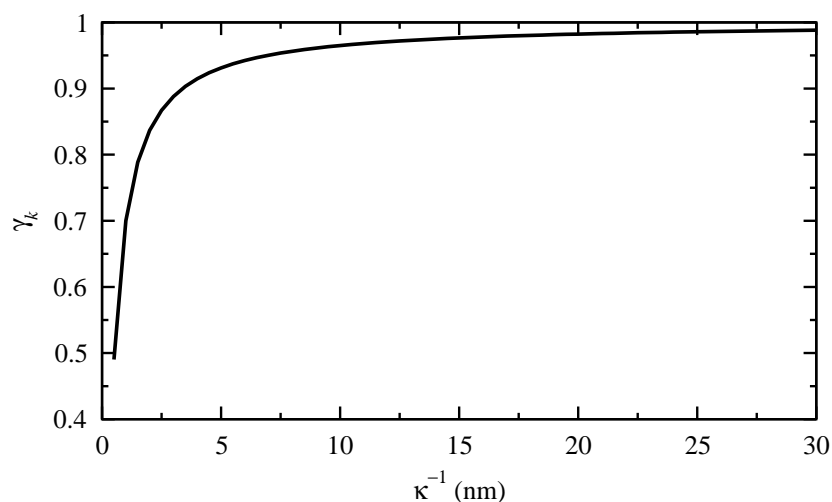
Εφόσον είναι γνωστή η μεταβολή του χημικού δυναμικού των ιόντων  $k$  λόγω της φόρτισης, είναι δυνατόν να υπολογισθεί και ο συντελεστής ενεργότητας μέσω της Εξ. (2.9), δηλαδή,

$$\ln \gamma_k = -\frac{z_k^2 e_0^2 N_A}{8\pi\epsilon RT\kappa^{-1}} \quad (2.31)$$

Συνεπώς, σύμφωνα με τη θεωρία Debye-Hückel ο συντελεστής ενεργότητας, ο οποίος εκφράζει την απόκλιση από την ιδανικότητα λόγω των ηλεκτρικών αλληλεπιδράσεων, εξαρτάται από το μήκος Debye. Η εξάρτηση αυτή παρουσιάζεται στο Σχ. 2.7, όπου γίνεται φανερό ότι ο συντελεστής ενεργότητας  $\gamma_k$  τείνει στη μονάδα καθώς αυξάνεται η τιμή του μήκους Debye,  $\kappa^{-1}$ . Το μήκος Debye όμως αυξάνεται καθώς μειώνεται η συγκέντρωση του ιόντος, Εξ. (2.26). Συνεπώς, σύμφωνα με τη θεωρία Debye-Hückel ο συντελεστής ενεργότητας τείνει στη μονάδα καθώς μειώνεται η συγκέντρωση (δηλαδή, όταν το διάλυμα καθίσταται αραιότερο).

## 2.6 Μέσος συντελεστής ενεργότητας

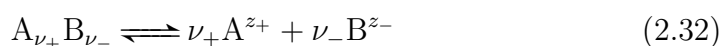
Ο συντελεστής ενεργότητας  $\gamma_k$  ενός ιόντος τύπου  $k$  δεν μπορεί να προσδιορισθεί πειραματικά. Ο λόγος είναι ότι προκειμένου να προσδιορισθεί ο  $\gamma_k$  θα



Σχήμα 2.7: Εξάρτηση του συντελεστή ενεργότητας από το μήκος Debye για ένα ιόν με σθένος  $z_k = 1$  διαλυμένο σε νερό.

πρέπει να μετρηθεί η μεταβολή της ενέργειας Gibbs ως προς τη μεταβολή της συγκέντρωσης *μόνον των ιόντων τύπου k*. Είναι προφανές, όμως, ότι τα ιόντα τύπου *k* προκύπτουν από την διάλυση ενός ουδέτερου ηλεκτρολύτη (π.χ. ενός άλατος) που αποτελείται τόσο από θετικά όσο από αρνητικά ιόντα. Συνεπώς, θα πρέπει να ορισθεί ένα νέο μέγεθος που εκφράζει τον συντελεστή ενεργότητας του ηλεκτρολύτη ο οποίος και θα μπορεί να προσδιορισθεί πειραματικά.

Ας θεωρήσουμε έναν ηλεκτρολύτη που δίστανται ως εξής,



Το χημικό δυναμικό για κάθε είδος ιόντος μπορεί να γραφεί, βλ. Εξ. (2.8),

$$\nu_+ \mu_+ = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_+ RT \ln c_+ + \nu_+ RT \ln \gamma_+ \quad (2.33)$$

$$\nu_- \mu_- = \nu_- \mu_-^0 + \nu_- RT \ln c_- + \nu_- RT \ln \gamma_- \quad (2.34)$$

Προσθέτοντας κατά μέλη τις παραπάνω σχέσεις και στη συνέχεια διαιρώντας με  $\nu = \nu_+ + \nu_-$  προκύπτει η μέση συνεισφορά στη μεταβολή της ενέργειας Gibbs ανά γραμμομόριο των θετικών και αρνητικών ιόντων,

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^0 + RT \ln c_{\pm} + RT \ln \gamma_{\pm} \quad (2.35)$$

όπου,

$$\mu_{\pm} = \frac{\nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-}{\nu} \quad (2.36)$$

$$\mu_{\pm}^0 = \frac{\nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0}{\nu} \quad (2.37)$$

$$c_{\pm} = (c_+^{\nu_+} c_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (2.38)$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (2.39)$$

Προφανώς οι παραπάνω σχέσεις εκφράζουν τις μέσες τιμές των αντίστοιχων μεγεθών. Ο μέσος συντελεστής ενεργότητας  $\gamma_{\pm}$  σύμφωνα με τη θεωρία Debye - Hückel υπολογίζεται ως εξής: Λογαριθμώντας την Εξ. (2.39) προκύπτει,

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{1}{\nu} (\nu_+ \ln \gamma_+ + \nu_- \ln \gamma_-) \quad (2.40)$$

Χρησιμοποιώντας την Εξ. (2.31),

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{1}{\nu} \left[ \frac{e_0^2 N_A \kappa}{8\pi \epsilon RT} (\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2) \right] \quad (2.41)$$

Αλλά, το διάλυμα είναι ηλεκτρικά ουδέτερο, συνεπώς  $\nu_+ z_+ = \nu_- z_-$ , οπότε,

$$\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2 = z_+ z_- \nu \quad (2.42)$$

Άρα, η Εξ. (2.41) γράφεται,

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{N_A (z_+ z_-) e_0^2}{8\pi \epsilon RT} \kappa \quad (2.43)$$

Αντικαθιστώντας την σταθερά Debye μέσω της Εξ. (2.22) προκύπτει,

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{N_A (z_+ z_-) e_0^2}{8\pi \epsilon RT} \left( \frac{F^2}{1000 \epsilon RT} \sum_k z_k^2 c_k^{\infty} \right)^{1/2} \quad (2.44)$$

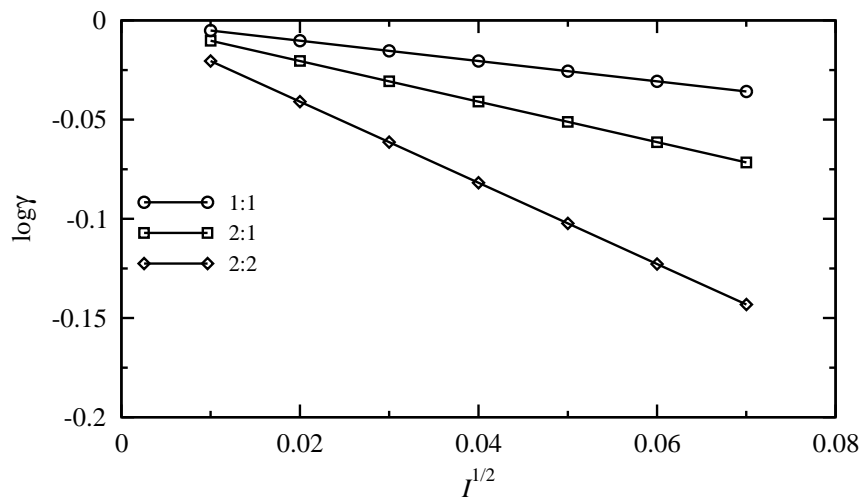
όπου οι συγκεντρώσεις είναι εκφραζόμενες σε γραμμομόρια ανά λίτρο. Η εξάρτηση του συντελεστή μέσης ενεργότητας από την συγκέντρωση μπορεί να απλοποιηθεί αν ομαδοποιήσουμε τις σταθερές, δηλαδή,

$$\log \gamma_{\pm} = -A (z_+ z_-) I^{1/2} \quad (2.45)$$

όπου,

$$I = \frac{1}{2} \sum_k z_k^2 c_k^{\infty} \quad (2.46)$$

η *ιονική ισχύς* του διαλύματος. Από την Εξ. (2.45) προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:



Σχήμα 2.8: Μεταβολή του μέσου συντελεστή ενεργότητας ως προς την ιονική ισχύ για τρία διαφορετικά είδη ηλεκτρολύτη.

- Ο λογάριθμος του συντελεστή μέσης ενεργότητας μειώνεται γραμμικά με την αύξηση της ρίζας της ιονικής ισχύος.
- Η κλίση της μεταβολής αυτής μπορεί να υπολογισθεί από δεδομένες φυσικές σταθερές και το γινόμενο  $z_+z_-$ .
- Η κλίση της μεταβολής δεν εξαρτάται από τη χημική σύσταση του ηλεκτρολύτη αυτή καθ' εαυτή αλλά από το φορτίο των ιόντων που προκύπτουν κατά την διάλυση του στον διαλύτη.
- Σε άπειρη αραιώση, δηλαδή όταν η συγκέντρωση τείνει στο μηδέν (συνεπώς και η ιονική ισχύς τείνει στο μηδέν) ο συντελεστής ενεργότητας τείνει στη μονάδα. Συνεπώς, σε άπειρη αραιώση τα ιόντα δεν αλληλεπιδρούν - φέρονται ως αφόρτιστα σωματίδια σε ότι αφορά τις ηλεκτρικές αλληλεπιδράσεις.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι για αραιά διαλύματα όλες οι παραπάνω εξαρτήσεις ισχύουν με μεγάλη ακρίβεια.

## Ασκήσεις

1. Να αποδειχθεί η σχέση που διέπει την εξάρτηση του δυναμικού  $\phi(r)$  από την απόσταση αν το κεντρικό ιόν δεν είναι σημειακό φορτίο αλλά μία φορτισμένη σφαίρα με ακτίνα  $a$  (Βοήθεια: Να τροποποιηθεί η οριακή συνθήκη κοντά στο κεντρικό ιόν, δηλαδή η τιμή της σταθεράς  $A_2$ , βλ. Παράρτημα).
2. Να παραχθεί η σχέση που διέπει την εξάρτηση του συντελεστή μέσης ενεργότητας ως προς την ιονική ισχύ για διάλυμα ηλεκτρολύτη τύπου 1:1 (δηλαδή  $z_+ = z_- = 1$ ).
3. Να υπολογισθεί ο μέσος συντελεστής ενεργότητας για ένα διάλυμα  $\text{BaCl}_2$  συγκέντρωσης  $3.33 \times 10^{-3} \text{ M}$  στους  $25^\circ \text{ C}$ . Δίνονται:  $A = 0.5115$  στους  $25^\circ \text{ C}$ .
4. Να υπολογισθεί η ιονική ισχύς ενός διαλύματος  $0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  και  $0.02 \text{ M MgSO}_4$  θεωρώντας πλήρη διάσταση του οξέος και του άλατος. Να υπολογισθεί ο μέσος συντελεστής ενεργότητας του άλατος στο διάλυμα στους  $25^\circ \text{ C}$ . Δίνονται:  $A = 0.5115$  στους  $25^\circ \text{ C}$ .
5. Εάν ο μέσος συντελεστής ενεργότητας του  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  σε υδατικό διάλυμα και θερμοκρασία  $25^\circ \text{ C}$  είναι  $0.877$ , να βρεθεί η συγκέντρωση του άλατος στο διάλυμα θεωρώντας πλήρη διάσταση. Δίνονται:  $A = 0.5115$  στους  $25^\circ \text{ C}$ .

## Παράρτημα: Λύση της γραμμικοποιημένης εξίσωσης Poisson - Boltzmann

Η γραμμικοποιημένη εξίσωση Poisson - Boltzmann,

$$\frac{d^2\phi(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\phi(r)}{dr} - \kappa^2\phi(r) = 0 \quad (2.47)$$

είναι μία ομογενής συνήθης διαφορική εξίσωση δεύτερης τάξης με μη σταθερούς συντελεστές. Μπορεί όμως να μετασχηματισθεί σε μία ομογενή διαφορική εξίσωση με σταθερούς συντελεστές θέτοντας  $\phi = \psi/r$ , δηλαδή,

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} - \kappa^2\psi = 0 \quad (2.48)$$

Η εξίσωση αυτή μπορεί να λυθεί πολύ απλά. Το χαρακτηριστικό πολυώνυμο είναι,

$$\lambda^2 - \kappa^2 = 0 \Rightarrow \lambda = \pm\kappa \quad (2.49)$$

Συνεπώς η λύση της Εξ. (2.48) είναι,

$$\psi(r) = A_1 e^{-\kappa r} + A_2 e^{\kappa r} \quad (2.50)$$

Δεδομένου ότι  $\phi = \psi/r$  η λύση της γραμμικοποιημένης εξίσωσης Poisson - Boltzmann είναι,

$$\phi(r) = A_1 \frac{e^{-\kappa r}}{r} + A_2 \frac{e^{\kappa r}}{r} \quad (2.51)$$

Οι σταθεροί συντελεστές  $A_1$  και  $A_2$  θα προσδιορισθούν από τις οριακές συνθήκες του φυσικού προβλήματος. Συνεπώς, θεωρούμε ότι πολύ μακριά από το κεντρικό ιόν, δηλαδή όταν  $r \rightarrow \infty$ , το δυναμικό είναι μηδέν,

$$\phi(r) = 0 \text{ όταν } r \rightarrow \infty \quad (2.52)$$

Από αυτή την οριακή συνθήκη προκύπτει ότι  $A_2 = 0$ .

Για να προσδιορίσουμε το συντελεστή  $A_1$  θεωρούμε ότι το διάλυμα είναι τόσο αραιό ώστε πολύ κοντά στο κεντρικό ιόν το δυναμικό να οφείλεται αποκλειστικά στο πεδίο που δημιουργεί το φορτίο του κεντρικού ιόντος,  $q_{\text{ion}}$ . Συνεπώς, το δυναμικό πολύ κοντά στο κεντρικό ιόν θα είναι,

$$\phi(r) = \frac{q_{\text{ion}}}{4\pi\epsilon r} = \frac{z_k e_0}{4\pi\epsilon r} \text{ πολύ κοντά στο κεντρικό ιόν} \quad (2.53)$$

Εφόσον θεωρούμε το διάλυμα είναι πολύ αραιό, δηλαδή  $c_k^\infty \rightarrow 0$ , τότε θα ισχύει  $\kappa \rightarrow 0$ , βλ. Εξ. (2.22). Άρα, για ισχύει  $A_1 = z_k e_0 / 4\pi\epsilon$ .

Εφόσον προσδιορίστηκαν οι συντελεστές  $A_1$  και  $A_2$ , η λύση της γραμμικοποιημένης εξίσωσης Poisson - Boltzmann είναι,

$$\phi(r) = \frac{z_k e_0}{4\pi\epsilon} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (2.54)$$

## Κεφάλαιο 3

### Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα εκτός ισορροπίας

Μία τυπική ηλεκτροχημική διεργασία περιλαμβάνει τα εξής επιμέρους στάδια:

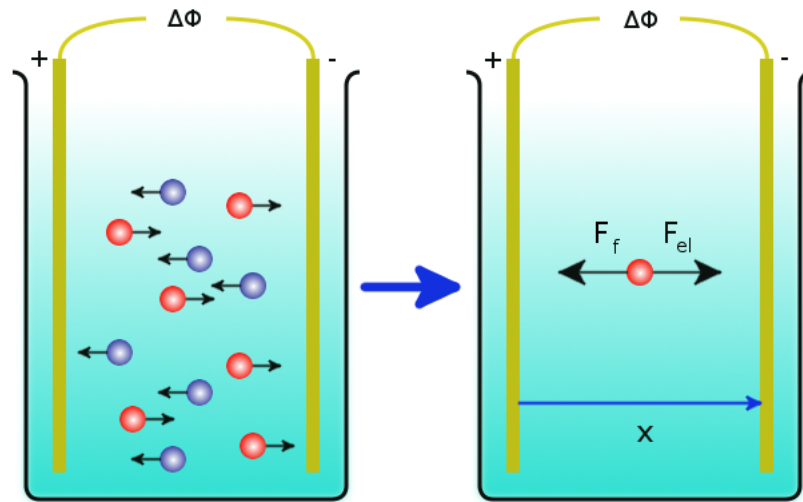
- Την κίνηση των ιόντων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, από και προς τις ηλεκτροδιακές επιφάνειες
- Τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις στις ηλεκτροδιακές επιφάνειες

Προκειμένου, λοιπόν, να κατανοηθεί μία ηλεκτροχημική διεργασία θα πρέπει να μελετηθεί τόσο η κίνηση των ιόντων στο διάλυμα όσο οι οξειδοαναγωγικές δράσεις στις ηλεκτροδιακές επιφάνειες. Στο Κεφάλαιο αυτό θα ασχοληθούμε με το πρώτο πρόβλημα.

#### 3.1 Ηλεκτρομεταφορά

Ας θεωρήσουμε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα που περιέχει  $N$  διαφορετικά είδη ιόντων. Ας θεωρήσουμε επίσης ότι το ηλεκτρολυτικό διάλυμα βρίσκεται υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου  $\mathcal{E}$  (π.χ. εμβαπτίζοντας δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια στο διάλυμα και επιβάλλοντας στα άκρα τους διαφορά δυναμικού  $\Delta V$ ). Επιπλέον, ας κάνουμε τις παρακάτω παραδοχές:

- Η κίνηση των ιόντων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα οφείλεται αποκλειστικά στην ύπαρξη του ηλεκτρικού πεδίου  $\mathcal{E}$ .
- Η κίνηση των ιόντων λαμβάνει χώρα σε μία διάσταση, δηλαδή κατά μήκος του άξονα- $x$  που συνδέει νοητά τα δύο ηλεκτρόδια.
- Τα ιόντα είναι φορτισμένες σφαίρες που κινούνται σε ένα συνεχές μέσο (τον ηλεκτρολύτη).
- Τα ιόντα δεν αλληλεπιδρούν.



Σχήμα 3.1: Κίνηση των ιόντων υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου

Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου σε κάθε σημείο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος θα είναι,

$$\mathcal{E}(x) = -\frac{\partial\phi(x)}{\partial x} \quad (3.1)$$

όπου  $\phi(x)$  το ηλεκτρικό δυναμικό στο σημείο  $x$ . Εφόσον τα ιόντα θεωρούνται φορτισμένες σφαίρες, τότε η (ηλεκτρική) δύναμη που ασκείται σε ένα ιόν τύπου  $k$  με φορτίο  $z_k e_0$  θα είναι (βλ. Σχ. 3.1,

$$F_{el} = z_k e_0 \mathcal{E} \quad (3.2)$$

ή αλλιώς,

$$F_{el} = -z_k e_0 \frac{\partial\phi}{\partial x} \quad (3.3)$$

Να σημειώσουμε στο σημείο αυτό ότι ο αριθμός  $z_k$  είναι προσημασμένος (θετικός για κατιόντα και αρνητικός για ανιόντα). Λόγω της κίνησης των ιόντων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, θα ασκείται μία δύναμη τριβής η οποία θα δίνεται από την παρακάτω σχέση, εφόσον τα ιόντα θεωρούνται ως σφαίρες που κινούνται σε ένα συνεχές μέσο,

$$F_f = -g_k v_k \quad (3.4)$$

όπου  $v_k$  η ταχύτητα των ιόντων και  $g_k$  μία θετική σταθερά. Η συνισταμένη των δυνάμεων που ασκούνται στο ιόν θα δίνεται από το αλγεβρικό άθροισμα της δύναμης τριβής και της ηλεκτρικής δύναμης,

$$F_{tot} = -z_k e_0 \frac{\partial\phi}{\partial x} - g_k v_k \quad (3.5)$$

Εφόσον η συνισταμένη  $F_{\text{tot}}$  δεν είναι ίση με το μηδέν, το ιόν θα εκτελεί ομαλά επιταχυνόμενη κίνηση με επιτάχυνση  $\alpha_k = \frac{dv_k}{dt}$ . Συνεπώς, αν η μάζα του ιόντος είναι  $m_k$ , θα ισχύει,

$$m_k \frac{dv_k}{dt} = -z_k e_0 \frac{\partial \phi}{\partial x} - g_k v_k \quad (3.6)$$

Η παραπάνω διαφορική εξίσωση είναι μία συνήθης διαφορική εξίσωση με λύση,

$$v_k(t) = -\frac{z_k e_0}{g_k} \frac{\partial \phi}{\partial x} \left(1 - e^{-\frac{g_k}{m_k} t}\right) \quad (3.7)$$

Εφόσον  $g_k/m_k \gg 1$ , ο εκθετικός όρος τείνει ταχύτατα στο μηδέν. Συνεπώς, μετά από σύντομο χρονικό διάστημα, το ιόν αποκτά ταχύτητα,<sup>1</sup>

$$v_k = -\frac{z_k e_0}{g_k} \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (3.8)$$

όπου ο συντελεστής αναλογίας  $\bar{u}_k = z_k e_0/g_k$  ονομάζεται *συμβατική ευκινησία*<sup>2</sup> του ιόντος  $k$ . Εφόσον το ηλεκτρικό πεδίο μετράται σε V/cm τότε η συμβατική ευκινησία έχει μονάδα μέτρησης  $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Σύμφωνα με τα παραπάνω η συμβατική ευκινησία είναι η οριακή ταχύτητα που αποκτά ένα ιόν με φορτίο  $z_k e_0$  υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου 1 V/cm. Αν ορίσουμε ως,

$$u_k = \frac{\bar{u}_k}{z_k F} \quad (3.9)$$

την *ευκινησία* του ιόντος  $k$  (με μονάδα μέτρησης  $\text{cm}^2 \text{mol}/\text{Js}$ ), τότε η ταχύτητα του ιόντος γράφεται,

$$v_k = -z_k F u_k \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (3.10)$$

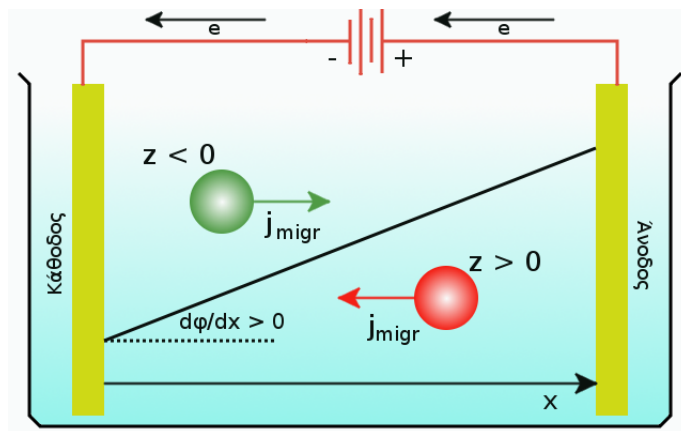
Η ευκινησία είναι ένα μέγεθος ανεξάρτητο της φύσης του πεδίου και είναι η οριακή ταχύτητα που αποκτά ένα σωματίδιο (ανεξάρτητα αν είναι φορτισμένο ή όχι) υπό την επίδραση δύναμης 1 N/mol. Πολλαπλασιάζοντας και τα δύο μέλη της Εξ. (3.10) με τη συγκέντρωση των ιόντων τύπου  $k$ ,  $c_k$ , προκύπτει,

$$j_k = -z_k F u_k c_k \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (3.11)$$

όπου  $j_k = c_k v_k$  η ροή των ιόντων  $k$  λόγω της ύπαρξης ηλεκτρικού πεδίου  $\mathcal{E} = -\partial \phi/\partial x$ . Η ροή αυτή ονομάζεται *ροή λόγω ηλεκτρομεταφοράς* και το φαινόμενο της κίνησης των ιόντων λόγω της ύπαρξης ηλεκτρικού πεδίου ονομάζεται *ηλεκτρομεταφορά*. Όπως φαίνεται από την Εξ. (3.11), το πρόσημο της

<sup>1</sup> Στο ίδιο αποτέλεσμα θα καταλήξουμε αν θεωρήσουμε ότι η κίνηση των ιόντων βρίσκεται σε στατική κατάσταση θέτοντας  $du_k/dt = 0$  στην Εξ. (3.6).

<sup>2</sup> Αλλιώς απόλυτη ταχύτητα ή ηλεκτροχημική ευκινησία



Σχήμα 3.2: Η φορά της ροής θετικών (κόκκινων) και αρνητικών (πράσινων) ιόντων υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου όπου  $\partial\phi/\partial x > 0$ .

ροής ηλεκτρομεταφοράς, δηλαδή η φορά της κίνησης των ιόντων, εξαρτάται από το φορτίο (το πρόσημο του  $z_k$ ) και την κλίση της συνάρτησης του δυναμικού ως προς την απόσταση (το πρόσημο του  $\partial\phi/\partial x$ ). Ας μελετήσουμε την περίπτωση που παρουσιάζεται στο Σχ. 3.2. Στο διάλυμα που περιέχει θετικά (κόκκινα) και αρνητικά (πράσινα) ιόντα εμβαπτίζουμε δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια. Στα άκρα των ηλεκτροδίων εφαρμόζουμε διαφορά δυναμικού έτσι ώστε το αριστερό ηλεκτρόδιο να δρα ως κάθοδος (είναι αρνητικά φορτισμένο) και το δεξί ως άνοδος (είναι θετικά φορτισμένο). Ο άξονας  $x$  συνδέει νοητά την κάθοδο και την άνοδο.

- Η κλίση είναι θετική συνεπώς  $\partial\phi/\partial x > 0$ . Για τα θετικά ιόντα  $z > 0$  συνεπώς  $j_{\text{migr}} < 0$ . Τα θετικά ιόντα κινούνται λόγω ηλεκτρομεταφοράς από περιοχές υψηλότερου ηλεκτρικού δυναμικού προς περιοχές χαμηλότερου ηλεκτρικού δυναμικού ή αλλιώς τα θετικά ιόντα κινούνται λόγω ηλεκτρομεταφοράς από την άνοδο προς την κάθοδο.
- Η κλίση είναι θετική συνεπώς  $\partial\phi/\partial x > 0$ . Για τα αρνητικά ιόντα  $z < 0$  συνεπώς  $j_{\text{migr}} > 0$ . Τα αρνητικά ιόντα κινούνται λόγω ηλεκτρομεταφοράς από περιοχές χαμηλού ηλεκτρικού δυναμικού προς περιοχές υψηλού ηλεκτρικού δυναμικού ή αλλιώς τα αρνητικά ιόντα κινούνται λόγω ηλεκτρομεταφοράς από την κάθοδο προς την άνοδο.

Προφανώς, η συνολική ροή ηλεκτρομεταφοράς λόγω της κίνησης όλων των ιόντων στο διάλυμα θα δίνεται από το αλγεβρικό άθροισμα της ροής κάθε τύπου

ιόντος, δηλαδή,

$$j_{\text{migr}} = \sum_{k=1}^N j_k = - \sum_{k=1}^N z_k F u_k c_k \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (3.12)$$

Εν γένει, η προσανατολισμένη κίνηση ηλεκτρικού φορτίου θεωρείται ηλεκτρικό ρεύμα και ως εκ τούτου η προσανατολισμένη κίνηση ιόντων σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα μπορεί να ορισθεί ως *ιονικό ρεύμα*. Συνεπώς η ροή ηλεκτρομεταφοράς, η οποία είναι προσανατολισμένη δεδομένου ότι λαμβάνει χώρα κατά τη διεύθυνση της βαθμίδας του ηλεκτρικού δυναμικού  $\partial\phi/\partial x$  αντιστοιχεί με ηλεκτρικό ρεύμα. Δηλαδή, η *πυκνότητα ρεύματος* λόγω της ροής ηλεκτρομεταφοράς των ιόντων  $k$  είναι,

$$i_k = z_k F j_k \quad (3.13)$$

Η πυκνότητα ρεύματος λόγω της κίνησης όλων των ειδών των ιόντων που βρίσκονται στο διάλυμα θα είναι,

$$i_{\text{migr}} = \sum_{k=1}^N i_k = - \sum_{k=1}^N z_k^2 F^2 u_k c_k \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (3.14)$$

Θα πρέπει να τονισθεί και πάλι ότι το ρεύμα  $i_{\text{migr}}$  είναι το ρεύμα που οφείλεται αποκλειστικά στην ύπαρξη του ηλεκτρικού πεδίου.

Κλείνοντας αυτήν την ενότητα, ας μελετήσουμε τη φορά του ιονικού ρεύματος, Σχ. 3.2. Το ιονικό ρεύμα που αντιστοιχεί σε ιόντα τύπου  $k$  γράφεται  $i_k = -z_k^2 F^2 u_k c_k \frac{\partial \phi}{\partial x}$ . Όπως φαίνεται από τη σχέση αυτή, η φορά του ρεύματος (το πρόσημο του  $i_k$ ) δεν εξαρτάται από το φορτίο των ιόντων (το πρόσημο του  $z_k$ ) αλλά μόνο από την κλίση του ηλεκτρικού δυναμικού (το πρόσημο του  $\partial\phi/\partial x$ ). Συνεπώς η φορά του ιονικού ρεύματος λόγω ηλεκτρομεταφοράς είναι πάντα από περιοχές υψηλού ηλεκτρικού δυναμικού προς περιοχές χαμηλού ηλεκτρικού δυναμικού, ή με άλλη διατύπωση, με φορά από την άνοδο στην κάθοδο. Μία άλλη, ισοδύναμη διατύπωση, είναι ότι η φορά του ιονικού ρεύματος είναι αυτή της ροής των θετικών ιόντων. Αυτό είναι συνεπές με τη σύμβαση ότι ως φορά του ηλεκτρικού ρεύματος ορίζεται η φορά της προσανατολισμένης κίνησης θετικού φορτίου.

Αν ισχύουν αυτά που μόλις περιγράψαμε, πώς είναι δυνατόν να ισχύει η Εξ. (3.14) αφού στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα έχουμε κίνηση τόσο θετικών όσο και αρνητικών ιόντων, και μάλιστα με αντίθετη φορά; Για να κατανοήσουμε ότι όλα τα παραπάνω είναι συμβατά μεταξύ τους, ας φανταστούμε απλά την κίνηση αρνητικών ιόντων ως κίνηση θετικών οπών προς την αντίθετη κατεύθυνση.

### 3.2 Αγωγιμότητα

Η Εξ. (3.14) μπορεί να γραφεί στη μορφή,

$$i_{\text{migr}} = -\sigma \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (3.15)$$

όπου

$$\sigma = \sum_{k=1}^N z_k^2 F^2 u_k c_k \quad (3.16)$$

Ο παράγοντας  $\sigma$  ονομάζεται ειδική αγωγιμότητα του ηλεκτρολυτικού διαλύματος (με μονάδα μέτρησης  $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Προφανώς,

$$\sigma = \frac{1}{\rho_{\Omega}} \quad (3.17)$$

όπου  $\rho_{\Omega}$  η ειδική αντίσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος (με μονάδα μέτρησης  $\Omega\cdot\text{cm}$ ).<sup>3</sup> Από τη Εξ. (3.16) παρατηρούμε ότι η ειδική αγωγιμότητα αυξάνεται γραμμικά με τη συγκέντρωση των ιόντων εφόσον η ευκινησία τους δεν είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης.

Η Εξ. (3.15) είναι μία έκφραση του νόμου του Ohm. Πραγματικά, αν αντικαταστήσουμε την πυκνότητα ρεύματος με το ρεύμα  $I_{\text{migr}} = S i_{\text{migr}}$ , όπου  $S$  η επιφάνεια των ηλεκτροδίων που απέχουν απόσταση  $l$ , και θεωρήσουμε ότι η διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων είναι  $\Delta V$  τότε,

$$\frac{I_{\text{migr}}}{S} = -\frac{l}{SR} \frac{\Delta V}{l} \Rightarrow -\Delta V = I_{\text{migr}} R \quad (3.18)$$

όπου  $R$  η αντίσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος.

Δεδομένου ότι η ειδική αγωγιμότητα  $\sigma$  εξαρτάται από τη συγκέντρωση, ένα μέγεθος που είναι πιο εύχρηστο είναι η γραμμομοριακή και η ισοδύναμη αγωγιμότητα ενός ηλεκτρολύτη, οι οποίες εκφράζονται αντίστοιχα ως εξής,

$$\Lambda_{\text{m}} = \frac{\sigma}{c} \quad (\text{μονάδες } \text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}) \quad (3.19)$$

$$\Lambda_{\text{eq}} = \frac{\sigma}{c_{\text{eq}}} \quad (\text{μονάδες } \text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{geq}^{-1}) \quad (3.20)$$

όπου, στην πρώτη περίπτωση η συγκέντρωση εκφράζεται σε  $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$  ενώ στη δεύτερη σε  $\text{geq}\cdot\text{cm}^{-3}$ .<sup>4</sup> Αν η συγκέντρωση  $c$  του ηλεκτρολύτη εκφράζεται σε

<sup>3</sup>Ειδική αντίσταση  $\rho_{\Omega} = \frac{l}{S} R$  όπου  $l$  και  $S$  το μήκος και η διατομή του αγωγού, αντίστοιχα, και  $R$  η αντίσταση του

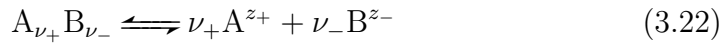
<sup>4</sup>Αν η συγκέντρωση εκφράζεται σε  $\text{mole/l}$  ή  $\text{geq/l}$  τότε,  $\Lambda_{\text{m}} = 1000\sigma/c$  και  $\Lambda_{\text{eq}} = 1000\sigma/c_{\text{eq}}$

$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$  τότε η ισοδύναμη αγωγιμότητα μπορεί να γραφεί,

$$\Lambda_{\text{eq}} = \frac{\sigma}{zc} \quad (3.21)$$

όπου  $z$  το συνολικό φορτίο των θετικών ή αρνητικών ιόντων στα οποία δίστανται ο ηλεκτρολύτης.

Ας θεωρήσουμε έναν ηλεκτρολύτη AB συγκέντρωσης  $c$  που δίστανται σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα,



και  $\alpha$  ο βαθμός διάστασης του ηλεκτρολύτη. Στην περίπτωση αυτή  $z = \nu_+ z_+ = \nu_- |z_-|$  και  $c_+ = \nu_+ \alpha c$ ,  $c_- = \nu_- \alpha c$ . Συνεπώς, η ειδική αγωγιμότητα θα είναι,

$$\sigma = z_+^2 F^2 u_+ c_+ + z_-^2 F^2 u_- c_- = z F \alpha c (\bar{u}_+ + \bar{u}_-) \quad (3.23)$$

όπου  $\bar{u}_k$  η συμβατική ευκίνησις του ιόντος  $k$ . Η γραμμομοριακή αγωγιμότητα θα είναι,

$$\Lambda_{\text{m}} = \frac{\sigma}{c} = \alpha z F (\bar{u}_+ + \bar{u}_-) \quad (3.24)$$

Ανάλογα, η ισοδύναμη αγωγιμότητα θα δίνεται από τη σχέση,

$$\Lambda_{\text{eq}} = \frac{\sigma}{zc} = \alpha F (\bar{u}_+ + \bar{u}_-) \quad (3.25)$$

Για άπειρη αραιώση, ο βαθμός διάστασης θα είναι  $\alpha = 1$ , δηλαδή η διάσταση θα είναι πλήρης. Έτσι, για άπειρη αραιώση οι παραπάνω σχέσεις γράφονται,

$$\Lambda_{\text{m}}^{\infty} = z F (\bar{u}_+ + \bar{u}_-) \quad (3.26)$$

$$\Lambda_{\text{eq}}^{\infty} = F (\bar{u}_+ + \bar{u}_-) \quad (3.27)$$

Τα παραπάνω μεγέθη ονομάζονται γραμμομοριακή (ισοδύναμη) αγωγιμότητα άπειρης αραιώσης. Αν ορίσουμε επίσης ως,

$$\lambda_+^{\infty} = F \bar{u}_+ \quad (3.28)$$

$$\lambda_-^{\infty} = F \bar{u}_- \quad (3.29)$$

ως τις ισοδύναμες ιονικές αγωγιμότητες σε άπειρη αραιώση τότε προφανώς,

$$\Lambda_{\text{eq}}^{\infty} = \lambda_+^{\infty} + \lambda_-^{\infty} \quad (3.30)$$

και

$$\Lambda_{\text{eq}} = \alpha \Lambda_{\text{eq}}^{\infty} \quad (3.31)$$

Η Εξ. (3.30) ονομάζεται *νόμος του Kohlraush*.

### 3.3 Επίδραση της συγκέντρωσης στην ισοδύναμη αγωγιμότητα

Όπως είδαμε στην προηγούμενη παράγραφο, η αγωγιμότητα  $\sigma$  ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος εξαρτάται από την συγκέντρωση. Αυτό είναι φυσικό να συμβαίνει δεδομένου ότι η ποσότητα φορτισμένων σωματιδίων σε ένα ηλεκτρολυτικό αγωγό αυξάνει με την συγκέντρωση, σε αντίθεση με τους μεταλλικούς αγωγούς όπου η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων δεν μπορεί να μεταβληθεί. Για το λόγο αυτό ορίστηκε ένα νέο μέγεθος, η ισοδύναμη αγωγιμότητα  $\Lambda_{\text{eq}}$  προκειμένου να εξαλειφθεί η εξάρτηση της συγκέντρωσης.

Συστηματικά πειράματα από τον F.W.G. Kohlraush έδειξαν ότι και η ισοδύναμη αγωγιμότητα εξαρτάται από τη συγκέντρωση. Ο ίδιος, λοιπόν, θεώρησε ότι η μεταβολή του  $\Lambda_{\text{eq}}$  με τη συγκέντρωση οφείλεται στη μεταβολή του βαθμού διάστασης με τη συγκέντρωση,  $\alpha(c)$ . Λαμβάνοντας υπόψη τη διάσταση Εξ. (3.22) και θεωρώντας για λόγους απλούστευσης  $\nu_+ = \nu_- = 1$  και  $z_+ = |z_-|$ , η σταθερά διάστασης του AB θα είναι,

$$K = \frac{[A^{z_1}][B^{z_2}]}{[AB]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (3.32)$$

Αν για το βαθμό διάστασης ισχύει  $\alpha(c) \ll 1$ , τότε η παραπάνω σχέση γράφεται,

$$K \approx a^2 c \quad (3.33)$$

Αντικαθιστώντας την Εξ. (3.31), προκύπτει για την εξαρτώμενη από την συγκέντρωση ισοδύναμη αγωγιμότητα,

$$\Lambda_{\text{eq}}(c) = \Lambda_{\text{eq}}^{\infty} \sqrt{\frac{K}{c}} \quad (3.34)$$

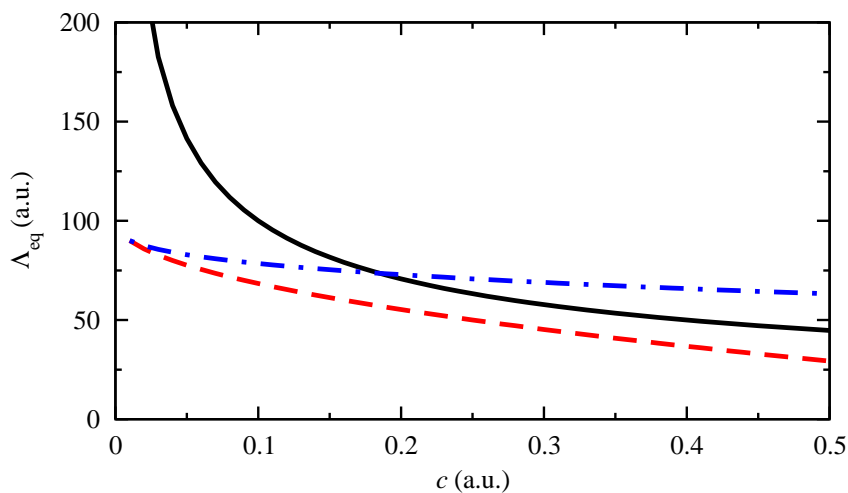
Η Εξ. (3.34) προβλέπει ως ένα βαθμό την εξάρτηση της ισοδύναμης αγωγιμότητας από τη συγκέντρωση για ασθενείς ηλεκτρολύτες ( $\alpha \ll 1$ ) σε μικρή συγκέντρωση.

Παρόλα αυτά, στην περίπτωση ισχυρών ηλεκτρολυτών έχει βρεθεί πειραματικά ότι η εξάρτηση της ισοδύναμης αγωγιμότητας από την συγκέντρωση υπακούει την παρακάτω σχέση, εφόσον η συγκέντρωση είναι χαμηλή,

$$\Lambda_{\text{eq}}(c) = \Lambda_{\text{eq}}^{\infty} - A\sqrt{c} \quad (3.35)$$

όπου  $A$  μία πειραματική σταθερά. Για υψηλότερες συγκεντρώσεις ισχυρών ηλεκτρολυτών η εξάρτηση είναι ακόμα πιο πολύπλοκη,

$$\Lambda_{\text{eq}}(c) = \Lambda_{\text{eq}}^{\infty} - A\sqrt[3]{c} \quad (3.36)$$



Σχήμα 3.3: Εξάρτηση της ισοδύναμης αγωγιμότητας από την συγκέντρωση. Μαύρη καμπύλη: Εξ. (3.34), κόκκινη καμπύλη: Εξ. (3.35) και μπλε καμπύλη: Εξ. (3.36)

Σχηματική αναπαράσταση της εξάρτησης της ισοδύναμης αγωγιμότητας από την συγκέντρωση, σύμφωνα με τις Εξ. (3.34)-(3.36) παρουσιάζεται στο Σχ. 3.3. Όπως φαίνεται στο σχήμα αυτό, η ισοδύναμη αγωγιμότητα σε άπειρη αραιώση μπορεί να προσδιορισθεί από την τεταγμένη επί την αρχή για τις περιπτώσεις ισχυρού ηλεκτρολύτη ενώ δεν είναι δυνατή στην περίπτωση του ασθενούς ηλεκτρολύτη.

### 3.4 Αριθμοί μεταφοράς

Όπως είδαμε στην Παρ. 3.1, η πυκνότητα ρεύματος λόγω της κίνησης των ιόντων τύπου  $k$  δίνεται από την σχέση,

$$i_k = -z_k^2 F^2 u_k c_k \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (3.37)$$

ενώ το ολικό ρεύμα ηλεκτρομεταφοράς,

$$i_{\text{migr}} = - \sum_{k=1}^N z_k^2 F^2 u_k c_k \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (3.38)$$

Συνεπώς, το κλάσμα του ολικού ρεύματος ηλεκτρομεταφοράς λόγω της κίνησης ιόντων τύπου  $k$  θα δίνεται από το λόγο της πυκνότητας ρεύματος ηλεκτρομε-

ταφοράς των ιόντων αυτών προς την συνολική πυκνότητα ρεύματος ηλεκτρομεταφοράς,

$$t_k = \frac{i_{\text{mig},k}}{i_{\text{mig}}} = \frac{z_k^2 F^2 u_k c_k}{\sum_{k=1}^N z_k^2 F^2 u_k c_k} = \frac{|z_k| \bar{u}_k c_k}{\sum_{k=1}^N |z_k| \bar{u}_k c_k} \quad (3.39)$$

όπου  $\bar{u}_k = |z_k| F u_k$  η συμβατική ευκινησία των ιόντων τύπου  $k$ . Ο αριθμός  $t_k$  ονομάζεται *αριθμός μεταφοράς* των ιόντων τύπου  $k$ . Προφανώς, το  $t_k$  εξαρτάται από τη σύσταση του διαλύματος και δεν αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα των ιόντων. Από το ορισμό των αριθμών μεταφοράς προκύπτει ότι,

$$i_{\text{mig}} = \sum_{k=1}^N t_k i_{\text{mig}} \Rightarrow \sum_{k=1}^N t_k = 1 \quad (3.40)$$

Είναι απλό να διαπιστωθεί ότι όλες οι παρακάτω εκφράσεις είναι ισοδύναμες,

$$t_k = \frac{i_{\text{mig},k}}{i_{\text{mig}}} = \frac{I_{\text{mig},k}}{I_{\text{mig}}} = \frac{I_{\text{mig},k} t}{I_{\text{mig}} t} = \frac{Q_k}{Q} = \frac{|z_k| F n_k}{Q} \quad (3.41)$$

όπου  $I_{\text{mig}}$  και  $Q$  το συνολικό ρεύμα ηλεκτρομεταφοράς και το συνολικό φορτίο, αντίστοιχα,  $I_{\text{mig},k}$  και  $Q_k$  το ρεύμα ηλεκτρομεταφοράς λόγω της κίνησης των ιόντων τύπου  $k$  και το φορτίο λόγω των ιόντων τύπου  $k$ , αντίστοιχα,  $t$  ο χρόνος και  $n_k$  τα γραμμομόρια των ιόντων τύπου  $k$  που κινήθηκαν για χρόνο  $t$ . Θα πρέπει να τονισθεί επίσης ότι ο αριθμός μεταφοράς φανερώνει το κλάσμα του ρεύματος που μεταφέρουν τα ιόντα τύπου  $k$  μόνο στην περίπτωση που το ολικό ρεύμα οφείλεται σε ηλεκτρομεταφορά.

Στην περίπτωση ενός δυαδικού ηλεκτρολύτη, η Εξ. (3.39) γράφεται,

$$t_1 = \frac{z^2 u_1 c}{z^2 u_1 c + z^2 u_2 c} = \frac{u_1}{u_1 + u_2} = \frac{\lambda_1^\infty}{\lambda_1^\infty + \lambda_2^\infty} \quad (3.42)$$

$$t_2 = \frac{z^2 u_2 c}{z^2 u_1 c + z^2 u_2 c} = \frac{u_2}{u_1 + u_2} = \frac{\lambda_2^\infty}{\lambda_1^\infty + \lambda_2^\infty} \quad (3.43)$$

Αλλά, ο παρονομαστής των παραπάνω κλασμάτων ισούται με την ισοδύναμη αγωγιμότητα άπειρης αραιώσης, συνεπώς,

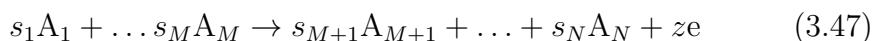
$$t_1 = \frac{\lambda_1}{\Lambda_{\text{eq}}^\infty} \quad (3.44)$$

$$t_2 = \frac{\lambda_2}{\Lambda_{\text{eq}}^\infty} \quad (3.45)$$

Επίσης, στην περίπτωση αυτή η Εξ. (3.40) γράφεται,

$$t_1 + t_2 = 1 \quad (3.46)$$

Η ύπαρξη ηλεκτρικού πεδίου οδηγεί στην κίνηση ανιόντων προς την άνοδο και κατιόντων προς την κάθοδο. Η συσσώρευση ιόντων προς τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια δεν έχει ως αποτέλεσμα την αναίρεση της ηλεκτρικής ουδετερότητας του διαλύματος γιατί στην άνοδο και την κάθοδο λαμβάνουν χώρα οξειδώσεις και αναγωγές, αντίστοιχα, που έχουν ως αποτέλεσμα την κατανάλωση ή παραγωγή ανιόντων και κατιόντων. Αν, π.χ., στην άνοδο λαμβάνει χώρα η παρακάτω γενική αντίδραση οξείδωσης,



τότε η ποσότητα των χημικών ειδών που καταναλώνεται ή παράγεται στα ηλεκτρόδια καθορίζεται από το νόμο του Faraday,

$$n_k = \frac{s_k I t}{z F} \quad (3.48)$$

όπου  $n_k$  τα γραμμομόρια του χημικού είδους που παράγονται ή αντιδρούν στο ηλεκτρόδιο,  $s_k$  ο στοιχειομετρικός τους συντελεστής,  $z$  ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται κατά την αντίδραση και  $Q = It$  το φορτίο που διέρχεται από το ηλεκτρολυτικό κελί (δηλαδή το ρεύμα  $I$  που διέρχεται από το ηλεκτρολυτικό κελί για χρόνο  $t$ ). Προφανώς, ο νόμος του Faraday μπορεί να γραφεί και ως εξής,

$$m_k = \frac{s_k I t M_k}{z F} \quad (3.49)$$

όπου  $m_k$  η μάζα των χημικών ειδών που παράγεται ή αντιδρά και  $M_k$  το μοριακή ή ατομική τους μάζα. Εφόσον η κίνηση των ιόντων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα οφείλεται αποκλειστικά στην ηλεκτρομεταφορά τότε, λόγω της αρχής διατήρησης του φορτίου,

$$I = A i_{\text{mig}} \quad (3.50)$$

όπου  $A$  το εμβαδόν του ηλεκτροδίου.

Ας μελετήσουμε τώρα την ειδική περίπτωση ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος που αποτελείται από κατιόντα υδρογόνου,  $H^+$ , νιτρικά ανιόντα,  $NO_3^-$ , και (ουδέτερα) μόρια νερού,  $H_2O$ . Στόχος μας είναι ο προσδιορισμός των αριθμών μεταφοράς των κατιόντων υδρογόνου και των νιτρικών ανιόντων. Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο ηλεκτρολυτικό κελί είναι:

- Στην άνοδο μόρια νερού οξειδώνονται πως αέριο οξυγόνο,



- Στην κάθοδο κατιόντα υδρογόνου ανάγονται προς αέριο υδρογόνο,



- Κατιόντα υδρογόνου κινούνται από την ανοδική περιοχή προς την καθοδική περιοχή
- Νιτρικά ανιόντα κινούνται από την καθοδική περιοχή προς την ανοδική περιοχή

Προφανώς, τα ουδέτερα μόρια νερού δεν κινούνται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου και δεν συνεισφέρουν στο ρεύμα ηλεκτρομεταφοράς. Έστω ότι η ηλεκτρόλυση γίνεται υπό σταθερό ρεύμα  $I$  για χρόνο  $t$ . Το συνολικό φορτίο  $Q$  που διέρχεται από το σύστημα είναι,

$$Q = It \quad (3.53)$$

Έστω  $t_-$  ο αριθμός μεταφοράς των νιτρικών ιόντων και  $t_+$  ο αριθμός μεταφοράς των ιόντων υδρογόνου. Στην ανοδική περιοχή θα έχουν συμβεί τα εξής:

- Τα γραμμομόρια νιτρικών ιόντων ( $|z_-| = 1$ ) που έχουν εισέλθει στην ανοδική περιοχή θα είναι,

$$n_-^{(a)} = t_- \frac{Q}{F}$$

- Τα γραμμομόρια ιόντων υδρογόνου ( $z_+ = 1$ ) που έχουν φύγει από την ανοδική περιοχή θα είναι,

$$n_+^{(a)} = t_+ \frac{Q}{F} = (1 - t_-) \frac{Q}{F}$$

- Τα γραμμομόρια ιόντων υδρογόνου που έχουν παραχθεί από την οξείδωση του νερού θα είναι,

$$n_+ = \frac{Q}{F}$$

Συνεπώς, η μεταβολή των γραμμομορίων του ηλεκτρολύτη στην ανοδική περιοχή είναι,

$$\Delta n^{(a)} = n_+ - n_+^{(a)} = \frac{Q}{F} - (1 - t_-) \frac{Q}{F} = t_- \frac{Q}{F} \quad (3.54)$$

Στην καθοδική περιοχή θα έχουν συμβεί τα εξής:

- Τα γραμμομόρια νιτρικών ιόντων που έχουν φύγει από την καθοδική περιοχή θα είναι,

$$n_-^{(c)} = t_- \frac{Q}{F}$$

- Τα γραμμομόρια ιόντων υδρογόνου που έχουν εισέλθει στην καθοδική περιοχή θα είναι,

$$n_+^{(c)} = t_+ \frac{Q}{F} = (1 - t_+) \frac{Q}{F}$$

- Τα γραμμομόρια ιόντων υδρογόνου που έχουν καταναλωθεί λόγω της αναγωγής τους θα είναι,

$$n_+ = \frac{Q}{F}$$

Συνεπώς, η μεταβολή των γραμμομορίων του ηλεκτρολύτη στην καθοδική περιοχή είναι,

$$\Delta n^{(c)} = n_+^{(c)} - n_+ = -(1 - t_-) \frac{Q}{F} - \frac{Q}{F} = -t_- \frac{Q}{F} \quad (3.55)$$

Συνδυάζοντας τις Εξ. (3.54) και (3.55),

$$\Delta n^{(a)} - \Delta n^{(c)} = 2t_- \frac{Q}{F}$$

συνεπώς ο αριθμός μεταφοράς των νιτρικών ιόντων θα είναι,

$$t_- = \frac{F(\Delta n^{(a)} - \Delta n^{(c)})}{2Q} \quad (3.56)$$

και προφανώς, ο αριθμός μεταφοράς των ιόντων υδρογόνου θα είναι,

$$t_+ = 1 - t_- = 1 - \frac{F(\Delta n^{(a)} - \Delta n^{(c)})}{2Q} \quad (3.57)$$

Προκειμένου να προσδιοριστούν τα  $t_+$  και  $t_-$  θα πρέπει να είναι γνωστό το συνολικό φορτίο  $Q$  (π.χ. μέσω ενός κουλομέτρου χαλκού) καθώς και να προσδιορισθούν οι μεταβολές των γραμμομορίων του ηλεκτρολύτη στην άνοδο,  $\Delta n^{(a)}$ , και στην κάθοδο,  $\Delta n^{(c)}$  (π.χ. με τιτλοδότηση δείγματος από την ανοδική και την καθοδική περιοχή).

**Παράδειγμα 1:** Έστω ότι από το ηλεκτρολυτικό κελί διήλθαν  $Q = 6F$  C. Έστω επίσης ότι ο αριθμός μεταφοράς των κατιόντων υδρογόνου είναι πέντε φορές μεγαλύτερος από τον αριθμό μεταφοράς των νιτρικών ανιόντων. Λόγω του νόμου του Faraday στην κάθοδο θα έχουν αντιδράσει  $n_+ = 6$  mol ιόντων υδρογόνου. Επίσης  $n_+^{(c)} = 5$  mol κατιόντων υδρογόνου θα έχουν εισέλθει στην καθοδική περιοχή και  $n_-^{(c)} = 1$  mol νιτρικών ανιόντων θα έχουν εξέλθει από την καθοδική περιοχή. Συνεπώς τα θετικά ιόντα έχουν μειωθεί κατά 1 mol και

τα αρνητικά ιόντα έχουν μειωθεί και αυτά κατά 1 mol. Άρα, η ποσότητα του ηλεκτρολύτη στην καθοδική περιοχή έχει μειωθεί κατά 1 mol αλλά το διάλυμα παραμένει ηλεκτρικά ουδέτερο.

**Παράδειγμα 2:** Έστω ότι από το ηλεκτρολυτικό κελί διήλθαν  $Q = 6F$  C. Έστω επίσης ότι ο αριθμός μεταφοράς των κατιόντων υδρογόνου είναι πέντε φορές μεγαλύτερος από τον αριθμό μεταφοράς των νιτρικών ανιόντων. Λόγω του νόμου του Faraday στην άνοδο θα έχουν παραχθεί  $n_+ = 6$  mol ιόντων υδρογόνου. Επίσης  $n_+^{(a)} = 5$  mol κατιόντων υδρογόνου θα έχουν εξέλθει από την ανοδική περιοχή και  $n_-^{(a)} = 1$  mol νιτρικών ανιόντων θα έχουν εισέλθει στην καθοδική περιοχή. Συνεπώς τα θετικά ιόντα έχουν αυξηθεί κατά 1 mol και τα αρνητικά ιόντα έχουν αυξηθεί και αυτά κατά 1 mol. Άρα, η ποσότητα του ηλεκτρολύτη στην καθοδική περιοχή έχει αυξηθεί κατά 1 mol αλλά το διάλυμα παραμένει ηλεκτρικά ουδέτερο.

### 3.5 Πραγματικοί και φαινόμενοι αριθμοί μεταφοράς

Κατά την πειραματική διαδικασία προσδιορισμού των αριθμών μεταφοράς με τη μέθοδο Hittorf, είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός της μεταβολής των συγκεντρώσεων του ηλεκτρολύτη στην καθοδική και ανοδική περιοχή ενός ειδικά κατασκευασμένου ηλεκτρολυτικού κελιού. Ας δούμε που βασίζεται η τεχνική αυτή μέσω ενός παραδείγματος όπου τόσο το ανιόν όσο και το κατιόν των οποίων τους αριθμούς μεταφοράς θέλουμε να προσδιορίσουμε αντιδρούν στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια.

Έστω ότι στο διάλυμα υπάρχει το άλας KCl. Έστω επίσης ότι τα ιόντα χλωρίου οξειδώνονται στην άνοδο σύμφωνα με την αντίδραση,



και τα ιόντα καλίου ανάγονται στην κάθοδο,



Έστω η ηλεκτρόλυση γίνεται με ρεύμα  $I$  που διαρρέει το ηλεκτρολυτικό κελί για χρόνο  $t$ . Το συνολικό φορτίο που διέρχεται από το κελί είναι  $Q = It$ . Από το νόμο του Faraday γνωρίζουμε ότι η ποσότητα του χλωρίου (σε γραμμομόρια) που θα οξειδωθεί στην άνοδο θα είναι,

$$n_- = \frac{It}{zF} = \frac{Q}{zF} \quad (3.60)$$

Η ποσότητα (σε γραμμομόρια) ιόντων χλωρίου που θα μετακινηθεί προς την άνοδο υπολογίζεται ως εξής: Ο αριθμός μεταφοράς των χλωριόντων,  $t_-$  ορίζεται ως το κλάσμα του ρεύματος που μεταφέρει το ιόν ως προς το ολικό ρεύμα,

$$t_- = \frac{I_-}{I} = \frac{I_- t}{It} = \frac{Q_-}{Q} \quad (3.61)$$

Αλλά  $Q_- = n_-^{(a)} zF$ , όπου  $n_-^{(a)}$  τα γραμμομόρια των χλωριόντων που εισέρχονται στην ανοδική περιοχή. Συνεπώς, τα γραμμομόρια των χλωριόντων που εισέρχονται στην ανοδική περιοχή είναι,

$$n_-^{(a)} = t_- \frac{Q}{zF} \quad (3.62)$$

Αντίστοιχα, τα γραμμομόρια των ιόντων καλίου που εξέρχονται από την ανοδική περιοχή είναι,

$$n_+^{(a)} = t_+ \frac{Q}{zF} = (1 - t_-) \frac{Q}{zF} \quad (3.63)$$

Συνεπώς, στην ανοδική περιοχή  $n_-$  γραμμομόρια χλωριόντων καταναλώνονται,  $n_-^{(a)}$  γραμμομόρια χλωριόντων εισέρχονται και  $n_+^{(a)}$  γραμμομόρια ιόντων καλίου εξέρχονται. Άρα, η συνολική μεταβολή της ποσότητας άλατος (σε γραμμομόρια) στην ανοδική περιοχή μετά από την διέλευση φορτίου  $Q$  είναι,

$$\Delta n^{(a)} = -n_- + n_-^{(a)} = -\frac{Q}{zF} + t_- \frac{Q}{zF} = -(1 - t_-) \frac{Q}{zF} \quad (3.64)$$

ή, τελικά,

$$\Delta n^{(a)} = -t_+ \frac{Q}{zF} \quad (3.65)$$

Με αντίστοιχους συλλογισμούς, η μεταβολή της ποσότητας του άλατος στην καθοδική περιοχή θα είναι,

$$\Delta n^{(c)} = -t_- \frac{Q}{zF} \quad (3.66)$$

Αλλά,  $t_+ + t_- = 1$ , συνεπώς, συνδυάζοντας τις Εξ. (3.65) και (3.66) προκύπτει,

$$\frac{Q}{zF} = -(\Delta n^{(a)} + \Delta n^{(c)}) \quad (3.67)$$

οπότε, αντικαθιστώντας τις Εξ. (3.65) και (3.66) έχουμε,

$$t_+ = \frac{\Delta n^{(a)}}{\Delta n^{(a)} + \Delta n^{(c)}} \quad (3.68)$$

$$t_- = \frac{\Delta n^{(c)}}{\Delta n^{(a)} + \Delta n^{(c)}} \quad (3.69)$$

Συνεπώς, οι αριθμοί μεταφοράς μπορούν να προσδιορισθούν αν προσδιορισθούν πειραματικά οι μεταβολές των ποσοτήτων, δηλαδή των γραμμομορίων, στην ανοδική και καθοδική περιοχή.

Στην περίπτωση που η αραίωση της καθοδικής και ανοδικής περιοχής οφείλεται *μόνον* στην μεταφορά των ιόντων του ηλεκτρολύτη και όχι του ύδατος, τότε οι αριθμοί μεταφοράς μπορούν να προσδιορισθούν από τις μεταβολές των συγκεντρώσεων του άλατος στην ανοδική και καθοδική περιοχή ως εξής: Έστω ότι ο όγκος της ανοδικής περιοχής είναι  $V_a$ . Τότε από την Εξ. (3.65),

$$\frac{\Delta n^{(a)}}{V_a} \equiv \Delta c^{(a)} = -\frac{t_+ Q}{V_a zF} \quad (3.70)$$

και από την Εξ. (3.66) και όγκο καθοδικής περιοχής  $V_c$ ,

$$\frac{\Delta n^{(c)}}{V_c} \equiv \Delta c^{(c)} = -\frac{t_- Q}{V_c zF} \quad (3.71)$$

Άρα,

$$t_+ = \frac{\Delta c^{(a)} V_a}{\Delta c^{(a)} V_a + \Delta c^{(c)} V_c} \quad (3.72)$$

$$t_- = \frac{\Delta c^{(c)} V_c}{\Delta c^{(a)} V_a + \Delta c^{(c)} V_c} \quad (3.73)$$

ή, αν ο όγκος της ανοδικής και καθοδικής περιοχής είναι ίδιος,  $V_a = V_c$ , τότε οι παραπάνω σχέσεις γράφονται,

$$t_+ = \frac{\Delta c^{(a)}}{\Delta c^{(a)} + \Delta c^{(c)}} \quad (3.74)$$

$$t_- = \frac{\Delta c^{(c)}}{\Delta c^{(a)} + \Delta c^{(c)}} \quad (3.75)$$

Συνεπώς, στην περίπτωση αυτή οι αριθμοί μεταφοράς μπορούν να προσδιορισθούν από τις μεταβολές της συγκέντρωσης, δηλαδή τις αραιώσεις, στην ανοδική και καθοδική περιοχή.

Ας δούμε τώρα τι συμβαίνει όταν τα μόρια του διαλύτη (του νερού) δεν παραμένουν ακίνητα αλλά κινούνται μαζί με τα ιόντα. Έστω ότι ένα γραμμομόριο ιόντων καλίου επιδιαλυτώνεται με  $h_+$  γραμμομόρια νερού και ένα γραμμομόριο ιόντων χλωρίου επιδιαλυτώνεται με  $h_-$  γραμμομόρια νερού. Λόγω της κίνησης των ιόντων καλίου κινούνται μαζί του και  $t_+ h_+ \frac{Q}{zF}$  γραμμομόρια νερού εκτός της ανοδικής περιοχής. Επίσης, λόγω της κίνησης των ιόντων χλωρίου κινούνται μαζί του  $t_- h_- \frac{Q}{zF}$  γραμμομόρια νερού εντός της ανοδικής περιοχής. Συνεπώς η

καθαρή ποσότητα του νερού που μετακινείται προς ή από την ανοδική περιοχή είναι,

$$-\Delta w = (t_- h_- - t_+ h_+) \frac{Q}{zF} \quad (3.76)$$

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το  $\Delta w$  μπορεί να είναι θετικό ή αρνητικό. Αντίστοιχα, για την καθοδική περιοχή,

$$\Delta w = (t_+ h_+ - t_- h_-) \frac{Q}{zF} \quad (3.77)$$

Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, οι αριθμοί μεταφοράς θα δίνονται από τις Εξ. (3.65) και (3.66). Ας υπολογίσουμε τώρα τους αριθμούς μεταφοράς σε σχέση με τις μεταβολές των συγκεντρώσεων.

Ο όγκος της ανοδικής περιοχής, λόγω της μεταφοράς  $-\Delta w$  γραμμομόρια νερού θα είναι  $(V_a - V_w)$ . Συνεπώς, από την

$$\Delta n^{(a)} = \Delta c^{(a)} (V_a - V_w) \quad (3.78)$$

άρα, η Εξ. (3.65) γράφεται,

$$t_+^{(H)} = \frac{zF}{Q} \Delta c^{(a)} V_a - \frac{zF}{Q} \Delta c^{(a)} V_w \quad (3.79)$$

Ο πρώτος όρος της Εξ. (3.79) παριστά την ποσότητα το άλατος στον αρχικό όγκο της ανοδικής περιοχής και ο δεύτερος όρος της ποσότητα του άλατος στον όγκο του νερού που μεταφέρεται μαζί με τα ιόντα. Από την Εξ. (3.70), η Εξ. (3.79) γράφεται,

$$t_+^{(H)} = t_+ - \frac{zF}{Q} \Delta c^{(a)} V_w \quad (3.80)$$

Ας υπολογίσουμε την ποσότητα του άλατος στον όγκο του νερού που μεταφέρεται μαζί με τα ιόντα (τον δεύτερο όρο της παραπάνω σχέσης). Έστω ότι  $N_s$  γραμμομόρια άλατος επιδιαλυτώνονται με  $N_w$  γραμμομόρια νερού. Συνεπώς σε  $\Delta w$  γραμμομόρια νερού αντιστοιχούν  $\frac{N_s}{N_w} \Delta w$  γραμμομόρια άλατος. Άρα, ο η Εξ. (3.80) είναι ισοδύναμη με τη σχέση,

$$t_+^{(H)} = t_+ - \frac{N_s}{N_w} \Delta w \quad (3.81)$$

Ο όρος  $t_+$  είναι ο πραγματικός αριθμός μεταφοράς (απουσία κίνησης νερού) ενώ ο όρος  $t_+^{(H)}$  είναι ο φαινόμενος αριθμός μεταφοράς ή αριθμός μεταφοράς Hittorf.

### 3.6 Διάχυση

Στις προηγούμενες παραγράφους περιγράφηκε η κίνηση των ιόντων που βρίσκονται σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου και τα βασικά μεγέθη που την χαρακτηρίζουν. Το φαινόμενο αυτό ονομάστηκε ηλεκτρομεταφορά και το ηλεκτρικό ρεύμα που αντιστοιχεί στην κίνηση αυτή ρεύμα ηλεκτρομεταφοράς.

Στην περίπτωση, όμως, των ηλεκτροχημικών συστημάτων η δύναμη που είναι υπεύθυνη για την κίνηση των ιόντων δεν είναι αποκλειστικά η δύναμη λόγω της ύπαρξης ηλεκτρικού πεδίου,  $F_{el} = z_k e \mathcal{E}$ . Η επιπλέον δύναμη που ασκείται στα σωματίδια που βρίσκονται στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα οφείλεται στην χωρική μεταβολή της συγκέντρωσης, στην εμφάνιση, δηλαδή, βαθμίδας συγκέντρωσης  $dc_k/dx$ .

Ο πιο κοινός λόγος εμφάνισης χωρικών μεταβολών της συγκέντρωσης είναι οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στην άνοδο και στην κάθοδο προκαλούν την κατανάλωση αντιδρώντων ή την παραγωγή προϊόντων και συνεπώς η συγκέντρωση αυτών των χημικών ειδών στην περιοχή κοντά στις ηλεκτροδιακές επιφάνειες διαφέρει από τη συγκέντρωση στον κύριο όγκο του διαλύματος.

Ας μελετήσουμε, λοιπόν, τι συμβαίνει όταν η συγκέντρωση ενός χημικού είδους  $k$  εξαρτάται από την θέση του στο χώρο, δηλαδή  $c_k(x)$ . Το χημικό δυναμικό του συστατικού  $k$  στο σημείο  $x$  στο διάλυμα θα είναι,

$$\mu_k(x) = \mu_k^0 + RT \ln c_k(x) \quad (3.82)$$

Όπου  $R$  η σταθερά των αερίων και  $T$  η θερμοκρασία. Προφανώς, δεδομένου ότι η συγκέντρωση είναι συνάρτηση του  $x$  και το χημικό δυναμικό θα είναι συνάρτηση του  $x$ . Η μεταβολή του χημικού δυναμικού του χημικού είδους  $k$  ως προς την θέση θα είναι,

$$\frac{d\mu_k}{dx} = RT \frac{d \ln c_k(x)}{dx} = \frac{RT}{c_k} \frac{dc_k}{dx} \quad (3.83)$$

Παρατηρούμε ότι ο όρος  $\frac{d\mu_k}{dx}$  έχει διαστάσεις δύναμης ανά γραμμομόριο. Συνεπώς μπορούμε να υποθέσουμε ότι στα σωματίδια ασκείται μία 'ψευδο-δύναμη' λόγω της βαθμίδας συγκέντρωσης η οποία έχει ως αποτέλεσμα την κίνηση των σωματιδίων από περιοχές υψηλής συγκέντρωσης προς περιοχές χαμηλής συγκέντρωσης. Αλλά, η οριακή ταχύτητα την οποία θα αποκτήσουν τα σωματίδια υπό την επίδραση 'ψευδο-δύναμης'  $1 \text{ N/mol}$  ταυτίζεται, εξ ορισμού, με την ευκινησία των ιόντων, δηλαδή,

$$v_k = -u_k \frac{d\mu_k}{dx} = -u_k \frac{RT}{c_k} \frac{dc_k}{dx} \quad (3.84)$$

Πολλαπλασιάζοντας και τα δύο μέλη με την συγκέντρωση  $c_k$  προκύπτει ότι η ροή των σωματιδίων τύπου  $k$  λόγω της βαθμίδας συγκέντρωσης είναι,

$$j_{\text{diff},k} = -u_k RT \frac{dc_k}{dx} \quad (3.85)$$

Αν ορίσουμε την σταθερά  $D_k$  ως τον συντελεστή διάχυσης των σωματιδίων τύπου  $k$ ,

$$D_k = u_k RT \quad (3.86)$$

τότε η Εξ. (3.85) γράφεται,

$$j_{\text{diff},k} = -D_k \frac{dc_k}{dx} \quad (3.87)$$

Η Εξ. (3.87) είναι γνωστή ως ο πρώτος νόμος του *Fick* ενώ η Εξ. (3.86) που συσχετίζει το συντελεστή διάχυσης με την ευκίνησία των σωματιδίων ονομάζεται σχέση *Einstein*.

Από όλα τα παραπάνω είναι φανερό ότι η διάχυση δεν αφορά μόνον φορτισμένα σωματίδια (ιόντα) αλλά οποιοδήποτε χημικό είδος, υπό την προϋπόθεση ότι για το είδος αυτό υπάρχει βαθμίδα συγκέντρωσης. Στην ειδική περίπτωση που το χημικό είδος είναι ιόν, τότε στη ροή λόγω διάχυσης μπορούμε να αντιστοιχίσουμε ηλεκτρικό ρεύμα κατά τα γνωστά,

$$i_{\text{diff},k} = z_k F j_{\text{diff},k} = -z_k F D_k \frac{dc_k}{dx} \quad (3.88)$$

Αντίστοιχα, στο ρεύμα διάχυσης λόγω της διάχυσης όλων των ιόντων θα είναι,

$$i_{\text{diff}} = \sum_{k=1}^N i_{\text{diff},k} = -F \sum_{k=1}^N z_k D_k \frac{dc_k}{dx} \quad (3.89)$$

### 3.7 Η συνολική εικόνα: Η εξίσωση Nernst-Planck

Η συνολική εικόνα της κίνησης των σωματιδίων μέσα σε ένα διάλυμα μπορεί να αντιμετωπισθεί άμεσα λαμβάνοντας υπόψη την μεταβολή του ηλεκτροχημικού δυναμικού στο διάλυμα. Έστω λοιπόν, ότι το ηλεκτροχημικό δυναμικό  $\bar{\mu}_k$  εξαρτάται από τη θέση το διάλυμα, τότε

$$\bar{\mu}_k(x) = \mu_k^0 + RT \ln c_k(x) + z_k F \phi(x) \quad (3.90)$$

Η παράγωγος του ηλεκτροχημικού δυναμικού ως προς την θέση είναι,

$$\frac{d\bar{\mu}_k}{dx} = \frac{RT}{c_k} \frac{dc_k}{dx} + z_k F \frac{d\phi}{dx} \quad (3.91)$$

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, ο πρώτος όρος στο δεξί σκέλος της παραπάνω σχέσης παριστάνει την δύναμη ανά γραμμομόριο λόγω της βαθμίδας συγκέντρωσης ενώ δεύτερος όρος παριστάνει τη δύναμη ανά γραμμομόριο λόγω του ηλεκτρικού πεδίου. Παρατηρούμε ότι στο σωματίδιο εξασκούνται οι δυνάμεις αυτές λόγω της βαθμίδας του ηλεκτροχημικού δυναμικού. Η ταχύτητα που αποκτά το σωματίδιο λόγω της βαθμίδας ηλεκτροχημικού δυναμικού προκύπτει πολλαπλασιάζοντας με την ευκινήσια του σωματιδίου,

$$v_k = -u_k \frac{RT}{c_k} \frac{dc_k}{dx} - z_k F u_k \frac{d\phi}{dx} \quad (3.92)$$

Συνεπώς, η συνολική ροή λόγω της βαθμίδας ηλεκτροχημικού δυναμικού είναι,

$$j_k = -D_k \frac{dc_k}{dx} - z_k F u_k c_k \frac{d\phi}{dx} \quad (3.93)$$

όπου έχει γίνει χρήση της σχέσης Einstein. Η Εξ. (3.93) είναι γνωστή ως εξίσωση Nernst-Planck και παριστάνει την ροή των σωματιδίων τύπου  $k$  λόγω διάχυσης και ηλεκτρομεταφοράς.

Από όσα παρουσιάστηκαν παραπάνω διαπιστώνεται ότι η ροή των σωματιδίων μέσα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα οφείλεται σε δύο παράγοντες: (α) την ηλεκτρομεταφορά λόγω της ύπαρξης βαθμίδας ηλεκτρικού δυναμικού και (β) τη διάχυση λόγω της ύπαρξης βαθμίδας συγκέντρωσης. Μία ακόμα περίπτωση μεταφοράς σωματιδίων είναι η *εξαναγκασμένη ροή ή συναγωγή*. Αυτού του είδους ροή παρατηρείται όταν όλο το ηλεκτρολυτικό διάλυμα κινείται με ταχύτητα  $v_x$  (κατά τη διεύθυνση του άξονα  $x$ ). Στην περίπτωση αυτή, η ροή των σωματιδίων τύπου  $k$  θα είναι,

$$j_{\text{conv},k} = c_k v_x \quad (3.94)$$

Λαμβάνοντας υπόψη τα ανωτέρω, η εξίσωση Nernst-Planck γράφεται,

$$j_k = -z_k F u_k c_k \frac{\partial \phi}{\partial x} - D_k \frac{\partial c_k}{\partial x} + c_k v_x \quad (3.95)$$

δηλαδή η ροή των σωματιδίων θα είναι το άθροισμα της ροής λόγω ηλεκτρομεταφοράς, διάχυσης και συναγωγής. Η συνολική πυκνότητα ρεύματος στο διάλυμα,  $i = F \sum_{k=1}^N j_k$  θα είναι,

$$i = -F^2 \frac{\partial \phi}{\partial x} \sum_k z_k^2 u_k c_k - F \sum_k z_k D_k \frac{\partial c_k}{\partial x} + F v_x \sum_k z_k c_k \quad (3.96)$$

Από την σχέση αυτή μπορούμε να βγάλουμε ορισμένα συμπεράσματα:

- Δεδομένου ότι στο διάλυμα ισχύει η αρχή της ηλεκτροουδετερότητας  $\sum_k z_k c_k = 0$ , ο τελευταίος όρος στην Εξ. (3.96) είναι ίσος με το μηδέν. Συνεπώς η κίνηση του ηλεκτρολύτη δεν συνεισφέρει τίποτα στη συνολική πυκνότητα ρεύματος.

- Απουσία βαθμίδας συγκέντρωσης, η Εξ. (3.96) ανάγεται στην Εξ. (3.15). Συνεπώς ο νόμος του Ohm ισχύει σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα μόνο απουσία βαθμίδας συγκέντρωσης.
- Παρουσία βαθμίδας συγκέντρωσης δεν ισχύει ο νόμος του Ohm. Αυτό μπορούμε να το διαπιστώσουμε λύνοντας την Εξ. (3.96) ως προς την βαθμίδα του δυναμικού,

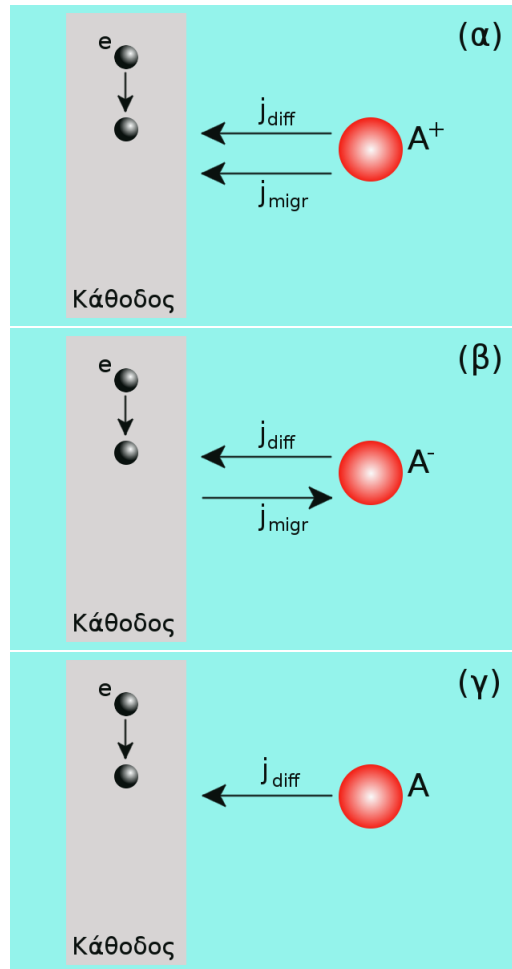
$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{i}{\sigma} - \frac{F}{\sigma} \sum_k z_k D_k \frac{\partial c_k}{\partial x} \quad (3.97)$$

Από τη σχέση αυτή βλέπουμε ότι ακόμα και στην περίπτωση που το ρεύμα είναι ίσο με το μηδέν υπάρχει βαθμίδα ηλεκτρικού δυναμικού στο διάλυμα.

- Απουσία βαθμίδας συγκέντρωσης και συναγωγής η ροή θετικών ιόντων λαμβάνει χώρα από περιοχές υψηλού ηλεκτρικού δυναμικού προς περιοχές χαμηλού ηλεκτρικού δυναμικού (βλ. Εξ. (3.95) για  $z_k > 0$ ,  $\partial c_k / \partial x = 0$ ,  $v = 0$ ).
- Απουσία βαθμίδας συγκέντρωσης και συναγωγής η ροή αρνητικών ιόντων λαμβάνει χώρα από περιοχές χαμηλού ηλεκτρικού δυναμικού προς περιοχές υψηλού ηλεκτρικού δυναμικού (βλ. Εξ. (3.95) για  $z_k < 0$ ,  $\partial c_k / \partial x = 0$ ,  $v = 0$ ).
- Παρουσία βαθμίδας συγκέντρωσης και απουσία συναγωγής η φορά της ροής των ιόντων μπορεί να είναι αντίθετη από αυτή που προβλέπεται από την παράγωγο του ηλεκτρικού δυναμικού. Η φορά της ροής εξαρτάται από το μέτρο της ροής ηλεκτρομεταφοράς και της ροής διάχυσης.

Ένα σχηματικό παράδειγμα της ροής σωματιδίων σε σχέση με την ηλεκτροδιακή επιφάνεια παρουσιάζεται στο Σχ. 3.4. Στο παράδειγμα αυτό το ηλεκτρόδιο είναι κάθοδος και οι δράσεις που λαμβάνουν χώρα σε αυτήν είναι αναγωγές. Στην περίπτωση του Σχ. 3.4(α) θετικά φορτισμένα σωματίδια  $A^+$  πλησιάζουν την ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Δεδομένου ότι το ηλεκτρόδιο είναι κάθοδος (φορτισμένη αρνητικά) η βαθμίδα ηλεκτρικού δυναμικού είναι θετική και συνεπώς θετικά ιόντα κινούνται προς το ηλεκτρόδιο λόγω ηλεκτρομεταφοράς. Επιπλέον, λόγω του ότι τα ιόντα  $A^+$  ανάγονται στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια (δηλαδή η συγκέντρωσή τους μειώνεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου) η βαθμίδα συγκέντρωσης είναι θετική και έτσι τα ιόντα  $A^+$  κινούνται προς το ηλεκτρόδιο και λόγω διάχυσης.

Στην περίπτωση του Σχ. 3.4(β) αρνητικά φορτισμένα σωματίδια  $A^-$  πλησιάζουν την ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Δεδομένου ότι το ηλεκτρόδιο είναι κάθοδος (φορτισμένη αρνητικά) η βαθμίδα ηλεκτρικού δυναμικού είναι θετική και



Σχήμα 3.4: Ροή σωματιδίων προς την ηλεκτροδιακή επιφάνεια (κάθοδο). Στην κάθοδο τα σωματίδια ανάγονται. (α) Τα σωματίδια είναι κατιόντα και η φορά της ροής ηλεκτρομεταφοράς και διάχυσης είναι προς την κάθοδο. (β) Τα σωματίδια είναι ανιόντα, η φορά της ροής ηλεκτρομεταφοράς είναι προς τον κύριο όγκο του διαλύματος ενώ η φορά της διάχυσης είναι προς την κάθοδο. (γ) Τα σωματίδια δεν είναι φορτισμένα. Η ροή προς την κάθοδο οφείλεται αποκλειστικά στη διάχυση.

συνεπώς αρνητικά ιόντα απομακρύνονται από το ηλεκτρόδιο λόγω ηλεκτρομεταφοράς. Επιπλέον, λόγω του ότι τα ιόντα  $A^-$  ανάγονται στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια (δηλαδή η συγκέντρωσή τους μειώνεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου) η βαθμίδα συγκέντρωσης είναι θετική και έτσι τα ιόντα  $A^-$  κινούνται προς το ηλεκτρόδιο λόγω διάχυσης.

Στην περίπτωση του Σχ. 3.4(γ) μη φορτισμένα σωματίδια  $A$  πλησιάζουν την ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Δεδομένου ότι το ηλεκτρόδιο είναι κάθοδος (φορτισμένη αρνητικά) η βαθμίδα ηλεκτρικού δυναμικού είναι θετική αλλά τα σωματίδια δεν έχουν φορτίο, οπότε η ροή λόγω ηλεκτρομεταφοράς είναι μηδέν. Λόγω του ότι τα σωματίδια  $A$  ανάγονται στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια (δηλαδή η συγκέντρωσή τους μειώνεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου) η βαθμίδα συγκέντρωσης είναι θετική και έτσι τα ιόντα  $A$  κινούνται προς το ηλεκτρόδιο αποκλειστικά λόγω διάχυσης.

## Ασκήσεις

1. Δύο μεγάλα επίπεδα ηλεκτρόδια χαλκού εμβαπτίζονται σε υδατικό διάλυμα 0.01 M NaCl έτσι ώστε να είναι παράλληλα. Η απόσταση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων είναι 10 cm. Υπολογίστε τη διαφορά δυναμικού  $E$  μεταξύ της ανόδου και της καθόδου (το εφαρμοζόμενο δυναμικό) όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι  $50 \text{ mA/cm}^2$  (Βοήθ. Θεωρείστε ότι (α) ισχύει ο νόμος του Ohm και (β)  $\Lambda_{\text{eq}} \approx \Lambda_{\text{eq}}^{\infty}$ ).

$$\text{Δίνονται: } \lambda_{\text{Na}^+}^{\infty} = 50.11 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}, \lambda_{\text{Cl}^-}^{\infty} = 76.34 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

2. Η αντίσταση ενός διαλύματος  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  KCl βρέθηκε ίση με  $R = 71.43 \Omega$ , χρησιμοποιώντας δύο παράλληλα επίπεδα ηλεκτρόδια Pt επιφάνειας  $1 \text{ cm}^2$ . Να βρεθεί η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων Pt αν η ισοδύναμη αγωγιμότητα του διαλύματος είναι  $\Lambda_{\text{eq}} = 140 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ .
3. Η ειδική αγωγιμότητα ενός 1 : 1 ηλεκτρολύτη δίνεται από τη σχέση,

$$\sigma = F(\bar{u}_1 c_1 + \bar{u}_2 c_2)$$

όπου  $\bar{u}_1, \bar{u}_2$  οι (συμβατικές) ευκινησίες των ιόντων και  $c_1, c_2$  οι συγκεντρώσεις των ιόντων.

- (α) Δείξτε ότι η σχέση που συνδέει την ειδική αγωγιμότητα  $\sigma$  με τις ιοντικές αγωγιμότητες  $\lambda_1^{\infty}$  και  $\lambda_2^{\infty}$  είναι η εξής,

$$\sigma = \alpha c (\lambda_1^{\infty} + \lambda_2^{\infty})$$

όπου  $\alpha$  ο βαθμός διάστασης του ηλεκτρολύτη και  $c$  η συγκέντρωσή του.

- (β') Υπολογίστε την αγωγιμότητα του καθαρού νερού στους  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  λαμβάνοντας υπόψη ότι η σταθερά ιονισμού του νερού είναι  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$  (δίνονται  $\lambda_{\text{H}^+}^{\infty} = 350 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  και  $\lambda_{\text{OH}^-}^{\infty} = 200 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ )

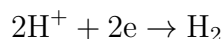
4. Ο αριθμός μεταφοράς  $t_k$  ενός ιόντος τύπου  $k$  ορίζεται ως το ρεύμα ηλεκτρομεταφοράς που οφείλεται στο ιόν αυτό,  $i_{\text{migr},k} = -z_k^2 F^2 c_k u_k \frac{\partial \phi}{\partial x}$ , προς το συνολικό ρεύμα ηλεκτρομεταφοράς,

$$t_k = \frac{i_{\text{migr},k}}{i_{\text{migr}}}$$

- (α) Προσδιορίστε τη σχέση που θα δίνει τον αριθμό μεταφοράς  $t_1$  των ιόντων  $\text{H}^+$  σε διάλυμα HCl 0.1 M. Ποια θα είναι η μεταβολή του αριθμού μεταφοράς  $t_1$  αν το διάλυμα είναι 0.2 M; (θεωρείστε ότι το οξύ διίσταται πλήρως).

(β') Υπολογίστε την ευκινησία  $u_2$  των ιόντων  $\text{Cl}^-$  αν 83% του συνολικού ρεύματος οφείλεται στην κίνηση των ιόντων  $\text{H}^+$  που έχουν ευκινησία  $u_1 = 30 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

5. Έστω ένα υδατικό διάλυμα  $\text{HNO}_3$  στο οποίο λαμβάνει χώρα η ηλεκτρόλυση του νερού. Στην κάθοδο παρατηρείται έκλυση υδρογόνου σύμφωνα με την αντίδραση,



Να υπολογισθεί ο αριθμός μεταφοράς  $t_-$  των νιτρικών ανιόντων  $\text{NO}_3^-$ , αν από το ηλεκτροχημικό κελί πέρασε φορτίο 579000 C και η μεταβολή των γραμμομορίων κατιόντων υδρογόνου στην καθοδική περιοχή ήταν 1 mol.

6. Ναδειχθεί βάσει της εξίσωσης Nernst-Planck ότι αν τα ρεύμα που οφείλεται στην κίνηση των ιόντων τύπου  $k$  σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα είναι μηδέν, τότε η κατατομή της συγκέντρωσης των ιόντων αυτών υπακούει στην κατανομή Boltzmann.



## Κεφάλαιο 4

### Η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια

Στο Κεφ. 3 μελετήθηκαν τα φαινόμενα στα οποία οφείλεται η ροή σωματιδίων, φορτισμένων ή μη, προς και από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Διαπιστώθηκε ότι υπάρχουν τουλάχιστον τρεις μηχανισμοί μεταφοράς σωματιδίων, δηλαδή (α) η ηλεκτρομεταφορά, (β) η διάχυση και (γ) η εξαναγκασμένη ροή.

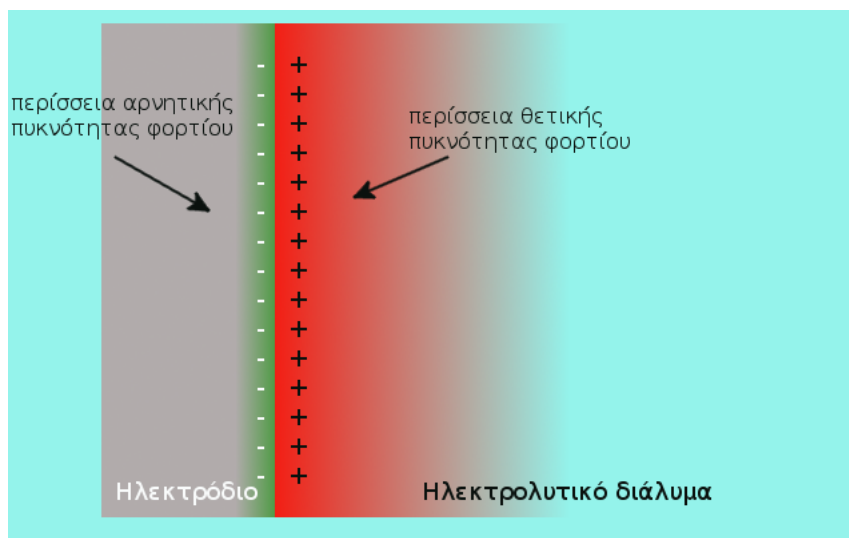
Στο Κεφάλαιο αυτό θα μελετηθεί η δομή της ηλεκτροδιακής επιφάνειας, της περιοχής δηλαδή που λαμβάνουν χώρα οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Σε ότι θα αναφερθεί στις επόμενες παραγράφους θα θεωρηθεί ότι το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία και συνεπώς θα αγνοηθεί η κίνηση των σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα.

#### 4.1 Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα σε επαφή με το ηλεκτρόδιο

Γενικά, ηλεκτρόδιο ονομάζεται οποιοσδήποτε ηλεκτρικός αγωγός χρησιμοποιείται έτσι ώστε να δημιουργεί ηλεκτρικό πεδίο ή ηλεκτρικό ρεύμα. Στην ηλεκτροχημεία, ηλεκτρόδιο ονομάζεται ο μεταλλικός αγωγός που είναι εμβαπτισμένος μέσα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Δεδομένου ότι η λειτουργία του ηλεκτροδίου ως τροφοδότη ηλεκτρικού ρεύματος δεν μπορεί να συμβεί απουσία ηλεκτρολυτικού διαλύματος που να βρίσκεται σε επαφή με το ηλεκτρόδιο, ο όρος ηλεκτρόδιο περιγράφει το συνδυασμό ενός μεταλλικού αγωγού και ενός ιονικού διαλύματος.

Ας φανταστούμε τώρα ένα ιόν που βρίσκεται μέσα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα αλλά μακριά από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Στο σημείο αυτό το ιόν θα αλληλεπιδρά με άλλα ιόντα που βρίσκονται στην ίδια περιοχή. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές δεν θα διαφέρουν αν το ιόν βρίσκεται σε ένα άλλο σημείο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος (μακριά όμως από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια) δεδομένου ότι το διάλυμα είναι ένα ομογενές σύστημα.

Έστω ότι το ιόν βρίσκεται πολύ κοντά στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Στο σημείο αυτό το ιόν θα αλληλεπιδρά τόσο με τα γειτονικά του ιόντα (όπως όταν βρίσκονταν μακριά από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια) όσο και με τα σωματίδια που αποτελούν το ηλεκτρόδιο. Προφανώς, στην περιοχή κοντά στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια οι δυνάμεις που ασκούνται στο υπό συζήτηση ιόν είναι διαφο-



Σχήμα 4.1: Σχηματική παράσταση της μεταβολής πυκνότητας φορτίου στην ηλεκτροδιακή διεπιφάνεια.

ρετικές από αυτές που ασκούνται όταν το ιόν βρίσκεται στον κύριο όγκο του διαλύματος. Επιπλέον, οι δυνάμεις αυτές θα εξαρτώνται από την απόσταση μεταξύ της θέσης του ιόντος και της ηλεκτροδιακής επιφάνειας.

Η ποιοτική αυτή εικόνα μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπάρχει μία περιοχή (κοντά στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια) όπου οι δυνάμεις που ασκούνται στα ιόντα είναι διαφορετικές απ' αυτές που ασκούνται εντός του κυρίως όγκου του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Οι ιδιότητες όμως κάθε υλικού εξαρτώνται από τη σύσταση του και τις δυνάμεις που ασκούνται σε αυτό, συνεπώς η περιοχή του ηλεκτρολυτικού διαλύματος κοντά στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια θα είναι διαφορετικές από αυτές εντός του κυρίου όγκου του. Την περιοχή αυτή θα την καλούμε *ηλεκτροδιακή διεπιφάνεια*.<sup>1</sup>

Στην περίπτωση που τα ιόντα προσανατολιστούν έτσι ώστε περίσσεια θετικών ιόντων να βρίσκεται κοντά στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια τότε ηλεκτρόνια του μεταλλικού ηλεκτροδίου θα προσανατολιστούν προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου έτσι ώστε να αντισταθμίσουν το θετικό φορτίο από τη μεριά του διαλύματος. Η εικόνα που θα δημιουργηθεί θα προσομοιάζει με αυτή που παρουσιάζεται στο Σχ. 4.1 όπου η σταδιακή μεταβολή του χρώματος της κάθε φάσης παριστάνει την μεταβολή της πυκνότητας φορτίου στη φάση αυτή.

Λόγω του διαχωρισμού του φορτίου στην ηλεκτροδιακή διεπιφάνεια θα εμφανισθεί μία διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού. Η διαφορά δυναμικού που εμφα-

<sup>1</sup>Η αλλιώς *ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα*.

νίζεται δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλη (της τάξης του 1 V) αλλά επειδή το μήκος της διεπιφάνειας είναι της τάξης των 0.1 nm η ένταση του πεδίου  $E = -\partial\phi/\partial x$  είναι τεράστια (της τάξης των  $10^7$  V/cm). Η διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού στην διεπιφάνεια καθορίζει την ταχύτητα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο ηλεκτροχημικό σύστημα και ως εκ τούτου είναι μεγάλης σημασίας.

#### 4.2 Ανταλλαγή φορτίου και προσρόφηση στην ηλεκτροδιακή διεπιφάνεια

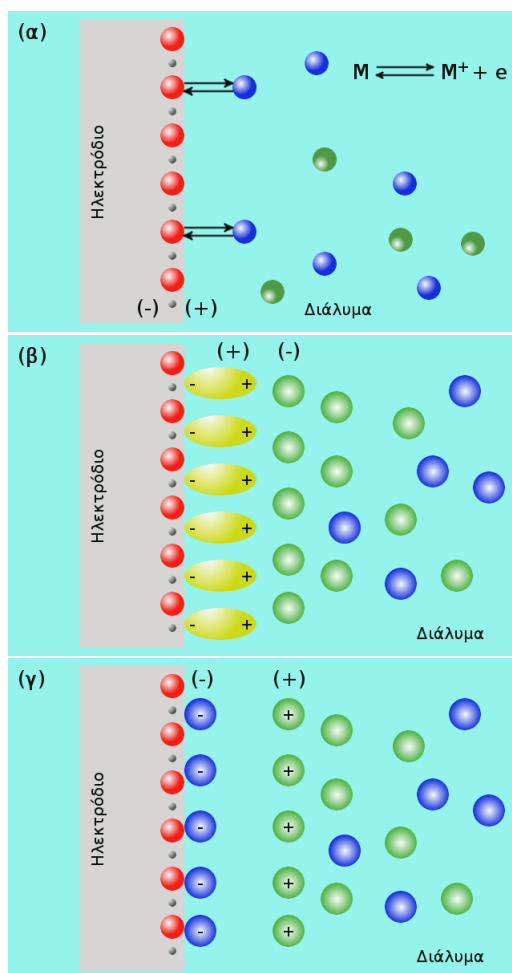
Στο Σχ. 4.1 παρουσιάστηκε η περίπτωση περίσσειας θετικών ιόντων στην ηλεκτροδιακή διεπιφάνεια που έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση αρνητικού φορτίου στο ηλεκτρόδιο. Η επιλογή αυτή είναι αυθαίρετη. Εν γένει, το είδος των σωματιδίων που θα συγκεντρωθεί στην ηλεκτροδιακή διεπιφάνεια εξαρτάται από την φύση των δύο φάσεων.

Ο πιο κοινός λόγος εμφάνισης διαφοράς δυναμικού στην διεπιφάνεια είναι η *ανταλλαγή φορτίου*. Τη στιγμή που οι δύο φάσεις έρχονται σε επαφή, φορτίο αρχίζει να μεταφέρεται κυρίως από τη μία φάση στην άλλη και ως εκ τούτου δημιουργείται περίσσεια φορτίου στην μία φάση και έλλειψη φορτίου στην άλλη φάση. Αυτού του είδους ανταλλαγή φορτίου έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση διαφοράς δυναμικού που θα αυξάνει μέχρι τη στιγμή που οι ρυθμοί της μεταφοράς φορτίου από την μία στην άλλη φάση και το αντίθετο γίνουν ίσοι. Στο σημείο αυτό το σύστημα που αποτελείται από τις δύο φάσεις θα βρίσκεται σε ισορροπία.

Μία τυπική περίπτωση εμφάνισης διαφοράς δυναμικού στην ηλεκτροδιακή διεπιφάνεια λόγω ανταλλαγής φορτίου είναι το φαινόμενο που παρουσιάζεται όταν ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο του μετάλλου M εμβαπτίζεται σε ένα διάλυμα άλατος του  $M^+A^-$ , Σχ. 4.2(α). Όπως φαίνεται στο σχήμα αυτό, ιόντα από το μεταλλικό πλέγμα (κόκκινες σφαίρες) μεταπηδούν στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα ως ιόντα  $M^+$ . Ισορροπία θα επιτευχθεί όταν ο ρυθμός μετακίνησης ιόντων προς το διάλυμα είναι ίσος με το ρυθμό μετακίνησης ιόντων προς το μέταλλο. Ως αποτέλεσμα θα εμφανισθεί μία περίσσεια θετικού φορτίου προς την πλευρά του διαλύματος και περίσσεια αρνητικού φορτίου στο μέταλλο.

Ένας άλλος μηχανισμός εμφάνισης διαφοράς δυναμικού στην ηλεκτροδιακή διεπιφάνεια είναι η *προσρόφηση*. Η προσρόφηση σωματιδίων στην επιφάνεια ενός στερεού μπορεί να είναι δύο ειδών: (α) *φυσική προσρόφηση* λόγω δυνάμεων Van der Waals και (β) *χημική (ειδική) προσρόφηση* λόγω σχηματισμού ομοιοπολικών, μεταλλικών ή ιονικών δεσμών μεταξύ των προσροφημένων σωματιδίων και του προσροφητικού στερεού.

Φυσική προσρόφηση παρατηρείται συνήθως στην περίπτωση ουδέτερων πολικών σωματιδίων. Η μία πλευρά του δίπολου του πολικού μορίου προσανατο-



Σχήμα 4.2: (α) Ανταλλαγή φορτίου σε ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο M εμβαπτισμένο σε διάλυμα άλατος του, MA, (β) φυσική προσρόφηση πολικών ουδέτερων μορίων και (γ) χημική προσρόφηση ιόντων.

λίζεται προς την διεπιφάνεια ενώ η άλλη προς τον κύριο όγκο της φάσης στην οποία ανήκει. Εφόσον μόνο η μία φάση είναι πολική, π.χ. η υδατική φάση, η διαφορά δυναμικού θα εμφανισθεί εντός αυτής της φάσης, στην περιοχή που γειτνιάζει άμεσα με τη διεπιφάνεια, όπως φαίνεται σχηματικά στο Σχ. 4.2(β).

Αντίστοιχη εικόνα παρατηρείται και στην περίπτωση της χημικής προσρόφησης. Η μεταλλική επιφάνεια δεν είναι περατή στα ιόντα τα οποία προσροφώνται και ως εκ τούτου η εμφανιζόμενη διαφορά δυναμικού είναι εντοπισμένη στην υγρή φάση, στην περιοχή που γειτνιάζει άμεσα με τη διεπιφάνεια, όπως φαίνεται σχηματικά στο Σχ. 4.2(γ).

### 4.3 Ιδανικά πολούμενα και ιδανικά μη πολούμενα ηλεκτρόδια

Προκειμένου να παραχθούν οι βασικές σχέσεις μεταξύ των ποσοτήτων που χαρακτηρίζουν την ηλεκτροχημική διεπιφάνεια έχει εισαχθεί η έννοια του *ιδανικά πολούμενου και ιδανικά μη πολούμενου ηλεκτροδίου*.

Στο Κεφ. 5 θα μελετηθούν αντιστρεπτές ηλεκτροδιακές δράσεις που χαρακτηρίζονται από ένα δυναμικό το οποίο στην ισορροπία, υπό δεδομένη πίεση και θερμοκρασία, καθορίζεται αποκλειστικά από τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος και το είδος του ηλεκτροδίου (δηλαδή από τις συγκεντρώσεις ή ορθότερα από τις ενεργότητες). Αν περάσει φορτίο από ένα ιδανικά αντιστρεπτό ηλεκτρόδιο τότε λαμβάνουν χώρα διεργασίες τέτοιες που επαναφέρουν το σύστημα στην ισορροπία. Ένα τέτοιο ηλεκτρόδιο ονομάζεται *ιδανικά μη πολούμενο ηλεκτρόδιο* και το δυναμικό του είναι συνάρτηση των συγκεντρώσεων για δεδομένη πίεση και θερμοκρασία,

$$E = f(c_1, c_2, \dots; p, T) \quad (4.1)$$

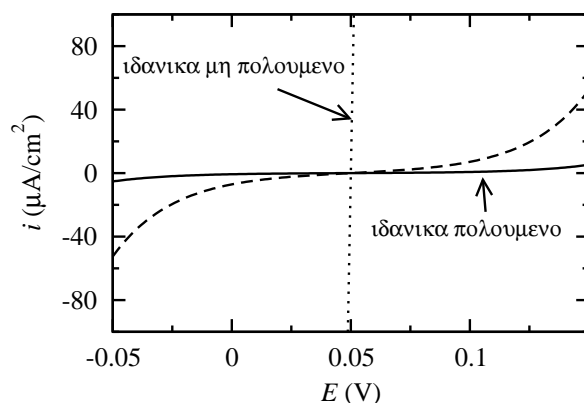
Αντίθετα, το δυναμικό ενός *ιδανικά πολούμενου ηλεκτροδίου* μπορεί να λάβει οποιαδήποτε τιμή υπό την εφαρμογή εξωτερικού δυναμικού το οποίο (δυναμικό ηλεκτροδίου) διατηρείται ακόμα κι όταν πάψει η εφαρμογή εξωτερικού δυναμικού. Συνεπώς το δυναμικό ενός ιδανικά πολούμενου ηλεκτροδίου μπορεί να μεταβληθεί αυθαίρετα μεταβάλλοντας το φορτίο ενώ το ηλεκτρόδιο παραμένει σε ισορροπία, δηλαδή το δυναμικό του ιδανικά πολούμενου ηλεκτροδίου είναι μία ποσότητα που χαρακτηρίζει το σύστημα στην ισορροπία. Το δυναμικό του ιδανικά πολούμενου ηλεκτροδίου δεν εξαρτάται από τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος ή του ηλεκτροδίου. Είναι φανερό ότι το ιδανικά πολούμενο ηλεκτρόδιο φέρεται ως *ιδανικός πυκνωτής*.

Η πυκνότητα ηλεκτρικού ρεύματος που περνά έναν ιδανικό πυκνωτή είναι,

$$i_C = C \frac{dE}{dt} \quad (4.2)$$

όπου  $C$  η ειδική χωρητικότητα του πυκνωτή (χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας) και  $E$  η διαφορά δυναμικού στα άκρα του. Προφανώς, αν σε ένα ιδανικά πολούμενο ηλεκτρόδιο εφαρμοσθεί σταθερή διαφορά δυναμικού, δηλαδή  $dE/dt = 0$ , τότε το ρεύμα  $i_C$  θα είναι μηδέν. Αν το δυναμικό  $E$  δεν είναι σταθερό αλλά μεταβάλλεται με το χρόνο, τότε το  $i_C$  έχει μία ορισμένη τιμή που ονομάζεται πυκνότητα ρεύματος φόρτισης της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας.

Πρακτικά, σε ένα ιδανικά πολούμενο ηλεκτρόδιο είτε δεν λαμβάνει χώρα ανταλλαγή φορτίου είτε η ανταλλαγή φορτίου γίνεται πάρα πολύ αργά. Προφανώς, όπως αναφέρθηκε και στην Παρ. 4.2, η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια φέρεται ως πυκνωτής και στην περίπτωση που συμβαίνει ανταλλαγή φορτίου στην επιφάνεια. Στην περίπτωση αυτή, όμως, η διεπιφάνεια φέρεται ως πυκνωτής με



Σχήμα 4.3: Ιδανικά πολούμενο (συνεχής καμπύλη), ιδανικά μη πολούμενο (διάστικτη καμπύλη) και πραγματικό (διακεκομμένη καμπύλη) ηλεκτρόδιο.

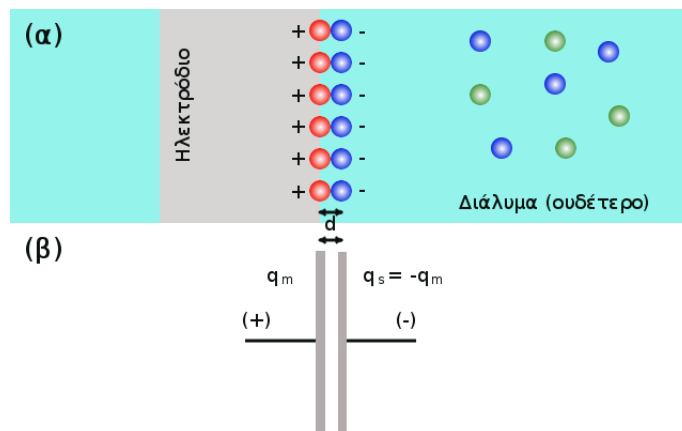
ηλεκτρική διαρροή. Δηλαδή, η διεπιφάνεια έχει χωρητικές ιδιότητες αλλά παράλληλα επιτρέπει και τη ροή ρεύματος. Συνεπώς, πραγματικά ηλεκτρόδια στα οποία λαμβάνει χώρα ηλεκτροχημική αντίδραση, βλ. Κεφ. 6, έχουν συμπεριφορά ενδιάμεση των ιδανικά πολούμενων και ιδανικά μη πολούμενων ηλεκτροδίων. Στην περίπτωση αυτή, λοιπόν, η πυκνότητα ρεύματος θα είναι,

$$i = i_C + i_F = C \frac{dE}{dt} + i_F \quad (4.3)$$

όπου  $i_F$  η πυκνότητα ρεύματος διαρροής η οποία οφείλεται στην ανταλλαγή φορτίου στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Η αναλυτική μορφή της πυκνότητας ρεύματος  $i_F$  θα διερευνηθεί στο Κεφ. 6.

Στο Σχ. 4.3 παρουσιάζεται η εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος  $i$  από το δυναμικό  $E$  του ηλεκτροδίου για τρεις περιπτώσεις ηλεκτροδίων, θεωρώντας ότι  $dE/dt = 0$ . Η συνεχής καμπύλη αντιστοιχεί σε ένα ιδανικά πολούμενο ηλεκτρόδιο. Στην περίπτωση αυτή, η εφαρμογή δυναμικού  $E$  δεν έχει ως αποτέλεσμα τη ροή ρεύματος από το ηλεκτρόδιο, συνεπώς το δυναμικό του ηλεκτροδίου παραμένει  $E$ . Η διάστικτη καμπύλη αντιστοιχεί σε ένα ιδανικά μη πολούμενο ηλεκτρόδιο. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου παραμένει σταθερό (στο συγκεκριμένο παράδειγμα 0.05 V) ακόμα κι όταν περνάει ρεύμα από το σύστημα. Η τρίτη περίπτωση (διακεκομμένη καμπύλη) αφορά ένα πραγματικό ηλεκτρόδιο όπου λαμβάνει χώρα μία οξειδοαναγωγική δράση.

Τα υποδείγματα της δομής της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας που θα μελετηθούν στο κεφάλαιο αυτό αφορούν την περίπτωση *ιδανικά πολούμενων ηλεκτροδίων*.



Σχήμα 4.4: Μοντέλο Helmholtz για τη δομή της διεπιφάνειας. (α) Μοριακή εικόνα και (β) ηλεκτρικό ανάλογο.

#### 4.4 Η δομή της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας: Το υπόδειγμα Helmholtz

Ιστορικά, η πρώτη θεωρία που προτάθηκε για την δομή της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας είναι το υπόδειγμα του *Helmholtz*. Σύμφωνα με τον Helmholtz, η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια μπορεί να θεωρηθεί ως ένας ηλεκτρικός πυκνωτής με παράλληλες πλάκες. Η μία πλάκα του πυκνωτή ταυτίζεται με το νοητό επίπεδο που περνά από το κέντρο των φορτίων στην επιφάνεια του μετάλλου ενώ η άλλη πλάκα με το νοητό επίπεδο που περνά από το κέντρο των ιόντων στο διάλυμα που είναι προσκολλημένα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου με ηλεκτροστατικές δυνάμεις, βλ. Σχ. 4.4.

Δεδομένου ότι το θετικό φορτίο στην μία πλάκα του πυκνωτή θα πρέπει να είναι ίσο με το φορτίο στην αντίθετη πλάκα, στη διεπιφάνεια θα ισχύει,

$$q_M = -q_S \equiv q \quad (4.4)$$

όπου  $q_M$  το φορτίο ανά μονάδα επιφάνειας (π.χ.  $C \cdot m^{-2}$ ) στην επιφάνεια του μετάλλου και  $q_S$  το φορτίο ανά μονάδα επιφάνειας (π.χ.  $C \cdot m^{-2}$ ) στην στοιβάδα των ιόντων που είναι προσκολλημένα στο μέταλλο. Συνεπώς, η ειδική χωρητικότητα  $C$  του πυκνωτή (χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας, π.χ.  $F \cdot m^{-2}$ ), δηλαδή η ειδική χωρητικότητα της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας, θα είναι,

$$q = C \Delta \phi \quad (4.5)$$

όπου  $\Delta \phi$  η πτώση τάσης στα άκρα του πυκνωτή. Για ένα πυκνωτή με παράλληλες πλάκες, η χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας είναι  $C = \frac{\epsilon}{d}$ , όπου  $\epsilon$

η ηλεκτρική διαπερατότητα ( $F \cdot m^{-1}$ )<sup>2</sup> και  $d$  η απόσταση μεταξύ των πλακών. Συνεπώς, σύμφωνα με το υπόδειγμα Helmholtz,

$$q = \frac{\varepsilon}{d} \Delta\phi \quad (4.6)$$

Διαπιστώνουμε, λοιπόν, ότι κατά το υπόδειγμα Helmholtz, η χωρητικότητα της διεπιφάνειας δεν εξαρτάται από το δυναμικό στα άκρα της. Επίσης, το υπόδειγμα αυτό θεωρεί ότι η μεταβολή του δυναμικού ως προς την απόσταση από την επιφάνεια του μετάλλου είναι γραμμική.

#### 4.5 Η δομή της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας: Το υπόδειγμα Gouy-Chapman

Το υπόδειγμα Helmholtz θεωρεί ότι όλες οι μεταβολές στο διάλυμα είναι εντοπισμένες σε δύο επίπεδα που συγκροτούν τις πλάκες ενός πυκνωτή. Οι μεταβολές όμως δεν μπορεί να είναι εντοπισμένες σε δύο μόνο επίπεδα αλλά θα πρέπει να επηρεάζουν σε ένα βαθμό και άλλα ιόντα που βρίσκονται σε γειτνίαση με την ηλεκτροχημική διεπιφάνεια. Αυτό ακριβώς λαμβάνει υπόψη του το υπόδειγμα των Gouy και Chapman.

Σύμφωνα με το υπόδειγμα αυτό, η περίσσεια πυκνότητας φορτίου δεν παραμένει εντοπισμένη σε ένα επίπεδο αλλά επεκτείνεται εντός του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Για την περιοχή αυτή, λοιπόν, θεωρούμε ότι ισχύει η εξίσωση Poisson στην μία διάσταση,

$$\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad (4.7)$$

όπου  $\rho$  η πυκνότητα φορτίου ( $C \cdot m^{-3}$ ),  $\varepsilon$  η ηλεκτρική διαπερατότητα ( $F \cdot m^{-1} = C \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$ ) και  $x$  η απόσταση από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Προκειμένου να λυθεί η εξίσωση Poisson ως προς το δυναμικό  $\phi$  θα πρέπει να είναι γνωστή η εξάρτηση της πυκνότητας φορτίου  $\rho$  από το δυναμικό ή την απόσταση  $x$ . Προκειμένου να προσδιορίσουμε την εξάρτηση αυτής θεωρήσουμε ιόντα τύπου  $k$  που βρίσκονται υπό την επίδραση ηλεκτρικού δυναμικού  $\phi$  και ιόντα του ίδιου τύπου που βρίσκονται σε περιοχή του διαλύματος όπου το δυναμικό είναι μηδέν (δηλαδή, πολύ μακριά από την διεπιφάνεια). Προκειμένου το σύστημα να βρίσκεται σε ισορροπία θα πρέπει τα ηλεκτροχημικά δυναμικά των ιόντων  $k$  να είναι ίσα στο σημείο όπου το ηλεκτρικό δυναμικό είναι  $\phi$  και στο άπειρο, δηλαδή,

$$\bar{\mu}_k^\infty = \bar{\mu}_k \quad (4.8)$$

<sup>2</sup>Η ηλεκτρική διαπερατότητα είναι  $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$  όπου  $\varepsilon_r$  η διηλεκτρική σταθερά του υλικού και  $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} F/m$  η διαπερατότητα του κενού.

ή αναλυτικότερα,

$$\mu_k^\infty + z_k F \phi^\infty = \mu_k + z_k F \phi \quad (4.9)$$

όπου  $\mu_k$  και  $\mu_k^\infty$  το χημικό δυναμικό στο σημείο του διαλύματος όπου το ηλεκτρικό δυναμικό είναι  $\phi$  και στο άπειρο, αντίστοιχα. Αλλά, το ηλεκτρικό δυναμικό σε άπειρη απόσταση από την διεπιφάνεια είναι μηδέν  $\phi^\infty = 0$ . Επίσης, για το χημικό δυναμικό διαλυμένης ουσίας σε ένα διάλυμα ισχύει,

$$\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln c_k \quad (4.10)$$

όπου  $c_k$  η συγκέντρωση. Συνεπώς, η Εξ. (4.9) γράφεται,

$$\mu_k^0 + RT \ln c_k^\infty = \mu_k^0 + RT \ln c_k + z_k F \phi \quad (4.11)$$

ή λύνοντας ως προς  $c_k$ ,

$$c_k = c_k^\infty e^{-\frac{z_k F \phi}{RT}} \quad (4.12)$$

όπου  $c_k^\infty$  η συγκέντρωση των ιόντων τύπου  $k$  στον κύριο όγκο του διαλύματος,  $R$  η σταθερά των αερίων και  $T$  η θερμοκρασία. Η σχέση αυτή είναι γνωστή και ως κατανομή Boltzmann. Συνεπώς, η πυκνότητα φορτίου που αντιστοιχεί σε αυτή την κατανομή των σωματιδίων θα είναι,

$$\rho = \sum_k c_k z_k F = \sum_k c_k^\infty z_k F e^{-\frac{z_k F \phi}{RT}} \quad (4.13)$$

Άρα, η εξίσωση Poisson γράφεται,

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{F}{\varepsilon} \sum_k c_k^\infty z_k e^{-\frac{z_k F \phi}{RT}} \quad (4.14)$$

Η μορφή αυτή της εξίσωσης Poisson είναι γνωστή και ως εξίσωση Poisson-Boltzmann.

#### 4.5.1 Η λύση της γραμμικοποιημένης εξίσωσης Poisson - Boltzmann

Αν η εκθετικός όρος της εξίσωσης Poisson - Boltzmann είναι πολύ μικρότερος από τη μονάδα, τότε η Εξ. (4.14) μπορεί να γραμμικοποιηθεί αναλύοντας σε μία σειρά Taylor, οπότε,

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{F}{\varepsilon} \sum_k z_k c_k^\infty \left(1 - \frac{z_k F}{RT} \phi\right) = -\frac{F}{\varepsilon} \sum_k z_k c_k^\infty + \frac{F^2}{\varepsilon} \sum_k \frac{z_k^2 c_k^\infty}{RT} \phi \quad (4.15)$$

Αλλά, πολύ μακριά από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου (στον κύριο όγκο του διαλύματος) ισχύει η αρχή της ηλεκτροουδετερότητας,

$$\sum_k z_k c_k^\infty = 0 \quad (4.16)$$

συνεπώς, η γραμμικοποιημένη εξίσωση Poisson - Boltzmann γράφεται,

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{F^2}{\varepsilon RT} \sum_k z_k^2 c_k^\infty \phi \quad (4.17)$$

Παρατηρώντας την Εξ. (4.17) διαπιστώνουμε ότι το δεξί σκέλος αποτελείται από το δυναμικό  $\phi$  πολλαπλασιασμένο με μία σταθερά. Θέτοντας, λοιπόν,

$$\kappa^2 = \frac{F^2}{\varepsilon RT} \sum_k z_k^2 c_k^\infty \quad (4.18)$$

η γραμμικοποιημένη εξίσωση Poisson - Boltzmann παίρνει την παρακάτω απλή μορφή,

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \kappa^2 \phi \quad (4.19)$$

όπου  $\kappa^{-1}$  η σταθερά που ονομάζεται *μήκος Debye* και η φυσική της σημασία θα παρουσιαστεί παρακάτω. Είναι εύκολο να διαπιστωθεί ότι το μήκος Debye στην περίπτωση αυτή ταυτίζεται με το μήκος Debye στην περίπτωση του κεντρικού ιόντος της θεωρίας Debye - Hückel, Εξ. (2.26).

Η γραμμικοποιημένη εξίσωση Poisson - Boltzmann, Εξ. (4.19), είναι μία ομογενής διαφορική εξίσωση δευτέρου βαθμού, με χαρακτηριστικό πολυώνυμο,

$$\lambda^2 - \kappa^2 = 0 \Rightarrow \lambda = \pm \kappa \quad (4.20)$$

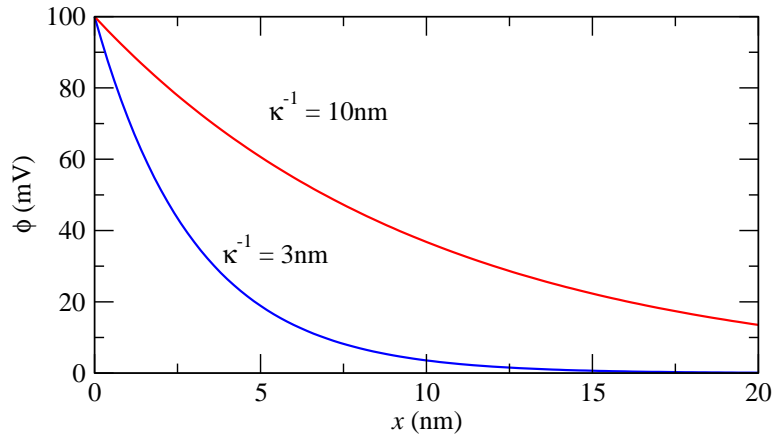
Συνεπώς, η λύση της Εξ. (4.19) θα είναι της μορφής,

$$\phi(x) = A_1 e^{\kappa x} + A_2 e^{-\kappa x} \quad (4.21)$$

Αλλά το δυναμικό τείνει στο μηδέν καθώς η απόσταση από το ηλεκτρόδιο τείνει στο άπειρο (πολύ μακριά από το ηλεκτρόδιο), συνεπώς για τη σταθερά  $A_1$  θα πρέπει να ισχύει  $A_1 = 0$ , δεδομένου ότι το μήκος Debye είναι μία θετική σταθερά. Αν το δυναμικό στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (όταν  $x = 0$ ) είναι  $\phi(0)$ , τότε η λύση της γραμμικοποιημένης εξίσωσης Poisson - Boltzmann είναι,

$$\phi(x) = \phi(0) e^{-\kappa x} \quad (4.22)$$

Παρατηρούμε ότι το δυναμικό μειώνεται εκθετικά ως προς την απόσταση από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Η μεταβολή του δυναμικού ως προς την απόσταση για  $\phi(0) = 100 \text{ mV}$  και δύο διαφορετικές τιμές του μήκους Debye,  $\kappa^{-1}$  παρουσιάζεται στο Σχ. 4.5.



Σχήμα 4.5: Μεταβολή του δυναμικού  $\phi$  ως προς την απόσταση από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια  $x$  για δύο διαφορετικές τιμές του μήκους Debye, σύμφωνα με υπόδειγμα Gouy - Charman, για  $\phi(0) = 100$  mV

#### 4.5.2 Η χωρητικότητα της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας

Η ειδική χωρητικότητα της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας (όπως εν γένει για κάθε πυκνωτή) ορίζεται ως το φορτίο ανά μονάδα επιφάνειας (επιφανειακό φορτίο) προς την διαφορά δυναμικού στα άκρα της. Έστω  $q_m$  και  $q_s$  το επιφανειακό φορτίο στο μέταλλο και στο διάλυμα, αντίστοιχα. Προφανώς,  $q_m = -q_s$ . Επίσης, αν  $\phi(0)$  είναι το δυναμικό στο μέταλλο και  $\phi = 0$  στον κύριο όγκο του διαλύματος (στο άπειρο), τότε η χωρητικότητα της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας θα είναι,

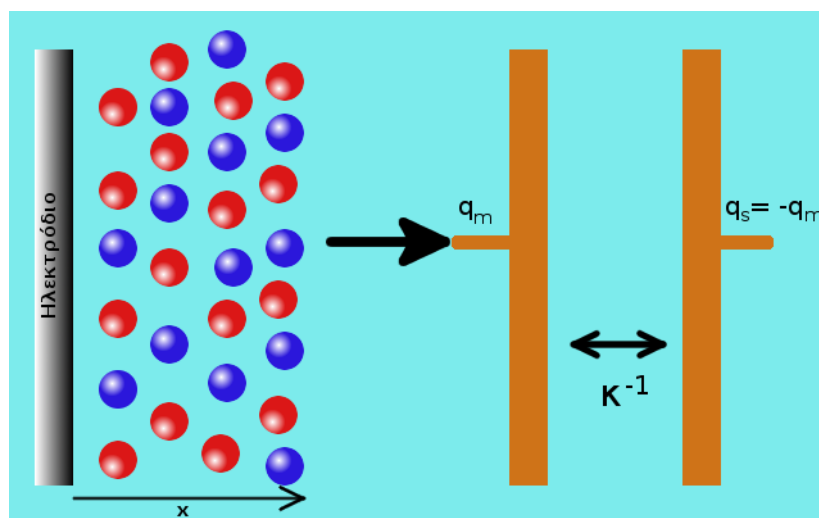
$$C = \frac{q_m}{\phi(0)} \quad (4.23)$$

Ο λόγος  $q_m/\phi(0)$  μπορεί να προσδιορισθεί, ολοκληρώνοντας την εξίσωση Poisson, δηλαδή,

$$\int_0^\infty \frac{d^2\phi}{dx^2} dx = - \int_0^\infty \frac{\rho}{\epsilon} dx \Rightarrow \frac{d\phi}{dx} \Big|_\infty - \frac{d\phi}{dx} \Big|_0 = - \frac{\int_0^\infty \rho dx}{\epsilon} \quad (4.24)$$

Αλλά το δυναμικό όταν το  $x$  τείνει στο άπειρο τείνει στο μηδέν, συνεπώς και η παράγωγος του δυναμικού στο άπειρο θα είναι μηδέν. Επίσης το ολοκλήρωμα της πυκνότητας φορτίου προς την απόσταση θα ισούται με το επιφανειακό φορτίο στο διάλυμα,  $q_s$ . Συνεπώς,

$$-\frac{d\phi}{dx} \Big|_0 = -\frac{q_s}{\epsilon} = \frac{q_m}{\epsilon} \quad (4.25)$$



Σχήμα 4.6: Σχηματική παράσταση του υποδείγματος Gouy - Chapman

Επίσης, διαφορίζοντας τη λύση της γραμμικοποιημένης εξίσωσης Poisson, Εξ. (4.22), προκύπτει,

$$\frac{d\phi}{dx} = -\kappa\phi(0)e^{-\kappa x} \Rightarrow \left. \frac{d\phi}{dx} \right|_0 = -\kappa\phi(0) \quad (4.26)$$

Συνεπώς, συνδυάζοντας τις δύο τελευταίες σχέσεις,

$$\frac{q_m}{\varepsilon} = \kappa\phi(0) \Rightarrow \frac{q_m}{\phi(0)} = \frac{\varepsilon}{\kappa^{-1}} \quad (4.27)$$

Άρα, η ειδική χωρητικότητα της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας θα είναι,

$$C = \frac{\varepsilon}{\kappa^{-1}} \quad (4.28)$$

Αλλά, η χωρητικότητα ενός πυκνωτή ισούται με το λόγο της διηλεκτρικής σταθεράς του μέσου μεταξύ των πλακών του πυκνωτή προς την απόσταση των πλακών. Συνεπώς, σύμφωνα με το υπόδειγμα Gouy - Chapman η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια μπορεί να παρασταθεί με έναν πυκνωτή με διηλεκτρική σταθερά  $\varepsilon$  και απόσταση μεταξύ των πλακών ίση με το μήκος Debye,  $\kappa^{-1}$ . Το υπόδειγμα Gouy - Chapman, λοιπόν, είναι ανάλογο με τη θεωρία Debye - Hückel όπου τώρα το κεντρικό ιόν αντιστοιχεί στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια και το ιοντικό νέφος στα ιόντα μέσα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Μία σχηματική παράσταση του υποδείγματος Gouy - Chapman παρουσιάζεται στο Σχ. 4.6.

### 4.5.3 Υπολογισμός της κατανομής της πυκνότητας φορτίου

Στην Εξ. (4.27) μπορεί να αντικατασταθεί το δυναμικό του ηλεκτροδίου  $\phi(0)$  από το επιφανειακό φορτίο του ηλεκτροδίου  $q_m$  στη λύση της γραμμικοποιημένης εξίσωσης Poisson - Boltzmann, δηλαδή,

$$\phi(x) = \frac{q_m}{\kappa\epsilon} e^{-\kappa x} \quad (4.29)$$

Διαφορίζοντας δύο φορές την εξίσωση αυτή, προκύπτει,

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{\kappa q_m e^{-\kappa x}}{\epsilon} \quad (4.30)$$

Συγκρίνοντας την εξίσωση αυτή με την εξίσωση Poisson προκύπτει ότι η κατανομή της πυκνότητας φορτίου στο διάλυμα είναι,

$$\rho(x) = -\kappa q_m e^{-\kappa x} \quad (4.31)$$

### 4.5.4 Λύση της μη-γραμμικής εξίσωσης Poisson - Boltzmann

Η μη-γραμμική εξίσωση Poisson - Boltzmann μπορεί να μας δώσει ορισμένες επιπλέον πληροφορίες για τη δομή της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας. Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου,  $\mathcal{E}$  σε οποιοδήποτε σημείο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος είναι,

$$\mathcal{E}(\phi(x)) = -\frac{\partial\phi}{\partial x} \Rightarrow -\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} = \frac{\partial\phi}{\partial x} \frac{\partial\mathcal{E}}{\partial\phi} = \mathcal{E} \frac{\partial\mathcal{E}}{\partial\phi} \quad (4.32)$$

Συνεπώς, η εξίσωση Poisson - Boltzmann, Εξ. (4.14) μπορεί να γραφεί ως εξής,

$$\mathcal{E} \frac{\partial\mathcal{E}}{\partial\phi} = -\frac{F}{\epsilon} \sum_k c_k^\infty z_k e^{-\frac{z_k F\phi}{RT}} \quad (4.33)$$

Η εξίσωση Poisson με την παραπάνω μορφή μπορεί να λυθεί σχετικά εύκολα λαμβάνοντας υπόψη ότι η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου,  $\mathcal{E}$ , πολύ μακριά από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια (όταν το  $x$  τείνει στο άπειρο) είναι μηδέν. Η λύση είναι, λοιπόν,

$$\mathcal{E} = -\frac{\partial\phi}{\partial x} = \pm \sqrt{\frac{2RT}{\epsilon} \sum_k c_k^\infty (e^{-\frac{z_k F\phi}{RT}} - 1)} \quad (4.34)$$

Η εξίσωση αυτή εκφράζει την εξάρτηση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου από το ηλεκτρικό δυναμικό.

Από την Εξ. (4.25) γνωρίζουμε την σχέση του επιφανειακού φορτίου με την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Συνεπώς,

θέτοντας  $x = 0$  στην Εξ. (4.34) προκύπτει ότι το επιφανειακό φορτίο που είναι διάχυτο στον ηλεκτρολύτη είναι,

$$q_s = \mp \sqrt{2RT\varepsilon \sum_k c_k^\infty \left( e^{-\frac{z_k F \phi(0)}{RT}} - 1 \right)} \quad (4.35)$$

όπου  $\phi(0)$  το δυναμικό στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Προφανώς, το φορτίο αυτό θα ισούται (σε απόλυτη τιμή) με το επιφανειακό φορτίο στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια,  $q_m$ .

#### 4.5.5 Υπολογισμός της διαφορικής χωρητικότητας για $z : z$ ηλεκτρολύτη

Έστω ότι ο ηλεκτρολύτης είναι τύπου  $z : z$ , δηλαδή  $z_1 = |z_2| = z$  και  $c_1^\infty = c_2^\infty = c^\infty$ . Η Εξ. (4.34) γράφεται τότε ως εξής,<sup>3</sup>

$$\mathcal{E} = \pm \left( \frac{8RTc^\infty}{\varepsilon} \right)^{1/2} \sinh \left( \frac{zF}{2RT} \phi \right) \quad (4.36)$$

όπου  $\sinh(u) = (e^u - e^{-u})/2$  το υπερβολικό ημίτονο. Ας υπολογίσουμε την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, αν το δυναμικό του ηλεκτροδίου είναι  $\phi(0) = 1$  V. Αν θεωρήσουμε ότι το διηλεκτρικό είναι νερό ( $\varepsilon_r = 80$ ) τότε μετά από αντικατάσταση των σταθερών προκύπτει ότι για αυτή την τιμή του δυναμικού του ηλεκτροδίου η ένταση του πεδίου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι  $\mathcal{E} \approx 2.6 \times 10^7$  V/cm για πάχος διεπιφάνειας 0.38 nm. Αυτό το ηλεκτρικό πεδίο στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια είναι υπεύθυνο για τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο ηλεκτρόδιο.

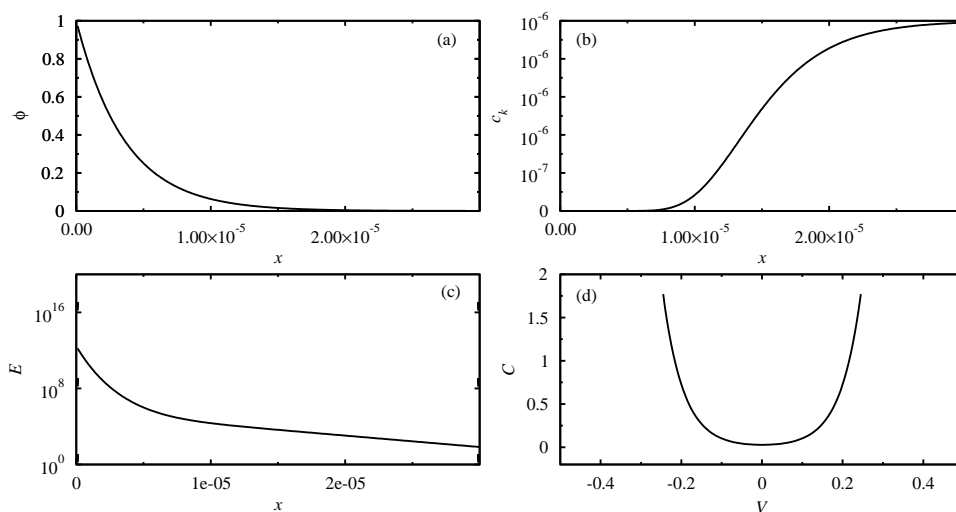
Αντίστοιχα, για  $z : z$  ηλεκτρολύτη, το διάχυτο φορτίο στον ηλεκτρολύτη, Εξ. (4.35), θα είναι,

$$q_s = \mp 2\sqrt{2RT\varepsilon c^\infty} \sinh \left( \frac{zF\phi(0)}{2RT} \right) \quad (4.37)$$

Δεδομένου ότι το υπόδειγμα Gouy-Chapman καταλήγει να θεωρεί την ηλεκτροχημική διεπιφάνεια ως πυκνωτή που η μεταβολή του δυναμικού κατά μήκος των πλακών του δεν είναι γραμμική, Εξ. (4.22), δεν αρκεί ο προσδιορισμός της χωρητικότητας της, Εξ. (4.28), αλλά και ο υπολογισμός της διαφορική χωρητικότητας, η οποία ορίζεται ως εξής,

$$C_d = \frac{\partial q}{\partial V} \quad (4.38)$$

<sup>3</sup> Αντικαθιστώντας έχουμε  $\mathcal{E} = \pm \sqrt{\frac{2RT}{\varepsilon} c^\infty \left( e^{-\frac{zF\phi}{RT}} + e^{\frac{zF\phi}{RT}} - 2 \right)}$  κ.λ.π.



Σχήμα 4.7: Υπόδειγμα Gouy-Chapman: μεταβολή (α) του δυναμικού, (β) της συγκέντρωσης, (γ) της έντασης του πεδίου ως προς την απόσταση από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια. (δ) Μεταβολή της χωρητικότητας της διεπιφάνειας ως προς το δυναμικό.

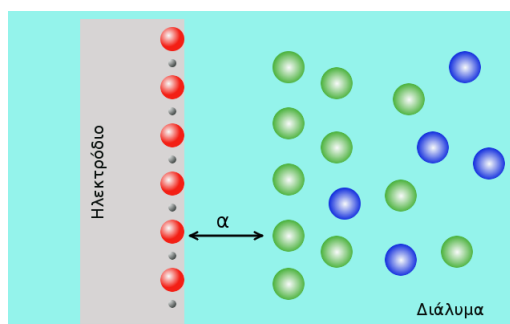
όπου  $V$  η διαφορά δυναμικού στα άκρα του πυκνωτή. Ας θεωρήσουμε και πάλι την περίπτωση όπου  $z_1 = |z_2| = z$  και  $c_1^\infty = c_2^\infty = c^\infty$ . Υπό αυτές τις συνθήκες, το φορτίο στο διάλυμα θα δίνεται από Εξ. (4.37), Επίσης, σύμφωνα με τα όσα έχουν προαναφερθεί  $V = \phi(0) - \phi^\infty$ , δηλαδή  $dV = d\phi(0)$  δεδομένου ότι  $\phi^\infty = 0$ . Άρα, η διαφορική χωρητικότητα της διεπιφάνειας, σύμφωνα με το υπόδειγμα των Gouy - Charman θα είναι,

$$C_d = \sqrt{\frac{2\epsilon c^\infty z^2 F^2}{RT}} \cosh\left(\frac{zF\phi(0)}{2RT}\right) \quad (4.39)$$

Συνεπώς, η διαφορική χωρητικότητα της διεπιφάνειας δεν είναι σταθερή αλλά εξαρτάται από το δυναμικό του ηλεκτροδίου. Η εξάρτηση έχει τη μορφή ανεστραμμένης παραβολής. Γραφικές παραστάσεις των μεγεθών που σχετίζονται με το υπόδειγμα Gouy-Chapman παρουσιάζονται στο Σχ. 4.7.

#### 4.6 Η δομή της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας: Το υπόδειγμα Stern

Σε αντίθεση με τον εκλεπτυσμένο χαρακτήρα του, το υπόδειγμα των Gouy-Chapman μπορεί να προβλέψει τις ιδιότητες της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας



Σχήμα 4.8: Η δομή της διεπιφάνειας σύμφωνα με το υπόδειγμα Stern. Σε απόσταση  $\alpha$  από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου υπάρχει μία στοιβάδα ιόντων, ανάλογα με το υπόδειγμα Helmholtz. Πέρα από τη στοιβάδα αυτή υπάρχει διάχυτο φορτίο, ανάλογα με το υπόδειγμα Gouy - Chapman.

μόνο για πολύ αραιά διαλύματα. Προκειμένου να αντιμετωπισθεί το πρόβλημα για περισσότερα πυκνά διαλύματα προτάθηκε το υπόδειγμα του Stern. Το υπόδειγμα Stern αποτελεί ένα συνδυασμό των ιδεών του Helmholtz και των Gouy και Chapman.

Η πρώτη παραδοχή του υποδείματος Stern είναι ότι τα ιόντα του ηλεκτρολύτη δεν μπορούν να πλησιάσουν την ηλεκτροδιακή επιφάνεια σε απόσταση μεγαλύτερη από  $\alpha$ . Η δεύτερη παραδοχή είναι το φορτίο στο διάλυμα μπορεί να διαχωρισθεί σε δύο συνεισφορές: (α) το φορτίο  $q_H$  που βρίσκεται ακινητοποιημένο σε απόσταση  $\alpha$ , όπως και στο υπόδειγμα Helmholtz και (β) το φορτίο  $q_G$  που είναι διάχυτο στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, όπως και στο υπόδειγμα Gouy-Chapman (βλ. Σχ. 4.8). Δηλαδή, το συνολικό φορτίο στο διάλυμα θα είναι,

$$-q_M = q_s = q_H + q_G \quad (4.40)$$

Δεδομένου του διαχωρισμού φορτίου, η πτώση τάσης κατά μήκος του ηλεκτρολυτικού διαλύματος θα είναι,

$$\phi_M - \phi^\infty = (\phi_M - \phi_H) + (\phi_H - \phi^\infty) \quad (4.41)$$

όπου  $\phi_H = \phi(\alpha)$ . Συνεπώς, το υπόδειγμα Stern θεωρεί ότι στην περιοχή από  $x = 0$  έως  $x = \alpha$  η μεταβολή του ηλεκτρικού δυναμικού είναι γραμμική (όπως στο υπόδειγμα Helmholtz) ενώ στην περιοχή από  $x = \alpha$  έως το άπειρο η μεταβολή είναι εκθετική (όπως στο υπόδειγμα Gouy-Chapman).

Η χωρητικότητα της διεπιφάνειας, σύμφωνα με το υπόδειγμα Stern μπορεί να υπολογισθεί διαφορίζοντας την Εξ. (4.41) ως προς το συνολικό φορτίο  $q_M$ , δηλαδή,

$$\frac{\partial(\phi_M - \phi^\infty)}{\partial q_M} = \frac{\partial(\phi_M - \phi_H)}{\partial q_M} + \frac{\partial(\phi_H - \phi^\infty)}{\partial q_M} \quad (4.42)$$

Αν θεωρήσουμε ότι το φορτίο στη διάχυτη στοιβάδα  $q_G$  είναι σχεδόν ίσο με το συνολικό φορτίο, τότε η παραπάνω σχέση γράφεται,

$$\frac{\partial(\phi_M - \phi^\infty)}{\partial q_M} = \frac{\partial(\phi_M - \phi_H)}{\partial q_M} + \frac{\partial(\phi_H - \phi^\infty)}{\partial q_G} \quad (4.43)$$

δηλαδή,

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G} \quad (4.44)$$

συνεπώς, σύμφωνα με το υπόδειγμα Stern η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια αποτελείται από δύο πυκνωτές εν σειρά, έναν τύπου Helmholtz και έναν τύπου Gouy-Charman.

Ας διερευνήσουμε τώρα δύο οριακές περιπτώσεις. Όταν η συγκέντρωση  $c^\infty$  είναι πολύ μεγάλη, τότε σύμφωνα με την Εξ. (4.39) η χωρητικότητα Gouy-Charman,  $C_G$  μεγαλώνει ενώ η χωρητικότητα  $C_H$  παραμένει σταθερή (είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης). Συνεπώς, στην περίπτωση αυτή, σύμφωνα με την Εξ. (4.44),

$$\frac{1}{C} \approx \frac{1}{C_H} \quad (4.45)$$

δηλαδή, για πυκνά διαλύματα ισχύει το υπόδειγμα Helmholtz.

Για πολύ αραιά διαλύματα η χωρητικότητα  $C_G$  γίνεται πολύ μικρότερη από την  $C_H$ , συνεπώς,

$$\frac{1}{C} \approx \frac{1}{C_G} \quad (4.46)$$

δηλαδή, για αραιά διαλύματα ισχύει το υπόδειγμα Gouy-Charman.

## Ασκήσεις

1. Σύμφωνα με το υπόδειγμα Gouy-Charman το μήκος Debye δίνεται από τη σχέση,

$$\kappa^2 = \frac{F^2}{\varepsilon RT} \sum_k z_k^2 c_k^\infty$$

Να υπολογισθεί το μήκος της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας και η ειδική χωρητικότητα της για ένα υδατικό διάλυμα NaF συγκέντρωσης 0.001 mol/l. Δίνονται: Διαπερατότητα του νερού  $\varepsilon = 7.08 \times 10^{-10}$  F/m, σταθερά των αερίων  $R = 8.314$  J/molK και θερμοκρασία  $T = 293$  K.

2. Κατά την μεταβολή του δυναμικού ενός ιδανικά πολούμενου ηλεκτροδίου με ρυθμό 0.5 V/s καταγράφηκε πυκνότητα ρεύματος 0.05 A/cm<sup>2</sup>. Πόσο είναι το επιφανειακό φορτίο στο μεταλλικό ηλεκτρόδιο και πόσο στο διάλυμα όταν το δυναμικό στην επιφάνεια του μετάλλου είναι 1 V.
3. Έστω ένα ιδανικά πολούμενο ηλεκτρόδιο για το οποίο ισχύει το υπόδειγμα Gouy-Charman. Ποια πρέπει να είναι η συγκέντρωση ενός 1:1 ηλεκτρολύτη σε υδατικό διάλυμα ώστε η ειδική χωρητικότητα της διεπιφάνειας να είναι 1 μF/cm<sup>2</sup>. Δίνονται: Διαπερατότητα του νερού  $\varepsilon = 7.08 \times 10^{-10}$  F/m.

## Κεφάλαιο 5

### Το δυναμικό του ηλεκτροδίου στην ισορροπία

Στο προηγούμενο κεφάλαιο μελετήθηκε η δομή της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας ενός ιδανικά πολούμενου ηλεκτροδίου. Στην περίπτωση αυτή η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

1. Η διεπιφάνεια δεν είναι περατή σε κανένα χημικό είδος
2. Στην διεπιφάνεια δεν λαμβάνει χώρα (ηλεκτρο)χημική αντίδραση
3. Στην διεπιφάνεια πραγματοποιείται διαχωρισμός φορτίου
4. Ο διαχωρισμός φορτίου έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση διαφοράς δυναμικού στα όρια της διεπιφάνειας
5. Εφαρμογή διαφοράς δυναμικού στα άκρα της διεπιφάνειας έχει ως αποτέλεσμα τη φόρτωση της και τη διατήρηση του δυναμικού μετά την παύση της εφαρμογής του.
6. Η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια συμπεριφέρεται ως πυκνωτής

Στο κεφάλαιο αυτό θα μελετηθούν οι ιδιότητες ενός ιδανικά μη πολούμενου ηλεκτροδίου ή, εν γένει, οι ιδιότητες ενός μη πολούμενου ηλεκτροδίου στην ισορροπία. Η διεπιφάνεια αυτή έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

1. Η διεπιφάνεια είναι περατή σε συγκεκριμένα χημικά είδη (π.χ. ιόντα ή ηλεκτρόνια)
2. Στην διεπιφάνεια λαμβάνει χώρα (ηλεκτρο)χημική αντίδραση
3. Στην διεπιφάνεια πραγματοποιείται διαχωρισμός φορτίου ο οποίος δεν διατηρείται
4. Η ισορροπία μεταξύ των χημικών ειδών στις δύο φάσεις (μεταλλικό ηλεκτρόδιο και ηλεκτρολυτικό διάλυμα) έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση διαφοράς δυναμικού στα άκρα της διεπιφάνειας

5. Εφαρμογή διαφοράς δυναμικού στα άκρα της διεπιφάνειας δεν διατηρείται μετά την παύση της εφαρμογής του
6. Η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια συμπεριφέρεται ως αντίσταση

Στην ανάλυση που θα ακολουθήσει θα θεωρήσουμε ότι το ηλεκτροχημικό σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία, συνεπώς θα αγνοηθεί η κίνηση των ιόντων μέσα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα και θα θεωρηθεί ότι όλες οι χημικές αντιδράσεις ανταλλαγής φορτίου βρίσκονται σε ισορροπία.

### 5.1 Το δυναμικό Galvani της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας

Έστω ότι η διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων  $\alpha$  και  $\beta$  είναι περατή σε ένα χημικό είδος  $k$ . Εφόσον το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία, τότε το ηλεκτροχημικό δυναμικό του χημικού είδους  $k$  στην φάση  $\alpha$  θα πρέπει να είναι ίσο με το ηλεκτροχημικό δυναμικό του χημικού είδους  $k$  στην φάση  $\beta$ , δηλαδή,

$$\bar{\mu}_k(\alpha) = \bar{\mu}_k(\beta) \quad (5.1)$$

ή, αναλυτικότερα,

$$\mu_k(\alpha) + z_k F \phi(\alpha) = \mu_k(\beta) + z_k F \phi(\beta) \quad (5.2)$$

όπου  $\mu_k$  το χημικό δυναμικό του είδους  $k$  στην αντίστοιχη φάση και  $z_k F$  το φορτίων του είδους  $k$  ανά γραμμομόριο. Από την Εξ. (5.2) προκύπτει ότι στην ισορροπία εμφανίζεται διαφορά δυναμικού στα άκρα της διεπιφάνειας,  $\Delta\phi$ ,

$$\Delta\phi = \phi(\alpha) - \phi(\beta) = \frac{\mu_k(\beta) - \mu_k(\alpha)}{z_k F} \quad (5.3)$$

Η διαφορά δυναμικού  $\Delta\phi$  ονομάζεται *διαφορά δυναμικού Galvani* της διεπιφάνειας.

Προκειμένου να προσδιορισθεί το δυναμικό Galvani, έστω η περίπτωση όπου ένα αδρανές ηλεκτρόδιο βρίσκεται εμβαπτισμένο σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα που περιέχει τα χημικά είδη Ox και Red (το υλικό του μεταλλικού ηλεκτροδίου δεν συμμετέχει σε οξειδοαναγωγική αντίδραση). Έστω ότι η οξειδοαναγωγή των Ox και Red πραγματοποιείται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και βρίσκεται σε ισορροπία,



όπου, προφανώς,  $n = z_{\text{Ox}} - z_{\text{Red}}$ . Το κοινό είδος στο οποίο είναι περατή η διεπιφάνεια είναι τα ηλεκτρόνια  $e$  που ανταλλάσσονται, συνεπώς στην ισορροπία  $\bar{\mu}_e(s) = \bar{\mu}_e(m)$ . Αν συμβολιστεί με  $m$  η φάση του μεταλλικού ηλεκτροδίου και  $s$

η φάση του διαλύματος τότε, το ηλεκτροχημικό δυναμικό των ηλεκτρονίων στη φάση m θα είναι,

$$\bar{\mu}_e(m) = \mu_e(m) - F\phi(m) \approx \mu_e^0(m) - F\phi(m) \quad (5.5)$$

Στην παραπάνω σχέση έχει θεωρηθεί ότι το χημικό δυναμικό των ηλεκτρονίων στη μεταλλική φάση είναι σταθερό δεδομένου ότι ο αριθμός των ηλεκτρονίων είναι πρακτικά σταθερός (το φορτίο στη φάση αυτή προκύπτει ως αποτέλεσμα περισσεύσεως ηλεκτρονίων που είναι πάρα πολύ μικρότερη από το συνολικό πλήθος ηλεκτρονίων στη φάση).

Στο διάλυμα (φάση s) η οξειδοαναγωγική αντίδραση βρίσκεται σε ισορροπία, συνεπώς,

$$\bar{\mu}_{Ox}(s) + n\bar{\mu}_e(s) = \bar{\mu}_{Red}(s) \quad (5.6)$$

ή, αναλυτικότερα,

$$\bar{\mu}_{Ox}^0(s) + RT \ln a_{Ox} + z_{Ox}F\phi(s) + n\bar{\mu}_e(s) = \bar{\mu}_{Red}^0(s) + RT \ln a_{Red} + z_{Red}F\phi(s) \quad (5.7)$$

όπου  $a_{Ox}$  και  $a_{Red}$  οι ενεργότητες των Ox και Red, αντίστοιχα. Συνεπώς, για το ηλεκτροχημικό δυναμικό των ηλεκτρονίων στη φάση s ισχύει,

$$\bar{\mu}_e(s) = \frac{\mu_{Red}^0(s) - \mu_{Ox}^0(s)}{n} + \frac{RT}{n} \ln \frac{a_{Red}}{a_{Ox}} + F\phi(s) \quad (5.8)$$

Συνδυάζοντας τις Εξ. (5.5) και (5.8) προκύπτει ότι το δυναμικό Galvani της διεπιφάνειας μετάλλου / διάλυματος θα είναι,

$$\Delta\phi = \phi(m) - \phi(s) = \frac{\mu_{Ox}^0(s) - \mu_{Red}^0(s) + n\mu_e^0(m)}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (5.9)$$

Στην περίπτωση που το ηλεκτρολυτικό διάλυμα είναι πολύ αραιό, τότε οι ενεργότητες μπορούν να αντικατασταθούν με τις συγκεντρώσεις των ειδών Ox και Red.

Ας θεωρηθεί η περίπτωση που το μεταλλικό ηλεκτρόδιο M συμμετέχει την οξειδοαναγωγική αντίδραση και ειδικότερα έστω ότι η παρακάτω αντίδραση βρίσκεται σε ισορροπία,



όπου  $M^{z+}$  τα ιόντα του μετάλλου στο διάλυμα. Προφανώς, στην περίπτωση αυτή  $n = z_+$ . Η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα στην μεταλλική φάση m, συνεπώς το κοινό είδος μεταξύ της φάσης m και s είναι τα ιόντα του μετάλλου  $M^{z+}$ . Συνεπώς, στην ισορροπία  $\bar{\mu}_{M^{z+}}(s) = \bar{\mu}_{M^{z+}}(m)$ . Στο διάλυμα (φάση s), το ηλεκτροχημικό δυναμικό των ιόντων είναι,

$$\bar{\mu}_{M^{z+}}(s) = \mu_{M^{z+}}^0(s) + RT \ln a_{M^{z+}} + z_+F\phi(s) \quad (5.11)$$

Λόγω της ισορροπίας στην μεταλλική φάση m,

$$\bar{\mu}_{M^{z+}}(m) + n\bar{\mu}_e(m) = \bar{\mu}_M(m) \quad (5.12)$$

ή, αναλυτικότερα,

$$\bar{\mu}_{M^{z+}}(m) = \mu_M^0(m) - n\mu_e^0(m) + nF\phi(m) \quad (5.13)$$

Συνδιάζοντας τις Εξ. (5.11) και (5.13), προκύπτει ότι το δυναμικό Galvani της διεπιφάνειας θα είναι,

$$\Delta\phi = \phi(m) - \phi(s) = \frac{\mu_{M^{z+}}^0(s) - \mu_M^0(m) + n\mu_e^0(m)}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{z+}} \quad (5.14)$$

Η ενεργότητα των ιόντων του μετάλλου μπορεί να αντικατασταθεί με την συγκέντρωση των ιόντων στην περίπτωση πολύ αραιών διαλυμάτων.

## 5.2 Το δυναμικό του ηλεκτροδίου

### 5.2.1 Προσδιορισμός του δυναμικού του ηλεκτροδίου

. Το δυναμικό Galvani ενός ηλεκτροδίου  $M_1$  δεν μπορεί να μετρηθεί. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι προκειμένου να προσδιορισθεί η διαφορά δυναμικού  $\Delta\phi = \phi(m_1) - \phi(s)$  θα πρέπει να εμβαπτισθεί στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα ένα δεύτερο ηλεκτρόδιο  $M_2$ . Συνεπώς, η διαφορά δυναμικού  $E_{eq}$  που θα μετρούσε ένα ποτενσιόμετρο μεταξύ του ηλεκτροδίου  $M_1$  και του ηλεκτροδίου  $M_2$  θα αποτελούνταν από (τουλάχιστον) δύο όρους,

$$E_{eq} = [\phi(m_1) - \phi(s)] + [\phi(s) - \phi(m_2)] = \Delta\phi_1 - \Delta\phi_2 = \phi(m_1) - \phi(m_2) \quad (5.15)$$

όπου  $\Delta\phi_1$  και  $\Delta\phi_2$  το δυναμικό Galvani της κάθε διεπιφάνειας.

Είναι φανερό, πως για να προσδιορισθεί το δυναμικό του ηλεκτροδίου θα πρέπει να ορισθεί μία σύμβαση, δηλαδή να θεωρηθεί ότι κάποιο ηλεκτρόδιο έχει δυναμικό μηδέν. Ως τέτοιο ηλεκτρόδιο, δηλαδή ηλεκτρόδιο αναφοράς έχει ορισθεί ένα ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου, Pt εμβαπτισμένο σε διάλυμα υδρογονοκατιόντων,  $H^+$ . Η δράση που βρίσκεται σε ισορροπία σε ένα τέτοιο ηλεκτρόδιο είναι η εξής,

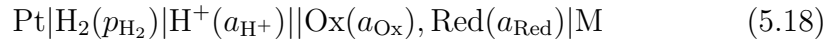


όπου  $H_2$  είναι το αέριο υδρογόνο. Το δυναμικό Galvani του ηλεκτροδίου αυτού είναι,

$$\Delta\phi = \frac{2\mu_{H^+}^0(s) - \mu_{H_2}^0(s) + 2\mu_e^0(Pt)}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{p_{H_2}} \quad (5.17)$$

όπου  $p_{\text{H}_2}$  η μερική πίεση του αερίου υδρογόνου. Το ηλεκτρόδιο αυτό ονομάζεται *ηλεκτρόδιο υδρογόνου*.

Έστω ότι μετράται η διαφορά δυναμικού μεταξύ ενός ηλεκτροδίου στο οποίο πραγματοποιείται η αντίδραση που περιγράφεται με την Εξ. (5.4) και ενός ηλεκτροδίου υδρογόνου. Έστω ότι η μέτρηση γίνεται συνδέοντας τον θετικό πόλο του ποτενσιομέτρου με το ηλεκτρόδιο του δυναμικού που επιθυμούμε να προσδιορίσουμε και τον αρνητικό πόλο του ποτενσιομέτρου με το ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Δηλαδή, συνδέουμε θεωρώντας το ηλεκτρόδιο υδρογόνου ως *άνοδο* (το αρνητικό ηλεκτρόδιο) και το μέταλλο M ως την *κάθοδο* (το θετικό ηλεκτρόδιο). Κατά σύμβαση, μία τέτοια διάταξη συμβολίζεται ως εξής,



όπου το αριστερό ημιστοιχείο παριστά την *άνοδο* και το δεξί την *κάθοδο*, ενώ απλές κάθετες γραμμές παριστούν διεπιφάνειες και διπλές κάθετες γραμμές παριστούν ηλεκτρολυτικούς συνδέσμους.

Έστω, επίσης, ότι τα καλώδια του ποτενσιομέτρου είναι κατασκευασμένα από μέταλλο X (π.χ. χαλκό). Η μετρούμενη διαφορά δυναμικού θα είναι,

$$E_{\text{eq}} = [\phi(x) - \phi(m)] + [\phi(m) - \phi(s)] + [\phi(s) - \phi(\text{Pt})] + [\phi(\text{Pt}) - \phi(x)] \quad (5.19)$$

όπου η πρώτη διαφορά δυναμικού παριστάνει το δυναμικό Galvani στη διεπιφάνεια του μετάλλου X (φάση x) και του μετάλλου M του ηλεκτροδίου (φάση m),

$$\phi(x) - \phi(m) = \frac{\mu_e^0(x) - \mu_e^0(m)}{F} \quad (5.20)$$

Η δεύτερη διαφορά παριστάνει το δυναμικό Galvani στο ηλεκτρόδιο του οποίου το δυναμικό θέλουμε να προσδιορίσουμε,

$$\phi(m) - \phi(s) = \frac{\mu_{\text{Ox}}^0(s) - \mu_{\text{Red}}^0(s) + n\mu_e(m)}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (5.21)$$

Η τρίτη διαφορά είναι το δυναμικό Galvani στο ηλεκτρόδιο υδρογόνου,

$$\phi(\text{Pt}) - \phi(s) = \frac{\mu_{\text{H}^+}^0(s) - \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}^0(s) + \mu_e^0(\text{Pt})}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad (5.22)$$

Τέλος, η τέταρτη διαφορά είναι το δυναμικό Galvani στη διεπιφάνεια λευκοχρύσου και μετάλλου X.

$$\phi(\text{Pt}) - \phi(x) = \frac{\mu_e^0(\text{Pt}) - \mu_e^0(x)}{F} \quad (5.23)$$

Συνδιάζοντας τις παραπάνω σχέσεις παρατηρούμε ότι η μετρούμενη διαφορά δυναμικού είναι,

$$E_{\text{eq}} = \frac{\mu_{\text{Ox}}^0 - \mu_{\text{Red}}^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} - \left( \frac{\mu_{\text{H}^+}^0 - \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}^0}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} \right) \quad (5.24)$$

Η Εξ. (5.24) μπορεί να συμβολιστεί και ως εξής,

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Ox/Red}} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2} \quad (5.25)$$

ή, λαμβάνοντας υπόψη το συμβολισμό του συστήματος σύμφωνα με την Εξ. (5.18),

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{δεξιό}} - E_{\text{αριστερό}} \quad (5.26)$$

Στο σημείο αυτό μπορούμε να επισημάνουμε ότι

- Η μετρούμενη διαφορά δυναμικού δεν εξαρτάται από το υλικό των καλωδίων του ποτενσιομέτρου.
- Η μετρούμενη διαφορά δυναμικού δεν εξαρτάται από το υλικό των ηλεκτροδίων, εφόσον αυτά δεν συμμετέχουν σε καμία ηλεκτροχημική αντίδραση.

Προκειμένου να θεωρήσουμε το ηλεκτρόδιο υδρογόνου ως ηλεκτρόδιο αναφοράς εισάγουμε την σύμβαση,

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = \frac{\mu_{\text{H}^+}^0 - \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}^0}{F} = 0 \quad (5.27)$$

Έστω ότι ο ηλεκτρόδιο υδρογόνου βρίσκεται σε πρότυπες συνθήκες, δηλαδή  $a_{\text{H}^+} = 1$  και  $p_{\text{H}_2} = 1$ . Τότε, το μετρούμενο δυναμικό, σύμφωνα με την Εξ. (5.24) θα είναι,

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (5.28)$$

όπου,  $E_{\text{Ox/Red}}^0 = \frac{\mu_{\text{Ox}}^0 - \mu_{\text{Red}}^0}{nF}$ . Το δυναμικό  $E_{\text{Ox/Red}}$  ονομάζεται *δυναμικό του ηλεκτροδίου Ox/Red* ή *δυναμικό του ημιστοιχείου Ox/Red*. Η Εξ. (5.28) είναι γνωστή και ως *εξίσωση Nernst*.

Έστω ότι μετράται το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου που περιγράφεται από την Εξ. (5.10), ως προς το ηλεκτρόδιο του υδρογόνου συνδέοντας πάντα το θετικό πόλο του ποτενσιομέτρου με το μέταλλο M και τον αρνητικό με το Pt. Τότε, η μόνη διαφορά δυναμικού που αλλάζει σε σχέση με την προηγούμενη περίπτωση

είναι η  $[\phi(m) - \phi(s)]$  και δίνεται από την Εξ. (5.14). Συνεπώς, το δυναμικό του ηλεκτροδίου θα είναι,

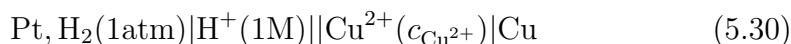
$$E_{M^{z+}/M} = E_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{z+}} \quad (5.29)$$

όπου  $E_{M^{z+}/M}^0 = \frac{\mu_{M^{z+}}^0 - \mu_M^0}{nF}$ . Το δυναμικό  $E_{M^{z+}/M}$  ονομάζεται δυναμικό του ηλεκτροδίου  $M^{z+}/M$  ή δυναμικό του ημιστοιχείου  $M^{z+}/M$ . Η εξίσωση αυτή είναι μία μορφή της εξίσωσης Nernst. Από τη μελέτη αυτής της περίπτωσης σημειώνουμε ότι,

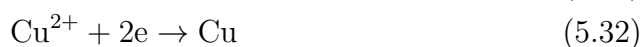
- Η μετρούμενη διαφορά δυναμικού δεν εξαρτάται από το υλικό των καλωδίων του ποτενσιομέτρου.
- Η μετρούμενη διαφορά δυναμικού εξαρτάται από το υλικό του ηλεκτροδίου, εφόσον αυτό συμμετέχει σε κάποια ηλεκτροχημική αντίδραση.

Τιμές των πρότυπων δυναμικών ημιστοιχείων παρουσιάζονται στο Παράρτημα του κεφαλαίου αυτού. Σύμφωνα με τα όσα αναφέρθηκαν προηγουμένως, η κατάταξη των (ημι)αντιδράσεων στον πίνακα των πρότυπων δυναμικών επιτρέπει την ποιοτική αξιολόγηση της οξειδωτικής και αναγωγικής δράσεις των διαφόρων ενώσεων ή στοιχείων. Αναγωγικές ενώσεις Red που αντιστοιχούν σε ημιστοιχεία με θετικό δυναμικό οξειδώνονται δυσκολότερα από το υδρογόνο και αντίστοιχα οι οξειδωτικές ενώσεις Ox ενώσεις που αντιστοιχούν σε ημιστοιχεία με θετικό δυναμικό ανάγονται ευκολότερα από τα κατιόντα υδρογόνου. Αντίθετα, αναγωγικές ενώσεις Red που αντιστοιχούν σε ημιστοιχεία με αρνητικό δυναμικό οξειδώνονται ευκολότερα από το υδρογόνο και αντίστοιχα οι οξειδωτικές ενώσεις Ox που αντιστοιχούν σε ημιστοιχεία με αρνητικό δυναμικό ανάγονται δυσκολότερα από τα κατιόντα υδρογόνου. Ειδικότερα για τα μέταλλα M (που είναι αναγωγικά), όσο θετικότερο το δυναμικό της αντίστοιχης ημιαντίδρασης τόσο πιο ευγενή είναι (τόσο πιο δύσκολα οξειδώνονται προς  $M^{z+}$ ).

Ας συμβολίσουμε το σύστημα ως εξής για την περίπτωση ενός ηλεκτροδίου χαλκού εμβαπτισμένου σε ένα διάλυμα θειικού χαλκού,



Ουσιαστικά, η γραφή αυτή συμβολίζει τις παρακάτω δράσεις (διαβάζοντας τον συμβολισμό από αριστερά προς τα δεξιά),



Η μέτρηση της διαφοράς δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων θα επιτρέψει τον προσδιορισμό του δυναμικού του ημιστοιχείου που αποτελείται από χαλκό βυθισμένο σε ένα διάλυμα θειικού χαλκού, συνδέοντας τον θετικό πόλο του ποτενσιομέτρου στο ηλεκτρόδιο του χαλκού και τον αρνητικό στο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (στον λευκόχρυσο). Η ένδειξη του ποτενσιομέτρου θα ισούται με το δυναμικό του ηλεκτροδίου του χαλκού γιατί,

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} \quad (5.33)$$

Στην περίπτωση που η ενεργότητα των ιόντων χαλκού είναι μονάδα τότε το δυναμικό που προκύπτει είναι ίσο με 0.337 V, και ταυτίζεται με το πρότυπο δυναμικό,  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$ , δηλαδή το ηλεκτρόδιο χαλκού είναι θετικό (δρα ως κάθοδος και ηλεκτρικό ρεύμα ρέει από δεξιά προς αριστερά). Εφόσον, σύμφωνα με τη σύμβαση, το δυναμικό του ηλεκτροδίου αφορά την αναγωγή, η εξάρτηση του δυναμικού από τη συγκέντρωση θα είναι,

$$E_{\text{eq}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (5.34)$$

ή, ειδικότερα για την περίπτωση που μελετάται,

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Cu}^{2+}] \quad (5.35)$$

δεδομένου ότι η ενεργότητα του στερεού χαλκού, είναι μονάδα.

### 5.2.2 Ιδιότητες του ηλεκτροδίου αναφοράς

Έστω ένα ηλεκτροχημικό σύστημα που αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια εμβαπτισμένα σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Σε κάθε ηλεκτρόδιο σε επαφή με το διάλυμα αντιστοιχεί μία διεπιφάνεια στην οποία εμφανίζεται μία διαφορά δυναμικού. Αν συνδεθεί ο θετικός πόλος του ποτενσιομέτρου στο ηλεκτρόδιο (1) και ο αρνητικός στο ηλεκτρόδιο (2), τότε η μετρούμενη διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων θα είναι,

$$E_{\text{eq}} = E_1 - E_2 \quad (5.36)$$

όπου ο πρώτος όρος στο δεξί σκέλος παριστάνει το δυναμικό του ηλεκτροδίου (1) και ο δεύτερος το δυναμικό του ηλεκτροδίου (2). Προκειμένου να ταυτίζεται η μετρούμενη ποσότητα  $E_{\text{eq}}$  με το δυναμικό  $E_1$  θα πρέπει το δυναμικό του  $E_2$  να θεωρηθεί ίσο με το μηδέν.

Έστω τώρα ότι μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων εφαρμόζεται μία διαφορά δυναμικού που μεταβάλλει την  $E_{\text{eq}}$  κατά  $\delta E$ . Η εφαρμοζόμενη διαφορά δυναμικού θα καταταξιωθεί μεταξύ των πτώσεων τάσεων στις δύο διεπιφάνειες, οπότε,

$$E_{\text{eq}} + \delta E = E_1 + \delta E_1 - E_2 + \delta E_2 \quad (5.37)$$

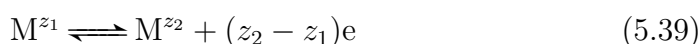
Από τις παραπάνω σχέσεις διαπιστώνουμε τα εξής:

- Η διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο ηλεκτροδίων μπορεί να μετρηθεί.
- Το δυναμικό του ενός ηλεκτροδίου,  $E_1$ , μπορεί να προσδιορισθεί μόνο αν είναι γνωστό το δυναμικό του άλλου ηλεκτροδίου,  $E_2$ .
- Υπό την εφαρμογή ενός δυναμικού  $\delta E$ , για να μετρηθεί το δυναμικό του ενός ηλεκτροδίου,  $E_1 + \delta E_1$ , θα πρέπει να είναι γνωστό το δυναμικό του άλλου ηλεκτροδίου  $E_2$ , και η μεταβολή του δυναμικού του να είναι μηδέν,  $\delta E_2 = 0$ . Θα πρέπει, δηλαδή, το ηλεκτρόδιο με το γνωστό δυναμικό να είναι ιδανικά μη-πολούμενο.

Συνεπώς, για να θεωρηθεί το ηλεκτρόδιο (2) ως ηλεκτρόδιο αναφοράς θα πρέπει όχι μόνο να συμφωνηθεί ότι το πρότυπο δυναμικό του είναι μηδέν αλλά το ηλεκτρόδιο αυτό να είναι και ιδανικά μη-πολούμενο.

### 5.2.3 Ο κανόνας του Luther

Το δυναμικό οξειδοαναγωγικών ημιαντιδράσεων μπορεί αν συσχετισθεί και στην συνέχεια να υπολογιστεί μέσω άλλων ημιαντιδράσεων των οποίων το δυναμικό είναι γνωστό. Για παράδειγμα, ας υποθεθεί ότι το μέταλλο M μπορεί να υπάρχει στο διάλυμα σε δύο μορφές, αυτήν με τον υψηλότερο αριθμό οξείδωσης,  $M^{z_1}$ , και αυτή το τον χαμηλότερο αριθμό οξείδωσης,  $M^{z_2}$ . Ας θεωρηθεί ότι τα ιόντα  $M^{z_2}$  προκύπτουν από την οξείδωση του M σε δύο στάδια,



με πρότυπο δυναμικό  $E_{M^{z_1}/M}^0$  και  $E_{M^{z_2}/M^{z_1}}^0$ , αντίστοιχα. Αν οξείδωση του M σε  $M^{z_2}$  προκύπτει ως άθροισμα των παραπάνω αντιδράσεων,



με πρότυπο δυναμικό  $E_{M^{z_2}/M}^0$ . Σε αναλογία με το νόμο του Hess, το πρότυπο δυναμικό της συνολικής αντίδρασης θα είναι,

$$z_2 E_{M^{z_2}/M}^0 = z_1 E_{M^{z_1}/M}^0 + (z_2 - z_1) E_{M^{z_2}/M^{z_1}}^0 \quad (5.41)$$

Η Εξ. (5.41) αποτελεί έκφραση του κανόνα του Luther και επιτρέπει τον προσδιορισμό του πρότυπου δυναμικού της μίας δράσης αν είναι γνωστά τα πρότυπα δυναμικά των άλλων δύο. Ο νόμος του Luther επιτρέπει τον υπολογισμό πρότυπων δυναμικών σε περιπτώσεις όπου ο άμεσος προσδιορισμός είναι δύσκολος ή

αδύνατος. Για παράδειγμα, ο δυναμικό το ηλεκτροδίου  $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}$  δεν μπορεί να προσδιοριστεί λόγω της αστάθειας των ιόντων τρισθενούς σιδήρου σε αυτό το σύστημα. Εφόσον, όμως είναι γνωστά τα δυναμικά των δράσεων  $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0$ , και  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$ , τότε το δυναμικό της δράσης  $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}$  θα είναι,

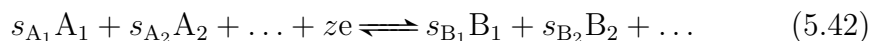
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 = \frac{2}{3}E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{1}{3}E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$$

δηλαδή,  $-\frac{2}{3}0.44 + \frac{1}{3}0.77 = -0.036 \approx -0.04 \text{ V}$ .

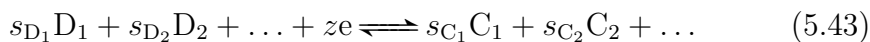
### 5.3 Το δυναμικό ηλεκτροχημικών κελιών

#### 5.3.1 Προσδιορισμός του δυναμικού γαλβανικών κελιών

Έχοντας υπόψη τα παραπάνω, ας θεωρήσουμε ότι σε ένα ηλεκτροχημικό κελί λαμβάνει χώρα μία οξειδοαναγωγική αντίδραση (που βρίσκεται σε ισορροπία), στο ηλεκτρόδιο (1),



ενώ στο ηλεκτρόδιο (2) βρίσκεται σε ισορροπία συμβαίνει η παρακάτω αντίδραση,



Προφανώς, η συνολική αντίδραση που βρίσκεται σε ισορροπία στο ηλεκτροχημικό σύστημα θα είναι,

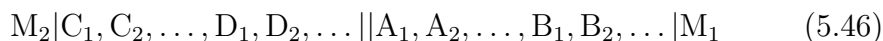


κατά την διάρκεια της οποίας λαμβάνει χώρα ανταλλαγή  $z$  γραμμομορίων ηλεκτρονίων, δηλαδή ανταλλαγή φορτίου ίσο με  $ze_0N_A = zF$ , όπου  $e_0$  το στοιχειώδες φορτίο,  $N_A$  ο αριθμός του Avogadro και  $F$  η σταθερά του Faraday.

Στο Κεφάλαιο 1 δείξαμε ότι, υπό συνθήκες σταθερής πίεσης και θερμοκρασίας, η μεταβολή της ενέργειας Gibbs θα είναι ίση με το ηλεκτρικό έργο, δηλαδή,

$$\Delta G = -zFE_{\text{eq}} \quad (5.45)$$

όπου  $E_{\text{eq}}$  η διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου (1) και (2), η οποία μπορεί να μετρηθεί εύκολα με τη χρήση ενός ποτενσιομέτρου. Αν η μέτρηση έγινε συνδέοντας τον θετικό πόλο του ποτενσιομέτρου με το ηλεκτρόδιο (1) και τον αρνητικό πόλο του ποτενσιομέτρου με το ηλεκτρόδιο (2), τότε το ηλεκτροχημικό κελί μπορεί να συμβολιστεί ως εξής,



και το δυναμικό του κελιού θα είναι,

$$E_{\text{eq}} = E_1 - E_2 = E_{\text{δεξιά}} - E_{\text{αριστερό}} \quad (5.47)$$

ή, χρησιμοποιώντας την εξίσωση Nernst,

$$E_{\text{eq}} = E_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A_1}^{s_{A_1}} a_{A_2}^{s_{A_2}} \dots}{a_{B_1}^{s_{B_1}} a_{B_2}^{s_{B_2}} \dots} - \left( E_2^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{D_1}^{s_{D_1}} a_{D_2}^{s_{D_2}} \dots}{a_{C_1}^{s_{C_1}} a_{C_2}^{s_{C_2}} \dots} \right) \quad (5.48)$$

όπου,

$$E_1^0 = \frac{s_{A_1} \mu_{A_1}^0 + s_{A_2} \mu_{A_2}^0 + \dots - s_{B_1} \mu_{B_1}^0 - s_{B_2} \mu_{B_2}^0 - \dots}{nF} \quad (5.49)$$

$$E_2^0 = \frac{s_{D_1} \mu_{D_1}^0 + s_{D_2} \mu_{D_2}^0 + \dots - s_{C_1} \mu_{C_1}^0 - s_{C_2} \mu_{C_2}^0 - \dots}{nF} \quad (5.50)$$

Συνεπώς, το δυναμικό του ηλεκτροχημικού κελιού στην ισορροπία θα είναι,

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{cell}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A_1}^{s_{A_1}} \dots a_{C_1}^{s_{C_1}} \dots}{a_{B_1}^{s_{B_1}} \dots a_{D_1}^{s_{D_1}} \dots} \quad (5.51)$$

όπου,

$$E_{\text{cell}}^0 = \frac{s_{A_1} \mu_{A_1}^0 + \dots + s_{C_1} \mu_{C_1}^0 + \dots - s_{B_1} \mu_{B_1}^0 - \dots - s_{D_1} \mu_{D_1}^0 - \dots}{nF} \quad (5.52)$$

το πρότυπο δυναμικό ισορροπίας της αντίδρασης.

Λαμβάνοντας υπόψη την Εξ. (5.45), παρατηρούμε τα εξής:

- Εφόσον το δυναμικό του κελιού είναι θετικό,  $E_{\text{eq}} > 0$ , η μεταβολή της ενέργειας Gibbs της αντίδρασης Εξ. (5.44) θα είναι αρνητική,  $\Delta G < 0$ .
- Εφόσον η ενέργεια Gibbs της αντίδρασης Εξ. (5.44) είναι αρνητική,  $\Delta G < 0$ , τότε το ηλεκτρόδιο (1) θα δρα αυθόρμητως ως *κάθοδος* (είναι το θετικό ηλεκτρόδιο) και το ηλεκτρόδιο (2) θα δρα αυθόρμητως ως *άνοδος* (είναι το αρνητικό ηλεκτρόδιο).
- Εφόσον το ηλεκτρόδιο (1) είναι η *κάθοδος*, τότε σε αυτό λαμβάνουν χώρα *αναγωγές*, δηλαδή η αντίδραση που θα συμβαίνει αυθόρμητα θα είναι η Εξ. (5.42) με φορά από αριστερά προς τα δεξιά.
- Εφόσον το ηλεκτρόδιο (2) είναι η *άνοδος*, τότε σε αυτό λαμβάνουν χώρα *οξειδώσεις*, δηλαδή η αντίδραση που θα συμβαίνει αυθόρμητα θα είναι η Εξ. (5.43) με φορά από δεξιά προς τα αριστερά.

- Η συνολική αντίδραση, Εξ. (5.44) είναι αυθόρμητη από τα αριστερά προς τα δεξιά, δηλαδή τα χημικά είδη  $A_k$  ανάγονται προς  $B_k$  ενώ τα χημικά είδη  $C_k$  οξειδώνονται προς  $D_k$ .
- Η  $\Delta G$  που προσδιορίζεται από τη μέτρηση του δυναμικού του κελιού είναι η μεταβολή της ενέργειας Gibbs της αντίδρασης Εξ. (5.44) που θα λάμβανε χώρα και εκτός κελιού (π.χ. κατά την ανάμειξη των  $A_k$  και  $C_k$  σε ένα ομογενές διάλυμα).
- Το ηλεκτροχημικό κελί στο οποίο πραγματοποιείται η αντίδραση της Εξ. (5.44) μετατρέπει αυθόρμητα την χημική ενέργεια σε ηλεκτρική ενέργεια (αποτελεί πηγή ηλεκτρικού ρεύματος) κατά την αναγωγή των  $A_k$  και την οξείδωση των  $C_k$ .

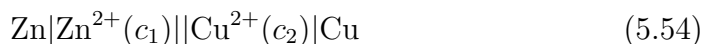
Τα αντίστροφα συμπεράσματα προκύπτουν αν  $E_{eq} < 0$ . Αναλυτικότερα,

- Εφόσον το δυναμικό του κελιού είναι αρνητικό,  $E_{eq} < 0$ , η μεταβολή της ενέργειας Gibbs της αντίδρασης Εξ. (5.44) θα είναι θετική,  $\Delta G > 0$ .
- Εφόσον η ενέργεια Gibbs της αντίδρασης Εξ. (5.44) είναι θετική,  $\Delta G > 0$ , τότε το ηλεκτρόδιο (2) θα δρα αυθορμήτως ως *κάθοδος* (είναι το θετικό ηλεκτρόδιο) και το ηλεκτρόδιο (1) θα δρα αυθορμήτως ως *άνοδος* (είναι το αρνητικό ηλεκτρόδιο).
- Εφόσον το ηλεκτρόδιο (2) είναι η *κάθοδος*, τότε σε αυτό λαμβάνουν χώρα *αναγωγές*, δηλαδή η αντίδραση που θα συμβαίνει αυθόρμητα θα είναι η Εξ. (5.42) με φορά από δεξιά προς τα αριστερά.
- Εφόσον το ηλεκτρόδιο (1) είναι η *άνοδος*, τότε σε αυτό λαμβάνουν χώρα *οξειδώσεις*, δηλαδή η αντίδραση που θα συμβαίνει αυθόρμητα θα είναι η Εξ. (5.43) με φορά από αριστερά προς τα δεξιά.
- Η συνολική αντίδραση, Εξ. (5.44) είναι αυθόρμητη από τα δεξιά προς τα αριστερά, δηλαδή τα χημικά είδη  $B_k$  οξειδώνονται προς  $A_k$  ενώ τα χημικά είδη  $D_k$  ανάγονται προς  $C_k$ .
- Η  $-\Delta G$  που προσδιορίζεται από τη μέτρηση του δυναμικού του κελιού είναι η μεταβολή της ενέργειας Gibbs της αντίθετης αντίδρασης Εξ. (5.44) (από τα δεξιά προς τα αριστερά) που θα λάμβανε χώρα και εκτός κελιού (π.χ. κατά την ανάμειξη των  $B_k$  και  $D_k$  σε ένα ομογενές διάλυμα).
- Το ηλεκτροχημικό κελί μετατρέπει αυθόρμητα την χημική ενέργεια σε ηλεκτρική ενέργεια (αποτελεί πηγή ηλεκτρικού ρεύματος) κατά την αναγωγή των  $D_k$  και την οξείδωση των  $B_k$ .

Ως παράδειγμα, έστω το ηλεκτροχημικό σύστημα που αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο χαλκού εμβαπτισμένο σε διάλυμα θειικού χαλκού και ένα ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου εμβαπτισμένο σε διάλυμα θειικού ψευδαργύρου συνδεδεμένα με έναν ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο θα γράφεται:



όπου  $c_1$  και  $c_2$  οι συγκεντρώσεις των αντίστοιχων διαλυμάτων. Το παραπάνω σύστημα μπορεί να γραφεί και με τη μορφή,



δεδομένου ότι τα θειικά ιόντα δεν συμμετέχουν σε κάποια ηλεκτροδιακή αντίδραση. Όπως διαβάζεται το παραπάνω σύστημα (από τα αριστερά προς τα δεξιά), παριστάνει τις παρακάτω αντιδράσεις στο κάθε ένα από τα ηλεκτρόδια,



Έστω ότι μετράμε το δυναμικό του ηλεκτροχημικού αυτού συστήματος συνδέοντας το θετικό πόλο του ποτενσιόμετρου στο ηλεκτρόδιο χαλκού. Η τιμή της διαφοράς δυναμικού στα άκρα των δύο ηλεκτροδίων (εφόσον οι συγκεντρώσεις των ιόντων είναι ίσες με τη μονάδα) θα είναι  $E_{\text{eq}} = 1.0998 \text{ V}$  με θετικό πόλο το ηλεκτρόδιο του Cu και αρνητικό το ηλεκτρόδιο του Zn. Δηλαδή το ηλεκτρόδιο Cu δρα ως κάθοδος και το ηλεκτρόδιο Zn ως άνοδος. Με άλλα λόγια, ηλεκτρόνια ρέουν από τον Zn (άνοδος) προς τον Cu (κάθοδος) ή αλλιώς ηλεκτρικό ρεύμα (συμβατική φορά) ρέει από τον Cu προς τον Zn. Στην περίπτωση, λοιπόν, αυτή και με τις συμβάσεις που έχουμε εισάγει, η ενέργεια Gibbs του συστήματος θα είναι,

$$\Delta G = -nFE_{\text{eq}} = -2F(1.0998) < 0 \quad (5.57)$$

συνεπώς οι αντιδράσεις Εξ. (5.55) και Εξ. (5.56) θα συμβούν αυθόρμητα.

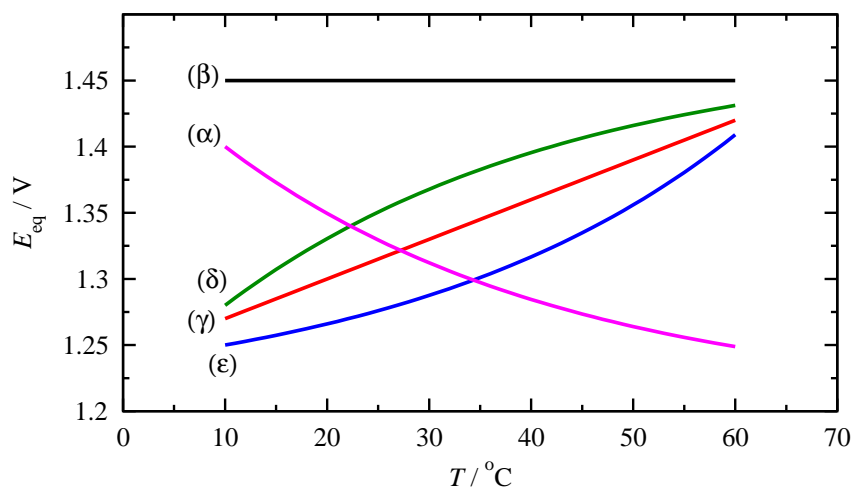
Το δυναμικό που μετρήθηκε για το παραπάνω σύστημα είναι στην ουσία το άθροισμα των δυναμικών των δύο ημιστοιχείων θεωρώντας ότι στο αριστερό γίνεται η οξειδωση και στο δεξί η αναγωγή ή αλλιώς η διαφορά του δυναμικού του δεξιού ημιστοιχείου μείον το δυναμικό του αριστερού ημιστοιχείου θεωρώντας ότι και στα δύο ηλεκτρόδια γίνονται αναγωγές, δηλαδή,

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{eq},1} - E_{\text{eq},2} = 1.0988\text{V} \quad (5.58)$$

Προφανώς, η εξάρτηση του δυναμικού του ημιστοιχείου του ψευδαργύρου από τη συγκέντρωση θα δίνεται κατά τα γνωστά,

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Zn}^{2+}] \quad (5.59)$$

αφού η ενεργότητα του στερεού ψευδαργύρου είναι ίση με τη μονάδα.



Σχήμα 5.1: Επίδραση της θερμοκρασίας  $T$  στο δυναμικό του ηλεκτροχημικού κελιού,  $E_{\text{eq}}$  για θερμοκρασιακό συντελεστή (α) αρνητικός, (β) μηδέν, (γ) - (ε) θετικός.

### 5.3.2 Δυναμικό γαλβανικού κελιού, $\Delta G$ , $K$ και $\Delta H$

Συνδιάζοντας τις Εξ. (5.45), (5.51) και (5.52), προκύπτει η γνωστή σχέση για την ενέργεια Gibbs,

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln \frac{a_{A_1}^{s_{A_1}} \cdots a_{C_1}^{s_{C_1}} \cdots}{a_{B_1}^{s_{B_1}} \cdots a_{D_1}^{s_{D_1}} \cdots} \quad (5.60)$$

όπου,

$$\Delta G^0 = -s_{A_1} \mu_{A_1}^0 - \cdots - s_{C_1} \mu_{C_1}^0 - \cdots + s_{B_1} \mu_{B_1}^0 - \cdots + s_{D_1} \mu_{D_1}^0 - \cdots \quad (5.61)$$

η πρότυπη (κανονική) ενέργεια Gibbs της αντίδρασης. Λαμβάνοντας υπόψη ότι,

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (5.62)$$

προκύπτει ότι,

$$E_{\text{cell}}^0 = \frac{RT}{zF} \ln K \quad (5.63)$$

όπου  $K$  η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης Εξ. (5.44) υπό δεδομένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Συνεπώς, η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης μπορεί να προκύψει από τον προσδιορισμό του πρότυπου δυναμικού του κελιού όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση.

Πέραν της ενέργειας Gibbs και της σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης, η μέτρηση του δυναμικού του κελιού επιτρέπει και τον προσδιορισμό της μεταβολής της ενθαλπίας  $\Delta H$  της αντίδρασης. Από την εξίσωση Gibbs - Helmholtz,

$$\Delta G = \Delta H - T \left. \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right|_{p, \text{σύσταση}} \quad (5.64)$$

και την Εξ. (5.45) προκύπτει,

$$nFE_{\text{eq}} = -\Delta H + nFT \left. \frac{\partial E_{\text{eq}}}{\partial T} \right|_{p, \text{σύσταση}} \quad (5.65)$$

Συνεπώς, αν η εξάρτηση του δυναμικού του κελιού από την θερμοκρασία είναι γνωστή τότε μπορεί να προσδιορισθεί η μεταβολή της ενθαλπίας  $\Delta H$  της αντίδρασης. Επίσης, από την Εξ. (5.65) προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα, όταν  $E_{\text{eq}} > 0$ :

- Αν ο θερμοκρασιακός συντελεστής είναι αρνητικός  $\left. \frac{\partial E_{\text{eq}}}{\partial T} \right|_{p, \text{σύσταση}} < 0$ , τότε το ηλεκτρικό έργο είναι μικρότερο από το θερμικό αποτέλεσμα  $-\Delta H$  της αντίδρασης. Η περίσσεια ενέργειας αποδίδεται στο περιβάλλον ως θερμότητα (το ηλεκτροχημικό κελί θερμαίνεται), Σχ. Σχ. 5.1(α)
- Αν ο θερμοκρασιακός συντελεστής είναι μηδέν  $\left. \frac{\partial E_{\text{eq}}}{\partial T} \right|_{p, \text{σύσταση}} = 0$ , τότε το ηλεκτρικό έργο είναι ίσο με το θερμικό αποτέλεσμα  $-\Delta H$  της αντίδρασης. Το ηλεκτροχημικό κελί δεν ανταλλάσσει θερμότητα με το περιβάλλον, Σχ. 5.1(β).
- Αν ο θερμοκρασιακός συντελεστής είναι θετικός  $\left. \frac{\partial E_{\text{eq}}}{\partial T} \right|_{p, \text{σύσταση}} > 0$ , τότε το ηλεκτρικό έργο είναι μεγαλύτερο από το θερμικό αποτέλεσμα  $-\Delta H$  της αντίδρασης. Συνεπώς, το σύστημα μετατρέπει σε ηλεκτρική ενέργεια όχι μόνο το θερμικό αποτέλεσμα της αντίδρασης αλλά μία επιπλέον ποσότητα θερμότητας  $nFT(\partial E_{\text{eq}}/\partial T) = T\Delta S$ , από το περιβάλλον. Δηλαδή, απορροφάται θερμότητα από το περιβάλλον και το το ηλεκτροχημικό κελί ψύχεται. Η περίπτωση αυτή χρίζει περαιτέρω διερεύνησης:
  - Αν η εξάρτηση του δυναμικού του κελιού από την θερμοκρασία είναι γραμμική, δηλαδή  $(\partial E_{\text{eq}}/\partial T) = \text{const.}$  ή  $(\partial E_{\text{eq}}/\partial T) = E_{\text{eq}}/T$ . Συνεπώς, από την εξίσωση Gibbs - Helmholtz προκύπτει,

$$nFE_{\text{eq}} = -\Delta H + nFE_{\text{eq}} \Rightarrow -\Delta H = 0$$

Δηλαδή, το θερμικό αποτέλεσμα της αντίδρασης είναι μηδέν και το σύστημα μετατρέπει αποκλειστικά την θερμότητα που απορροφά από το περιβάλλον σε ηλεκτρική ενέργεια, Σχ. 5.1(γ).

- Αν ο (θετικός) θερμοκρασιακός συντελεστής μειώνεται με την θερμοκρασία, δηλαδή  $(\partial E_{\text{eq}}/\partial T) < E_{\text{eq}}/T$ , τότε,

$$nFE_{\text{eq}} > nFT \left. \frac{\partial E_{\text{eq}}}{\partial T} \right|_{p, \text{σύσταση}}$$

συνεπώς, για να ικανοποιείται η εξίσωση Gibbs - Helmholtz θα ισχύει  $-\Delta H > 0$ . Το σύστημα παράγει ηλεκτρικό έργο μετατρέποντας το θερμικό αποτέλεσμα της αντίδρασης και απορροφώντας θερμότητα από το περιβάλλον, Σχ. 5.1(δ)

- Αν ο (θετικός) θερμοκρασιακός συντελεστής αυξάνεται με την θερμοκρασία, δηλαδή  $(\partial E_{\text{eq}}/\partial T) > E_{\text{eq}}/T$ , τότε,

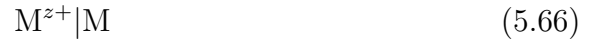
$$nFE_{\text{eq}} < nFT \left. \frac{\partial E_{\text{eq}}}{\partial T} \right|_{p, \text{σύσταση}}$$

συνεπώς, για να ικανοποιείται η εξίσωση Gibbs - Helmholtz θα ισχύει  $-\Delta H < 0$ . Το σύστημα απορροφά θερμότητα από το περιβάλλον μέρος της οποίας μετατρέπεται σε ηλεκτρικό έργο και το υπόλοιπο αυξάνει την ενθαλπία του συστήματος, Σχ. 5.1(ε). Στην περίπτωση αυτή θα πρέπει, φυσικά, ο δεύτερος όρος του δεξιού σκέλους της Εξ. (5.65) να είναι μεγαλύτερος από την απόλυτη τιμή του πρώτου όρου του δεξιού σκέλους (μικρές τιμές του  $\Delta H$ , μεγάλες τιμές του  $T$ ) ώστε  $E_{\text{eq}} > 0$ .

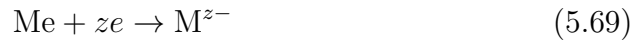
## 5.4 Είδη ηλεκτροδίων

### 5.4.1 Ηλεκτρόδια 1ου είδους

Τα ηλεκτρόδια πρώτου είδους είναι μέταλλα  $M$  ή μεταλλοειδή  $Me$  σε ισορροπία με διάλυμα των ιδίων ιόντων. Το ημιστοιχείο, δηλαδή, παρίσταται ως εξής,



Οι αναγωγικές αντιδράσεις που αντιστοιχούν τα ηλεκτρόδια πρώτου είδους είναι,



Συνεπώς, η εξάρτηση του δυναμικού των ηλεκτροδίων πρώτου είδους από τις συγκεντρώσεις είναι,

$$E_{M^{z+}/M} = E_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln[M^{z+}] \quad (5.70)$$

$$E_{Me^{z-}/Me} = E_{Me^{z-}/Me}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{[Me^{z+}]} \quad (5.71)$$

όπου, κατά τα γνωστά, οι συγκεντρώσεις των στερεών έχουν θεωρηθεί ίσες με τη μονάδα.

Ένα σύρμα χαλκού εμβαπτισμένο σε διάλυμα θειικού χαλκού αποτελεί ηλεκτρόδιο πρώτου είδους και το δυναμικό του εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωση των ιόντων χαλκού στο διάλυμα. Ανάλογα, για τα μεταλλοειδή, ένα ηλεκτρόδιο σεληνίου (μεταλλοειδές) εμβαπτισμένο σε διάλυμα άλατος του σεληνίου αποτελεί κι αυτό ηλεκτρόδιο πρώτου είδους.

#### 5.4.2 Ηλεκτρόδια 2ου είδους

Τα ηλεκτρόδια δευτέρου είδους αποτελούνται από μέταλλο καλυμμένο με δυσδιάλυτη ένωση του μετάλλου (άλας, οξείδιο ή υδροξείδιο του μετάλλου) εμβαπτισμένο σε διάλυμα που περιέχει κοινό ανιόν με την αδιάλυτη ένωση. Ένα ηλεκτρόδιο δευτέρου είδους παρίσταται ως εξής,



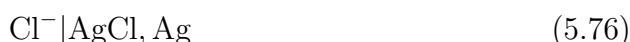
Η αναγωγή που αντιστοιχεί ένα ηλεκτρόδιο δευτέρου είδους είναι,



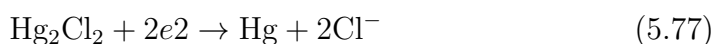
Η εξάρτηση του δυναμικού ηλεκτροδίου πρώτου είδους από τη συγκέντρωση είναι,

$$E_{A^{z-}/MA,M} = E_{A^{z-}/MA,M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{[A^{z-}]} \quad (5.74)$$

όπου, κατά τα γνωστά, οι συγκεντρώσεις των στερεών έχουν θεωρηθεί ίσες με τη μονάδα. Παραδείγματα ηλεκτροδίων δευτέρου είδους είναι το ηλεκτρόδιο καλομέλινα και το ηλεκτρόδιο αργύρου - χλωριούχου αργύρου που παρίστανται ως εξής,



και αντιστοιχούν στις παρακάτω αναγωγικές δράσεις,



#### 5.4.3 Ηλεκτρόδια αερίων

Τα ηλεκτρόδια αερίων είναι ηλεκτρόδια όπου ένας μεταλλικός αγωγός βρίσκεται σε επαφή με αέριο και διάλυμα που περιέχει τα αντίστοιχα με το αέριο ιόντα. Ένα κλασσικό παράδειγμα είναι το ηλεκτρόδιο υδρογόνου το οποίο ήδη συζητήθηκε στην Παρ. 5.2.1.

#### 5.4.4 Οξειδοαναγωγικά ηλεκτρόδια

Τα οξειδοαναγωγικά ηλεκτρόδια είναι ηλεκτρόδια στα οποία ο μεταλλικός αγώγος δεν συμμετέχει στην οξειδοαναγωγική αντίδραση αλλά δρα ως φορέας των ηλεκτρονίων. Στην απλούστερη περίπτωση, παρίστανται ως εξής,



και η αναγωγική αντίδραση είναι η Εξ. (5.4) και η εξάρτηση από τη συγκέντρωση δίνεται από την Εξ. (5.34).

Εκτός από τα απλά οξειδοαναγωγικά ηλεκτρόδια υπάρχουν τα πολλαπλά οξειδοαναγωγικά ηλεκτρόδια καθώς και τα ηλεκτρόδια αμαλγάματος και το ηλεκτρόδιο υάλου, τα οποία δεν θα αναλύσουμε παραπάνω.

#### 5.5 Δυναμικό υγρού συνδέσμου

Στην παράγραφο αυτή θα μελετήσουμε τη διαφορά δυναμικού που εμφανίζεται σε ένα σύστημα που αποτελείται από δύο ηλεκτρολυτικά διαλύματα διαφορετικής σύστασης και περιεκτικότητας, διαχωρισμένα από ένα πορώδες διάφραγμα, όπως φαίνεται σχηματικά στο Σχ. 5.2. Το πορώδες διάφραγμα επιτρέπει τη διέλευση ιόντων αποτρέποντας την ανάμειξη των διαλυμάτων. Λόγω της διαφοράς συγκέντρωσης των ιόντων μεταξύ των διαλυμάτων ( $\alpha$ ) και ( $\beta$ ), ιόντα θα κινηθούν λόγω διάχυσης από το ένα διάλυμα στο άλλο. Λόγω των διαφορετικών συντελεστών διάχυσης και των διαφορετικών συγκεντρώσεων στα άκρα του συνδέσμου θα αναπτυχθεί μία διαφορά δυναμικού που ονομάζεται *δυναμικό υγρού συνδέσμου*.

Όπως είδαμε στην Παρ. 3.7, η προσανατολισμένη κίνηση των ιόντων σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα λόγω διάχυσης και ηλεκτρομεταφοράς έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος που δίνεται από την εξίσωση Nernst-Planck, Εξ. (3.96), η οποία είναι,

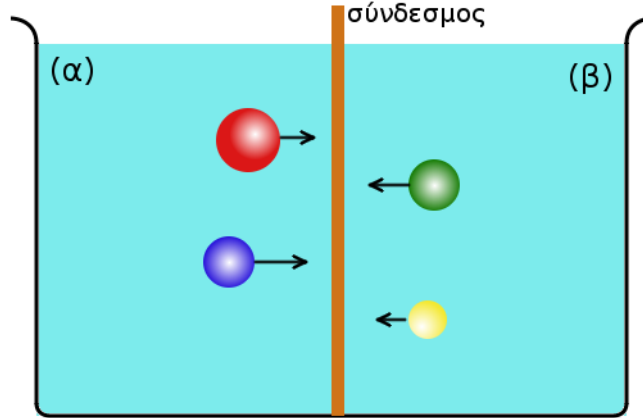
$$i = - \sum_k z_k F D_k \frac{\partial c_k}{\partial x} - \sum_k z_k^2 F^2 c_k u_k \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (5.80)$$

Λύνοντας την εξίσωση αυτή ως προς  $\partial \phi / \partial x$  προκύπτει ότι,

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = - \frac{i}{\sum_k z_k^2 F^2 c_k u_k} - \frac{\sum_k z_k F D_k \frac{dc_k}{dx}}{\sum_k F^2 c_k u_k} \quad (5.81)$$

Εφόσον το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία, τότε  $i = 0$ , συνεπώς,

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = - \frac{\sum_k z_k F D_k \frac{dc_k}{dx}}{\sum_k F^2 c_k u_k} \quad (5.82)$$



Σχήμα 5.2: Δύο ηλεκτρολυτικά διαλύματα (α) και (β) διαχωρισμένα από πορώδες διάφραγμα (σύνδεσμος)

δηλαδή, εφόσον υπάρχει βαθμίδα συγκέντρωσης των ιόντων τότε θα υπάρχει και βαθμίδα δυναμικό ακόμα και απουσία ηλεκτρικού ρεύματος. Αυτή η βαθμίδα δυναμικού ονομάζεται δυναμικό διάχυσης. Αν αντικαταστήσουμε το συντελεστή διάχυσης  $D_k$  μέσω της εξίσωσης Einstein,  $u_k = D_k/RT$ , προκύπτει ότι,<sup>1</sup>

$$d\phi = -\frac{RT}{F} \sum_k \frac{z_k^2 F^2 u_k c_k}{z_k \sum_l z_l^2 F^2 c_l u_l} d \ln c_k \quad (5.83)$$

Αλλά, γνωρίζουμε ότι ο αριθμός μεταφοράς των ιόντων  $k$  ορίζεται ως το ρεύμα το αντιστοιχεί στην κίνηση του ιόντος αυτού ως προς συνολικό ρεύμα λόγω ηλεκτρομεταφοράς,

$$t_k = \frac{z_k^2 F^2 u_k c_k}{\sum_l z_l^2 F^2 c_l u_l} \quad (5.84)$$

συνεπώς, η Εξ. (5.83) γράφεται,

$$d\phi = -\frac{RT}{F} \sum_k \frac{t_k}{z_k} d \ln c_k \quad (5.85)$$

Ολοκλήρωση της Εξ. (5.85) θα έχει ως αποτέλεσμα τον προσδιορισμό της διαφοράς δυναμικού στα άκρα του συνδέσμου,

$$\Delta\phi = -\frac{RT}{F} \sum_k \int_{\alpha}^{\beta} \frac{t_k}{z_k} d \ln c_k \quad (5.86)$$

<sup>1</sup>Κάνοντας χρήση της σχέσης:  $\frac{d \ln c_k(x)}{dx} = \frac{1}{c_k} \frac{dc_k}{dx}$

όπου τα όρια της ολοκλήρωσης αναφέρονται στη σύσταση του διαλύματος στα σημεία  $\alpha$  και  $\beta$ .

Παρά την απλότητα της σχέσης αυτής, το ολοκλήρωμα της Εξ. (5.86) δεν είναι εύκολο να προσδιορισθεί επειδή ο αριθμός μεταφοράς είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης των ιόντων, δηλαδή δεν είναι μία σταθερά. Όπως είδαμε, όμως, στην Παρ. 3.4, υπάρχει μία περίπτωση που ο αριθμός μεταφοράς είναι ανεξάρτητος από τη συγκέντρωση. Η περίπτωση αυτή είναι ο ηλεκτρολύτης τύπου  $z : z$ , και τότε η Εξ. (5.86) γίνεται,

$$\Delta\phi = -\frac{RT}{F} \sum_{k=1}^2 \frac{t_k}{z_k} (\ln c_k(\beta) - \ln c_k(\alpha)) = -\frac{RT}{F} \sum_{k=1}^2 \frac{t_k}{z_k} \ln \frac{c_k(\beta)}{c_k(\alpha)} \quad (5.87)$$

ή, αλλιώς,

$$\Delta\phi = -\frac{RT}{F} \left( \frac{t_1}{z} \ln \frac{c_1(\beta)}{c_1(\alpha)} - \frac{t_2}{z} \ln \frac{c_2(\beta)}{c_2(\alpha)} \right) \quad (5.88)$$

όπου  $c_k(\alpha)$  και  $c_k(\beta)$  οι συγκεντρώσεις του ιόντος τύπου  $k$  στην  $\alpha$  και  $\beta$  φάση, αντίστοιχα. Αν, επιπλέον, θεωρηθεί ότι οι συγκεντρώσεις των κατιόντων και ανιόντων σε κάθε φάση είναι ίδιες, τότε,

$$\Delta\phi = -\frac{RT}{F} (t_1 - t_2) \ln \frac{c(\beta)}{c(\alpha)} \quad (5.89)$$

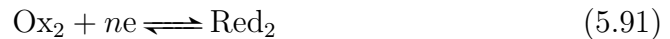
όπου  $c(\alpha)$  και  $c(\beta)$  η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη στις αντίστοιχες φάσεις.

## 5.6 Σχέσεις ρεύματος - δυναμικού σε ηλεκτροχημικά συστήματα: ιδανικά μη πολούμενα ηλεκτρόδια

Ας θεωρήσουμε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα στην ισορροπία που αποτελείται από δύο ιδανικά μη πολούμενα ηλεκτρόδια (βλ. Κεφ. 4.3). Έστω ότι η δράση που πραγματοποιείται στο ένα ηλεκτρόδιο (ηλεκτρόδιο  $M_1$ ) είναι,

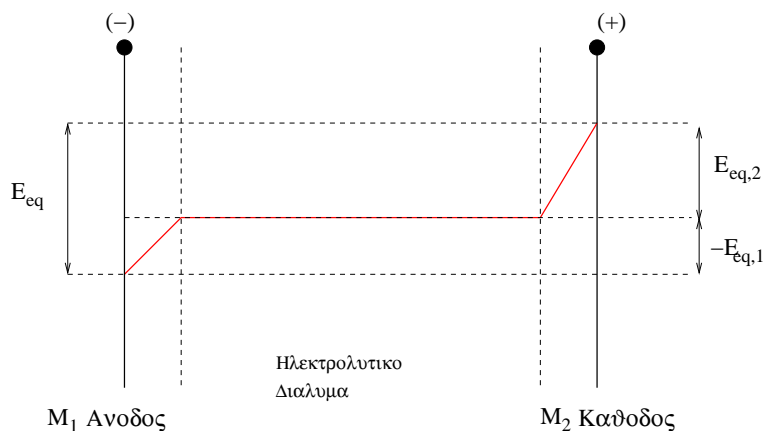


με δυναμικό ισορροπίας  $E_{\text{eq},1}$ . Έστω ότι η δράση που πραγματοποιείται στο άλλο ηλεκτρόδιο (ηλεκτρόδιο  $M_2$ ) είναι,



με δυναμικό ισορροπίας  $E_{\text{eq},2}$ . Ας υποθέσουμε, επίσης, ότι  $E_{\text{eq},2} > E_{\text{eq},1}$ . Υπό τις παραπάνω προϋποθέσεις, στο σύστημα,





Σχήμα 5.3: Κατανομή δυναμικού (κόκκινη γραμμή) ενός γαλβανικού κελιού στην ισορροπία.

θα πραγματοποιείται αυθόρμητα η αναγωγή του  $Ox_2$  σε  $Red_2$  στο ηλεκτρόδιο  $M_2$  και η οξείδωση του  $Red_1$  σε  $Ox_1$  στο ηλεκτρόδιο  $M_1$  δεδομένου ότι για το δυναμικό του ηλεκτροχημικού συστήματος ισχύει  $E_{eq} = E_{eq,2} - E_{eq,1} > 0$ . Συνεπώς, το ηλεκτρόδιο  $M_2$  δρα ως *κάθοδος* και είναι *θετικό* ενώ το ηλεκτρόδιο  $M_1$  ως *άνοδος* και είναι *αρνητικό*.

Η κατανομή του ηλεκτρικού δυναμικού παρουσιάζεται ως κόκκινη καμπύλη στο Σχ. 5.3 και προκύπτει ως εξής: Η διαφορά δυναμικού (πτώση τάσης) μεταξύ καθόδου (+) και ανόδου (-) θα είναι,

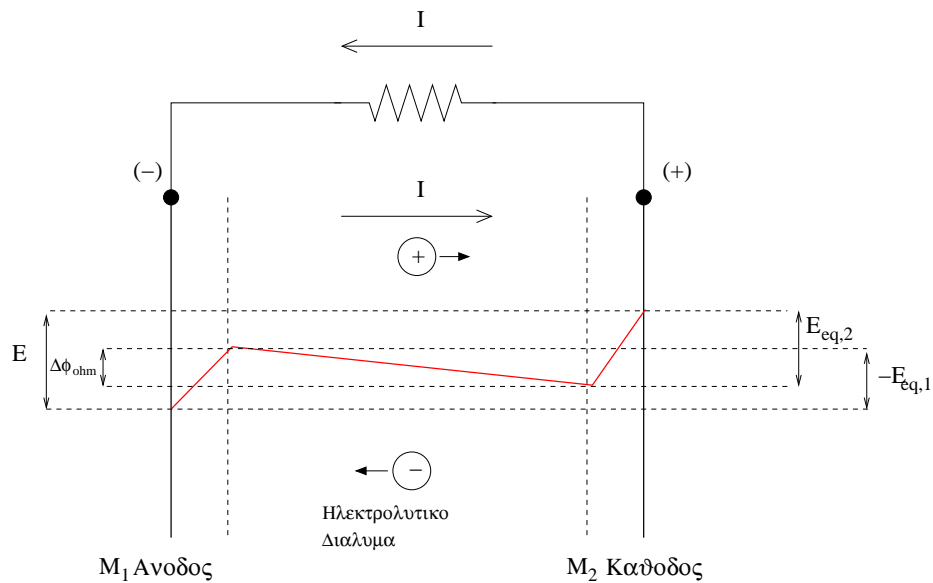
$$E_{eq} = \phi_{M_2} - \phi_{M_1} \quad (5.93)$$

Όμως, έχει ήδηδειχθεί ότι η διαφορά δυναμικού μεταξύ καθόδου και ανόδου στην ισορροπία θα δίνεται από τη διαφορά των δυναμικών των δύο ηλεκτροδίων, συνεπώς,

$$E_{eq} = E_{eq,2} - E_{eq,1} \quad (5.94)$$

Ας θεωρήσουμε ότι η *άνοδος* και η *κάθοδος* συνδέονται με μία εξωτερική αντίσταση. Τότε, δεδομένου ότι το ηλεκτρόδιο  $M_1$  δρα ως *άνοδος* και το  $M_2$  ως *κάθοδος*, ηλεκτρόνια θα ρέουν από την *άνοδο* (-) προς την *κάθοδο* (+) μέσω του εξωτερικού αγωγού καθώς και κατιόντα από την *άνοδο* προς την *κάθοδο* και ανιόντα από την *κάθοδο* προς την *άνοδο* μέσω του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Η φορά του ρεύματος (δηλαδή η φορά θετικού φορτίου), θα είναι αυτή που παρουσιάζεται στο Σχ. 5.4.

Δεδομένου ότι τα ηλεκτρόδια είναι ιδανικά μη πολούμενα, το ρεύμα  $I$  που ρέει από αυτά δεν μεταβάλλει το δυναμικό τους. Το δυναμικό της ανόδου συνεχίζει να είναι  $E_{eq,1}$  και το δυναμικό της καθόδου θα είναι  $E_{eq,2}$ . Επίσης,



Σχήμα 5.4: Κατανομή δυναμικού (κόκκινη γραμμή) ενός γαλβανικού κελιού εκτός ισορροπίας για δύο ιδανικά μη πολούμενα ηλεκτρόδια.

προκειμένου να υπάρχει φορά θετικών ιόντων στο διάλυμα από την άνοδο προς της κάθοδο θα πρέπει το δυναμικό στο διάλυμα στην περιοχή της ανόδου να είναι θετικότερο από το δυναμικό στο διάλυμα στην περιοχή της καθόδου. Συνεπώς, η κατανομή του δυναμικού θα είναι αυτή που παρουσιάζεται με την κόκκινη καμπύλη στο Σχ. 5.4. Η πτώση τάσης στο διάλυμα  $\Delta\phi_{\text{ohm}}$  θα δίνεται από το νόμο του Ohm,

$$\Delta\phi_{\text{ohm}} = IR_s \quad (5.95)$$

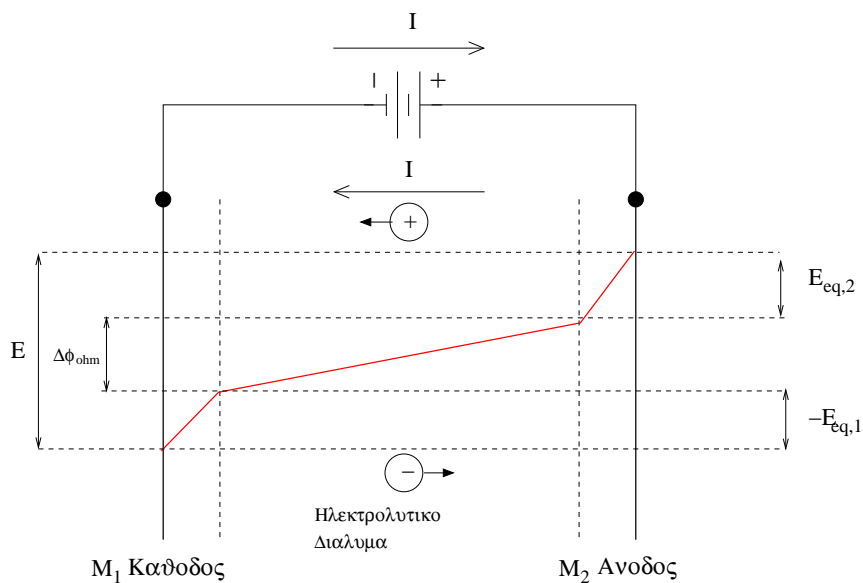
όπου  $R_s$  η αντίσταση του διαλύματος μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Το δυναμικό του ηλεκτροχημικού συστήματος εκτός ισορροπίας είναι,

$$E = E_{\text{eq},2} - E_{\text{eq},1} - IR_s \quad (5.96)$$

Παρατηρούμε, λοιπόν, ότι, εφόσον τα ηλεκτρόδια είναι ιδανικά μη πολούμενα και η πτώση τάσης στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα δίνεται από το νόμο του Ohm, τότε το δυναμικό του ηλεκτροχημικού συστήματος (γαλβανικού κελιού) εκτός ισορροπίας θα είναι πάντα μικρότερο από το δυναμικό ισορροπίας του στοιχείου,

$$E = E_{\text{eq}} - IR_s \quad (5.97)$$

Η περίπτωση γαλβανικού κελιού που τα ηλεκτρόδια δεν είναι ιδανικά μη πολούμενα θα μελετηθεί στο Κεφ. 6.8.



Σχήμα 5.5: Κατανομή δυναμικού (κόκκινη γραμμή) ενός ηλεκτρολυτικού κελιού εκτός ισορροπίας για δύο ιδανικά μη πολούμενα ηλεκτρόδια.

Ας μελετήσουμε την περίπτωση όπου με την βοήθεια μίας ηλεκτρικής πηγής αντιστραφεί η λειτουργία των μετάλλων  $M_1$  και  $M_2$ , Σχ. 5.5. Συνδέοντας τον θετικό πόλο της πηγής με το ηλεκτρόδιο  $M_2$  αυτό μετατρέπεται σε άνοδο και σε αυτό συμβαίνουν οξειδώσεις. Τα ηλεκτρόνια κινούνται από το  $M_2$  προς τον θετικό πόλο της πηγής. Συνδέοντας τον αρνητικό πόλο της πηγής με το ηλεκτρόδιο  $M_1$  αυτό μετατρέπεται σε κάθοδο και σε αυτό συμβαίνουν αναγωγές. Τα ηλεκτρόνια κινούνται προς το  $M_2$  από τον αρνητικό πόλο της πηγής. Το κελί διαρέεται από ρεύμα  $I$ .

Δεδομένου ότι ηλεκτρόδια είναι ιδανικά μη πολούμενα, τα δυναμικά τους παραμένουν  $E_{eq,1}$  και  $E_{eq,2}$ . Το ιοντικό ρεύμα μέσα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα ρέει από την άνοδο  $M_2$  προς την κάθοδο  $M_1$  καθώς κατιόντα κινούνται προς το  $M_1$  και ανιόντα προς το  $M_2$ . Λόγω της ροής του ρεύματος εμφανίζεται πτώση τάσης το διάλυμα, ίση με  $IR_s$ . Συνεπώς, προκειμένου να ρέει ρεύμα  $I$  το δυναμικό της πηγής θα πρέπει να είναι,

$$E = E_{eq,2} - E_{eq,1} + IR \quad (5.98)$$

Παρατηρούμε, λοιπόν, ότι, εφόσον τα ηλεκτρόδια είναι ιδανικά μη πολούμενα και η πτώση τάσης στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα δίνεται από το νόμο του Ohm, τότε το δυναμικό του ηλεκτροχημικού συστήματος (ηλεκτρολυτικού κελιού) εκτός ισορροπίας θα είναι πάντα μεγαλύτερο από το δυναμικό ισορροπίας του

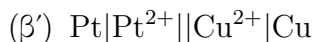
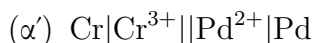
στοιχείου,

$$E = E_{\text{eq}} + IR \quad (5.99)$$

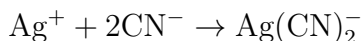
Η περίπτωση ηλεκτρολυτικού κελιού που τα ηλεκτρόδια δεν είναι ιδανικά μη πολούμενα θα μελετηθεί στο Κεφ. 6.8.

## Ασκήσεις

1. Να βρεθεί ποια από τα παρακάτω συστήματα λειτουργούν ως γαλβανικά στοιχεία και να γραφούν οι αντίστοιχες ανοδικές και καθοδικές δράσεις που λαμβάνουν χώρα.

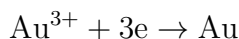
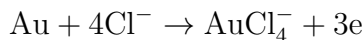


2. Σε κυανιούχα διαλύματα ο άργυρος σχηματίζει σύμπλοκα ιόντα σύμφωνα με την αντίδραση,

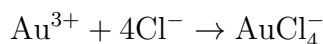


Θα υποστεί οξειδωση (διάβρωση) ο άργυρος αν βυθιστεί σε ένα απαερωμένο όξινο διάλυμα με  $\text{pH} = 6$  που περιέχει κυανιούχα ιόντα σε συγκέντρωση  $c_{\text{CN}^-} = 10 \text{ M}$  και σύμπλοκα ιόντα αργύρου σε συγκέντρωση  $c_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} = 10^{-4} \text{ M}$ ; Δίνονται: Σταθερά ιοντισμού του συμπλόκου  $K_{\text{sp}} = 6 \times 10^{18} \text{ l/mol}$ .

3. Διαμορφώνεται κελί που χρησιμοποιεί τις παρακάτω δράσεις ημιστοιχείων,



Το πρότυπο δυναμικό του κελιού βρέθηκε ίσο με  $0.500 \text{ V}$ . Να βρεθεί η σταθερά ισορροπίας της δράσης,

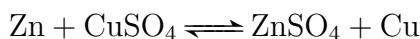


4. Έστω το γαλβανικό στοιχείο,



(α') Ποια πρέπει να είναι η συγκέντρωση  $c_1$  ώστε το δυναμικό του στοιχείου να είναι  $1.13 \text{ V}$ .

(β') Ποια είναι η σταθερά ισορροπίας  $K$  της αντίδρασης,



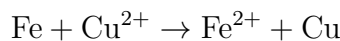
Δίνονται:  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.7618 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.34 \text{ V}$ ,  $R = 8.31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ,  $F = 96500 \text{ Cmol}^{-1}$ .

5. Έστω το ηλεκτροχημικό σύστημα,

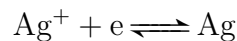


(α') Υπολογίστε τη διαφορά δυναμικού  $\Delta E$  το συστήματος (δίνεται  $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0.44 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.34 \text{ V}$ ,  $R = 8.31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ,  $F = 96500 \text{ Cmol}^{-1}$ )

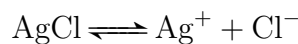
(β') Η παρακάτω αντίδραση είναι αυθόρμητη ή όχι;



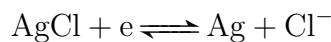
6. Το πρότυπο δυναμικό της παρακάτω δράσης είναι  $E^0 = 0.7996 \text{ V}$ ,



Το γινόμενο διαλυτότητας του άλατος  $\text{AgCl}$  είναι  $K_{\text{sp}} = 1.77 \times 10^{-10}$ ,

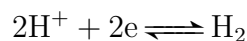


Να υπολογισθεί το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,

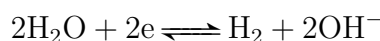


όταν η συγκέντρωση των ιόντων χλωρίου είναι  $[\text{Cl}^-] = 3 \text{ M}$ . Δίνονται:  $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $F = 96500 \text{ Cmol}^{-1}$ . Θεωρήστε ότι η συγκέντρωση ταυτίζεται με την ενεργότητα.

7. Το πρότυπο δυναμικό της παρακάτω δράσης είναι  $E^0 = 0 \text{ V}$ ,

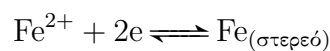


Να υπολογισθεί το πρότυπο δυναμικό της αναγωγής του νερού,



λαμβάνοντας υπόψη ότι η σταθερά ιοντισμού του νερού είναι  $K_w = 10^{-14}$ . Δίνονται:  $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $F = 96500 \text{ Cmol}^{-1}$ .

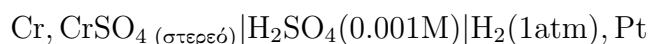
8. Το πρότυπο δυναμικό της παρακάτω δράσης είναι  $E^0 = -0.44 \text{ V}$ ,



(α) Προσδιορίστε αν θα διαλυθεί ένα ηλεκτρόδιο  $\text{Fe}$  σε διάλυμα  $0.01 \text{ M}$   $\text{FeSO}_4$  εφόσον σε αυτό επιβληθεί δυναμικό  $-0.48 \text{ V}$ . (β) Θα συμβεί η διάλυση του ηλεκτροδίου αν η συγκέντρωση του διαλύματος γίνει  $1.5 \text{ M}$  για ίδια τιμή δυναμικού;

Δίνονται:  $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $F = 96500 \text{ Cmol}^{-1}$ .

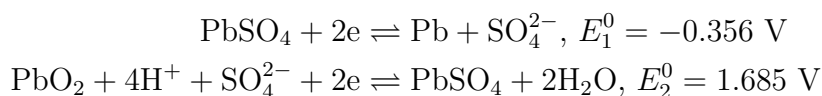
9. Δίνεται το γαλβανικό στοιχείο  $\text{Cd} | \text{CdSO}_4 || \text{AgCl} | \text{Ag}$  με δυναμικό  $E = 0.67533 \text{ V}$ . Ο θερμοκός συντελεστής είναι  $\left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_p = -6.5 \times 10^{-4} \text{ V}\cdot\text{K}^{-1}$ .
- (α) Να γραφεί η συνολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στο γαλβανικό στοιχείο, (β) να υπολογισθούν οι  $\Delta G$  και  $\Delta H$  στους  $T = 298 \text{ K}$  λαμβάνοντας υπόψη ότι ισχύει η σχέση  $\Delta G_{p,T} = \Delta H_{p,T} + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$ . Που οφείλεται η διαφορά μεταξύ των  $\Delta G$  και  $\Delta H$  που υπολογίσθηκαν;
10. Έστω το ηλεκτροχημικό σύστημα:



- (α') Να γραφούν οι δράσεις που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο και την κάθοδο.
- (β') Να προσδιορισθεί αν η αντίδραση,  $\text{Cr} + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CrSO}_4$  είναι αυθόρμητη.

$$\text{Δίνεται: } E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{CrSO}_4, \text{Cr}}^0 = -0.4 \text{ V.}$$

11. Έστω ένας συσσωρευτής μολύβδου όπου οι δράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια είναι:



- (α') Ποιο είναι το πρότυπο δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου
- (β') Ποιο ηλεκτρόδιο δρα ως άνοδος και ποιο ως κάθοδος όταν η συνολική δράση είναι αυθόρμητη
- (γ') Ποιο είναι το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου για pH 1 (θεωρείστε την ενεργότητα των στερεών, του ύδατος και των θειικών ιόντων ίσες με τη μονάδα).

Παράρτημα: Πρότυπα δυναμικά ημιστοιχειών

Ημιαντίδραση	$E^\circ$ (V)
$^{3/2}\text{N}_2(g) + \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{HN}_3(aq)$	-3.09
$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}(s)$	-3.0401
$\text{N}_2(g) + 4\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{NH}_2\text{OH}(aq) + 2\text{OH}^-$	-3.04
$\text{Cs}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cs}(s)$	-3.026
$\text{Rb}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Rb}(s)$	-2.98
$\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}(s)$	-2.931
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ba}(s)$	-2.912
$\text{La}(\text{OH})_3(s) + 3e^- \rightleftharpoons \text{La}(s) + 3\text{OH}^-$	-2.90
$\text{Sr}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sr}(s)$	-2.899
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}(s)$	-2.868
$\text{Eu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Eu}(s)$	-2.812
$\text{Ra}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ra}(s)$	-2.8
$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}(s)$	-2.71
$\text{La}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{La}(s)$	-2.379
$\text{Y}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Y}(s)$	-2.372
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}(s)$	-2.372
$\text{ZrO}(\text{OH})_2(s) + \text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons \text{Zr}(s) + 4\text{OH}^-$	-2.36
$\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}(s) + 4\text{OH}^-$	-2.33
$\text{Al}(\text{OH})_3(s) + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}(s) + 3\text{OH}^-$	-2.31
$\text{H}_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{H}^-$	-2.25
$\text{Ac}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Ac}(s)$	-2.20
$\text{Be}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Be}(s)$	-1.85

Ημιαντίδραση	$E^\circ$ (V)
$U^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons U(s)$	-1.66
$Al^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons Al(s)$	-1.66
$Ti^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Ti(s)$	-1.63
$ZrO_2(s) + 4 H^+ + 4 e^- \rightleftharpoons Zr(s) + 2 H_2O$	-1.553
$Zr^{4+} + 4 e^- \rightleftharpoons Zr(s)$	-1.45
$Ti^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons Ti(s)$	-1.37
$TiO(s) + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons Ti(s) + H_2O$	-1.31
$Ti_2O_3(s) + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons 2 TiO(s) + H_2O$	-1.23
$Zn(OH)_4^{2-} + 2 e^- \rightleftharpoons Zn(s) + 4 OH^-$	-1.199
$Mn^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Mn(s)$	-1.185
$Fe(CN)_6^{4-} + 6 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons Fe(s) + 4HCN(aq)$	-1.16
$Te(s) + 2 e^- \rightleftharpoons Te^{2-}$	-1.143
$V^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons V(s)$	-1.13
$Nb^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons Nb(s)$	-1.099
$Sn(s) + 4 H^+ + 4 e^- \rightleftharpoons SnH_4(g)$	-1.07
$SiO_2(s) + 4 H^+ + 4 e^- \rightleftharpoons Si(s) + 2 H_2O$	-0.91
$B(OH)_3(aq) + 3 H^+ + 3 e^- \rightleftharpoons B(s) + 3 H_2O$	-0.89
$Fe(OH)_2(s) + 2 e^- \rightleftharpoons Fe(s) + 2 OH^-$	-0.89
$Fe_2O_3(s) + 3 H_2O + 2 e^- \rightleftharpoons 2Fe(OH)_2(s) + 2 OH^-$	-0.86
$TiO^{2+} + 2 H^+ + 4 e^- \rightleftharpoons Ti(s) + H_2O$	-0.86
$2 H_2O + 2 e^- \rightleftharpoons H_2(g) + 2 OH^-$	-0.8277
$Bi(s) + 3 H^+ + 3 e^- \rightleftharpoons BiH_3$	-0.8

Ημιαντίδραση	$E^\circ$ (V)
$\text{Zn}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Zn}(Hg)$	-0.7628
$\text{Zn}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Zn}(s)$	-0.7618
$\text{Ta}_2\text{O}_5(s) + 10 \text{H}^+ + 10 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Ta}(s) + 5 \text{H}_2\text{O}$	-0.75
$\text{Cr}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Cr}(s)$	-0.74
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + e^- \rightleftharpoons \text{Au}(s) + 2 \text{CN}^-$	-0.60
$\text{Ta}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Ta}(s)$	-0.6
$\text{PbO}(s) + \text{H}_2\text{O} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Pb}(s) + 2 \text{OH}^-$	-0.58
$2 \text{TiO}_2(s) + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Ti}_2\text{O}_3(s) + \text{H}_2\text{O}$	-0.56
$\text{Ga}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Ga}(s)$	-0.53
$\text{U}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{U}^{3+}$	-0.52
$\text{H}_3\text{PO}_2(aq) + \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{P}(white) + 2 \text{H}_2\text{O}$	-0.508
$\text{H}_3\text{PO}_3(aq) + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_2(aq) + \text{H}_2\text{O}$	-0.499
$\text{H}_3\text{PO}_3(aq) + 3 \text{H}^+ + 3 e^- \rightleftharpoons \text{P}(red) + 3 \text{H}_2\text{O}$	-0.454
$\text{Fe}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(s)$	-0.44
$2 \text{CO}_2(g) + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{HOOC-COOH}(aq)$	-0.43
$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0.42
$\text{Cd}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cd}(s)$	-0.40
$\text{GeO}_2(s) + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{GeO}(s) + \text{H}_2\text{O}$	-0.37
$\text{Cu}_2\text{O}(s) + \text{H}_2\text{O} + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Cu}(s) + 2 \text{OH}^-$	-0.360
$\text{PbSO}_4(s) + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}$	-0.3588
$\text{PbSO}_4(s) + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Pb}(Hg) + \text{SO}_4^{2-}$	-0.3505
$\text{Eu}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+}$	-0.35
$\text{In}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{In}(s)$	-0.34

Ημιαντίδραση	$E^\circ$ (V)
$\text{Tl}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Tl}(s)$	-0.34
$\text{Ge}(s) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{GeH}_4(g)$	-0.29
$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Co}(s)$	-0.28
$\text{H}_3\text{PO}_4(aq) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_3(aq) + \text{H}_2\text{O}$	-0.276
$\text{V}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$	-0.26
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}(s)$	-0.25
$\text{As}(s) + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{AsH}_3(g)$	-0.23
$\text{AgI}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{I}^-$	-0.15224
$\text{MoO}_2(s) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{Mo}(s) + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.15
$\text{Si}(s) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{SiH}_4(g)$	-0.14
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}(s)$	-0.13
$\text{O}_2(g) + \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{HO}_2\bullet(aq)$	-0.13
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}(s)$	-0.13
$\text{WO}_2(s) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{W}(s) + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.12
$\text{P}(red) + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{PH}_3(g)$	-0.111
$\text{CO}_2(g) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{HCOOH}(aq)$	-0.11
$\text{Se}(s) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se}(g)$	-0.11
$\text{CO}_2(g) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}$	-0.11
$\text{SnO}(s) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}(s) + \text{H}_2\text{O}$	-0.10
$\text{SnO}_2(s) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{SnO}(s) + \text{H}_2\text{O}$	-0.09
$\text{WO}_3(aq) + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons \text{W}(s) + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.09
$\text{P}(white) + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{PH}_3(g)$	-0.063
$\text{Fe}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(s)$	-0.04

Ημιαντίδραση	$E^\circ$ (V)
$\text{HCOOH}(aq) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{HCHO}(aq) + \text{H}_2\text{O}$	-0.03
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(g)$	0.0000
$\text{AgBr}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{Br}^-$	+0.07133
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0.08
$\text{Fe}_3\text{O}_4(s) + 8\text{H}^+ + 8e^- \rightleftharpoons 3\text{Fe}(s) + 4\text{H}_2\text{O}$	+0.085
$\text{N}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{NH}_4\text{OH}(aq)$	+0.092
$\text{HgO}(s) + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}(l) + 2\text{OH}^-$	+0.0977
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + 2\text{NH}_3$	+0.10
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	+0.10
$\text{N}_2\text{H}_4(aq) + 4\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{NH}_4^+ + 4\text{OH}^-$	+0.11
$\text{H}_2\text{MoO}_4(aq) + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons \text{Mo}(s) + 4\text{H}_2\text{O}$	+0.11
$\text{Ge}^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons \text{Ge}(s)$	+0.12
$\text{C}(s) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{CH}_4(g)$	+0.13
$\text{HCHO}(aq) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(aq)$	+0.13
$\text{S}(s) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(g)$	+0.14
$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0.15
$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0.159
$\text{HSO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{SO}_2(aq) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.16
$\text{UO}_2^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{UO}_2^+$	+0.163
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{SO}_2(aq) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.17
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0.19
$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{Sb}(s) + \text{H}_2\text{O}$	+0.20

Ημιαντίδραση	$E^\circ$ (V)
$\text{AgCl}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-$	+0.22233
$\text{H}_3\text{AsO}_3(aq) + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{As}(s) + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.24
$\text{GeO}(s) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ge}(s) + \text{H}_2\text{O}$	+0.26
$\text{UO}_2^+ + 4\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.273
$\text{Re}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Re}(s)$	+0.300
$\text{Bi}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Bi}(s)$	+0.308
$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0.34
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s)$	+0.340
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0.36
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-(aq)$	+0.40
$\text{H}_2\text{MoO}_4 + 6\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{Mo}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.43
$\text{CH}_3\text{OH}(aq) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{CH}_4(g) + \text{H}_2\text{O}$	+0.50
$\text{SO}_2(aq) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{S}(s) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.50
$\text{Cu}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s)$	+0.520
$\text{CO}(g) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{C}(s) + \text{H}_2\text{O}$	+0.52
$\text{I}_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	+0.53
$\text{I}_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0.54
$[\text{AuI}_4]^- + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}(s) + 4\text{I}^-$	+0.56
$\text{H}_3\text{AsO}_4(aq) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3(aq) + \text{H}_2\text{O}$	+0.56
$[\text{AuI}_2]^- + e^- \rightleftharpoons \text{Au}(s) + 2\text{I}^-$	+0.58
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2(s) + 4\text{OH}^-$	+0.59
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{S}(s) + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.60

Ημιαντίδραση	$E^\circ$ (V)
$\text{Fc}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Fc}(s)$	+0.641
$\text{H}_2\text{MoO}_4(aq) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{MoO}_2(s) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.65
$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	+0.6992
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2(aq)$	+0.70
$\text{Tl}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Tl}(s)$	+0.72
$\text{PtCl}_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	+0.726
$\text{H}_2\text{SeO}_3(aq) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{Se}(s) + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.74
$\text{PtCl}_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pt}(s) + 4\text{Cl}^-$	+0.758
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.77
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s)$	+0.7996
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(l)$	+0.80
$\text{NO}_3^-(aq) + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{NO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}$	+0.80
$2\text{FeO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} + 6e^- \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3(s) + 10\text{OH}^-$	+0.81
$[\text{AuBr}_4]^- + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}(s) + 4\text{Br}^-$	+0.85
$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}(l)$	+0.85
$\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{HMnO}_4^-$	+0.90
$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+0.91
$\text{Pd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pd}(s)$	+0.915
$[\text{AuCl}_4]^- + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}(s) + 4\text{Cl}^-$	+0.93
$\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.95
$[\text{AuBr}_2]^- + e^- \rightleftharpoons \text{Au}(s) + 2\text{Br}^-$	+0.96
$[\text{HXeO}_6]^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- + \rightleftharpoons [\text{HXeO}_4]^- + 4\text{OH}^-$	+0.99

Ημιαντίδραση	$E^\circ$ (V)
$\text{H}_6\text{TeO}_6(aq) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{TeO}_2(s) + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.02
$\text{Br}_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.066
$\text{Br}_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.0873
$\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{HIO}(aq) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.13
$[\text{AuCl}_2]^- + e^- \rightleftharpoons \text{Au}(s) + 2\text{Cl}^-$	+1.15
$\text{HSeO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SeO}_3(aq) + \text{H}_2\text{O}$	+1.15
$\text{Ag}_2\text{O}(s) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Ag}(s) + \text{H}_2\text{O}$	+1.17
$\text{ClO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}$	+1.18
$[\text{HXeO}_6]^{3-} + 5\text{H}_2\text{O} + 8e^- \rightleftharpoons \text{Xe}(g) + 11\text{OH}^-$	+1.18
$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pt}(s)$	+1.188
$\text{ClO}_2(g) + \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{HClO}_2(aq)$	+1.19
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- \rightleftharpoons \text{I}_2(s) + 6\text{H}_2\text{O}$	+1.20
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1.20
<b><math>\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}</math></b>	+1.229
$\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$[\text{HXeO}_4]^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- \rightleftharpoons \text{Xe}(g) + 7\text{OH}^-$	+1.24
$\text{Tl}^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Tl}^+$	+1.25
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1.36
$\text{CoO}_2(s) + 4\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.42
$2\text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.42
$2\text{HIO}(aq) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{I}_2(s) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.44
$\text{Ce}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	+1.44

Ημιαντίδραση	$E^\circ$ (V)
$\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{HBrO}(aq) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.45
$\beta\text{-PbO}_2(s) + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.460
$\alpha\text{-PbO}_2(s) + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.468
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- \rightleftharpoons \text{Br}_2(l) + 6\text{H}_2\text{O}$	+1.48
$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2(g) + 6\text{H}_2\text{O}$	+1.49
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2(aq)$	+1.51
$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}(s)$	+1.52
$\text{NiO}_2(s) + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^-$	+1.59
$2\text{HClO}(aq) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.63
$\text{Ag}_2\text{O}_3(s) + 6\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.67
$\text{HClO}_2(aq) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{HClO}(aq) + \text{H}_2\text{O}$	+1.67
$\text{Pb}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$	+1.69
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2(s) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.70
$\text{AgO}(s) + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O}$	+1.77
$\text{H}_2\text{O}_2(aq) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.78
$\text{Co}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1.82
$\text{Au}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Au}(s)$	+1.83
$\text{BrO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1.85
$\text{Ag}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+$	+1.98
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	+2.010
$\text{O}_3(g) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}$	+2.075
$\text{HMnO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2(s) + 2\text{H}_2\text{O}$	+2.09

Ημιαντίδραση	$E^\circ$ (V)
$\text{XeO}_3(aq) + 6\text{H}^+ + 6 e^- \rightleftharpoons \text{Xe}(g) + 3\text{H}_2\text{O}$	+2.12
$\text{H}_4\text{XeO}_6(aq) + 8\text{H}^+ + 8 e^- \rightleftharpoons \text{Xe}(g) + 6\text{H}_2\text{O}$	+2.18
$\text{FeO}_4^{2-} + 3 e^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+2.20
$\text{XeF}_2(aq) + 2\text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Xe}(g) + 2\text{HF}(aq)$	+2.32
$\text{H}_4\text{XeO}_6(aq) + 2\text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{XeO}_3(aq) + \text{H}_2\text{O}$	+2.42
$\text{F}_2(g) + 2 e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2.87
$\text{F}_2(g) + 2\text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons 2\text{HF}(aq)$	+3.05



## Κεφάλαιο 6

### Ηλεκτροχημική κινητική

#### 6.1 Ρυθμός μεταφοράς φορτίου

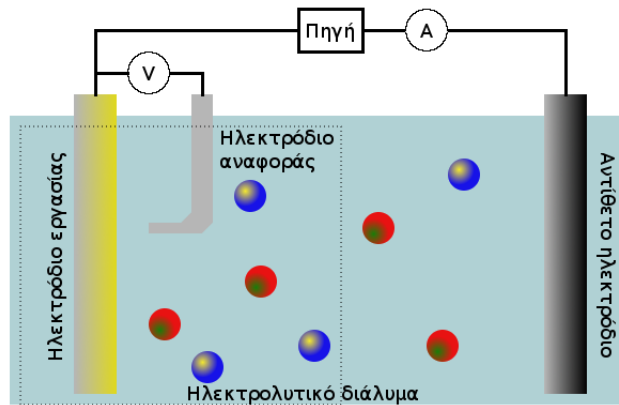
Μία τυπική ηλεκτροχημική διάταξη αποτελείται από ένα μέταλλο (ηλεκτρόδιο εργασίας) στην επιφάνεια του οποίου λαμβάνουν χώρα οι υπό μελέτη φυσικοχημικές διεργασίες (προσροφήσεις, οξειδώσεις, αναγωγές), ένα δεύτερο μέταλλο (αντίθετο ή βοηθητικό ηλεκτρόδιο) και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι τοποθετημένο πολύ κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας, στο οποίο εφαρμόζεται σταθερό ηλεκτρικό δυναμικό ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Και τα τρία ηλεκτρόδια είναι εμβαπτισμένα μέσα σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα, βλ. Σχ. 6.1.

Με την επιβολή σταθερού ηλεκτρικού δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας συμβαίνει μία αλληλουχία φυσικών και χημικών διεργασιών: (α) Ιόντα ή μόρια κινούνται από τον κύριο όγκο του διαλύματος προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας, (β) τα ιόντα ή τα μόρια προσροφούνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας, (γ) τα προσροφημένα είδη οξειδώνονται ή ανάγονται και (δ) τα προϊόντα της οξειδοαναγωγής κινούνται από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου προς τον κύριο όγκο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Λόγω της κίνησης των ιόντων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα και των ηλεκτρονίων στα μεταλλικά ηλεκτρόδια παρατηρείται ροή ηλεκτρικού ρεύματος στο σύστημα.

Σκοπός της κινητικής μελέτης μίας ηλεκτροδιακής (ηλεκτροχημικής) δράσης είναι ο προσδιορισμός της ταχύτητας ή του ρυθμού της δράσης αυτής καθώς και της επίδρασης των παραμέτρων του συστήματος στην ταχύτητα. Ας θεωρήσουμε ότι το στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα της συνολικής δράσης είναι η οξείδωση ή η αναγωγή κάποιου χημικού είδους στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας. Θα αγνοήσουμε, συνεπώς, κατ' αρχήν, τους νόμους που διέπουν την κίνηση των ιόντων ή των μορίων μέσα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα.

Ας θεωρήσουμε ότι η οξειδοαναγωγική δράση που συμβαίνει στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας μπορεί να παρασταθεί από την παρακάτω σχέση,





Σχήμα 6.1: Απλουστευμένη αναπαράσταση ηλεκτροχημικού κελιού τριών ηλεκτροδίων.

όπου το σύμβολο O παριστά το χημικό είδος που ανάγεται (οξειδωτικό) με φορτίο  $z_1$  και το σύμβολο R παριστά το χημικό είδος που οξειδώνεται (αναγωγικό) με φορτίο  $z_2$ . Με στο σύμβολο  $e$  συμβολίζουμε τα ηλεκτρόνια. Προφανώς,

$$n = z_1 - z_2. \quad (6.2)$$

Η ταχύτητα της δράσης που περιγράφεται από την Εξ. (6.1) θα είναι,

$$v = v_f - v_b = k_f c_O - k_b c_R \quad (6.3)$$

Δεδομένου ότι η ταχύτητα της δράσης ορίζεται ως ο αριθμός των σωματιδίων που διασχίζουν μία μοναδιαία επιφάνεια ανά μονάδα χρόνου ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), ισχύει  $v_f = \frac{i_f}{nF}$ , και  $v_b = \frac{i_b}{nF}$  όπου  $i_f$  η πυκνότητα ρεύματος που αντιστοιχεί στην αναγωγή (καθοδικό ρεύμα) και  $i_b$  η πυκνότητα ρεύματος που αντιστοιχεί στην οξείδωση (ανοδικό ρεύμα). Συνεπώς, αν ορίσουμε την ολική πυκνότητα ρεύματος ως τη διαφορά του ανοδικού ρεύματος από το καθοδικό ρεύμα έχουμε,

$$i = i_b - i_f = nFk_b c_R - nFk_f c_O. \quad (6.4)$$

Από την Εξ. (6.4) συμπεραίνουμε ότι η ταχύτητα της ηλεκτροδιακής δράσης μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά μετρώντας το ηλεκτρικό ρεύμα  $I = iA$  που ρέει στο σύστημα, όπου  $A$  το εμβαδόν της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Συνεπώς, κατά τη μελέτη της κινητικής ηλεκτροχημικών αντιδράσεων η πυκνότητα του ηλεκτρικού ρεύματος είναι το μέγεθος που προσδιορίζει την ταχύτητα (ρυθμό) της αντίδρασης. Από την Εξ. (6.4), όμως, δεν φαίνεται η εξάρτηση της ταχύτητας της δράσης - δηλαδή του ηλεκτρικού ρεύματος - από το δυναμικό

του ηλεκτροδίου εργασίας. Η εξάρτηση αυτή είναι 'κρυμμένη' μέσα στις σταθερές  $k_f$  και  $k_b$  των αντιδράσεων αναγωγής και οξειδωσης και θα πρέπει να προσδιορισθεί.

Σύμφωνα με τη θεωρία των Glasstone-Eyring-Laidler η ταχύτητα της αναγωγικής δράσης δίνεται από τη σχέση,

$$v_f = \frac{kT}{h} c_O e^{-\Delta G_f^0/RT}, \quad (6.5)$$

όπου  $c_O$  η συγκέντρωση του οξειδωτικού στο χώρο που γίνεται η αντίδραση (δηλαδή στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου),  $k$  η σταθερά Boltzmann και  $h$  η σταθερά Planck. Η ποσότητα  $\Delta G_f^0$  εκφράζει τη διαφορά μεταξύ της πρότυπης ενέργειας Gibbs του ενεργοποιημένου συμπλόκου και της πρότυπης ενέργειας Gibbs της αρχικής κατάστασης του συστήματος. Ανάλογη σχέση ισχύει και για την οξείδωση,

$$v_b = \frac{kT}{h} c_R e^{-\Delta G_b^0/RT}. \quad (6.6)$$

Συνεπώς, το πρόβλημα προσδιορισμού της ταχύτητας της ηλεκτροδιακής δράσης ανάγεται στον προσδιορισμό της εξάρτησης των  $\Delta G_f^0$  και  $\Delta G_b^0$  από το δυναμικό του ηλεκτροδίου. Δεδομένου όμως ότι η πρότυπη ενέργεια Gibbs (ανά mol) είναι ίση με το άθροισμα των ηλεκτροχημικών δυναμικών όλων των σωματιδίων πολλαπλασιασμένων με τον στοιχειομετρικό τους συντελεστή,

$$G^0 = \sum \nu_k \bar{\mu}_k, \quad (6.7)$$

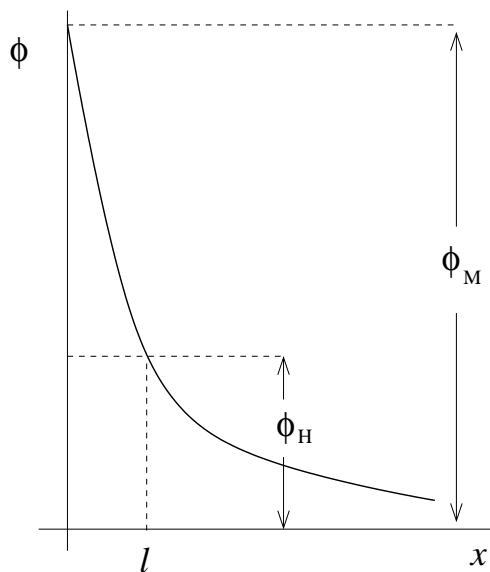
το πρόβλημα τελικά ανάγεται στον προσδιορισμό της εξάρτησης των ηλεκτροχημικών δυναμικών από το δυναμικό του ηλεκτροδίου. Θα θεωρήσουμε ότι η έννοια του ηλεκτροχημικού δυναμικού είναι γνωστή,

$$\bar{\mu}_k = \mu_k + z_k F \phi \quad (6.8)$$

όπου  $\mu_k$  το χημικό δυναμικό και  $\phi$  το ηλεκτρικό δυναμικό στο σημείο του συστήματος που βρίσκονται τα σωματίδια τύπου  $k$ .

## 6.2 Εξάρτηση της ταχύτητας από το δυναμικό

Προκειμένου να προσδιορισθεί η εξάρτηση των  $\Delta G_f^0$  και  $\Delta G_b^0$  από το δυναμικό του ηλεκτροδίου ας θεωρήσουμε ότι η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια στο ηλεκτρόδιο εργασίας περιγράφεται από το υπόδειγμα του Stern (βλ. Σχ. 6.2). Σύμφωνα με το υπόδειγμα αυτό, η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια διακρίνεται στη στοιβάδα Helmholtz και στη διάχυτη στοιβάδα Guy - Champan. Οι στοιβάδες αυτές διαχωρίζονται από το επίπεδο Helmholtz όπου το ηλεκτρικό δυναμικό έχει τιμή  $\phi_H$ .



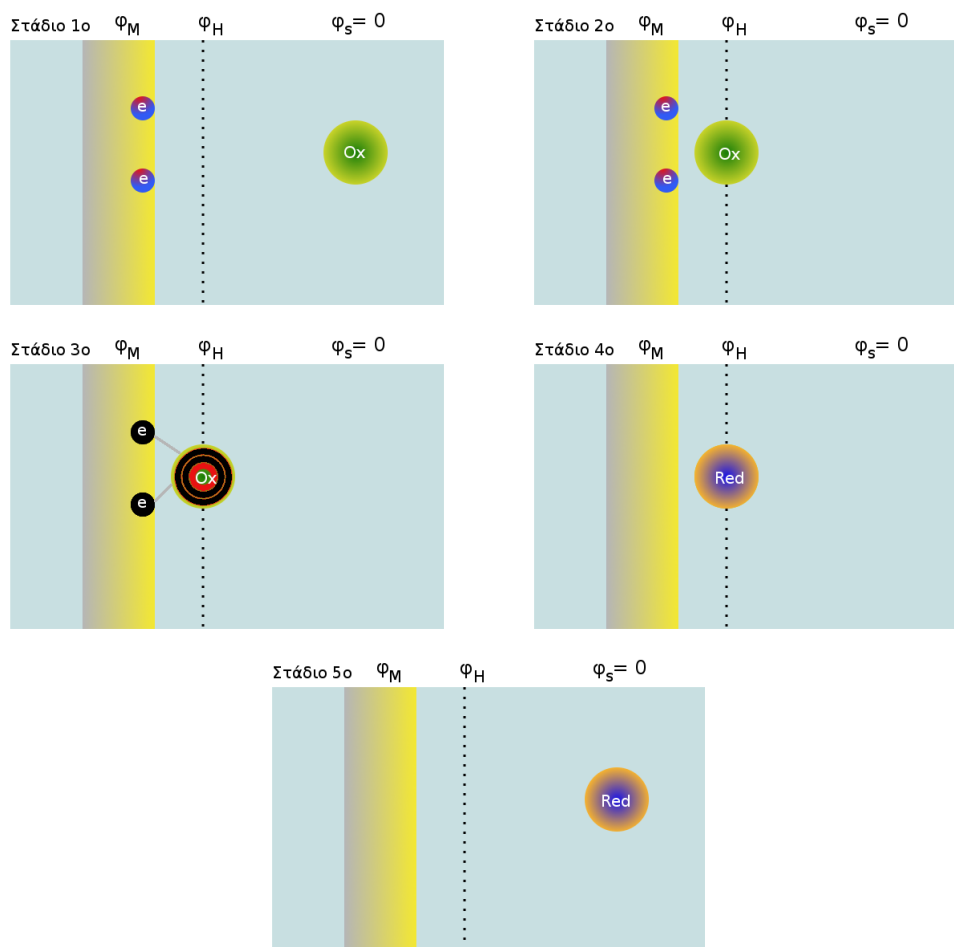
Σχήμα 6.2: Το υπόδειγμα Stern για την ηλεκτροχημική διεπιφάνεια. Το δυναμικό στο ηλεκτρόδιο εργασίας είναι  $\phi_M$  και στα όρια της στοιβάδας Helmholtz είναι  $\phi_H$ .

Ας θεωρήσουμε τώρα ότι η δράση που περιγράφεται από την Εξ. (6.1) συμβαίνει κατά τα παρακάτω στάδια, Σχ. 6.3,

- **Στάδιο 1:**  $O^{z_1}$  (στο διάλυμα) +  $ne$  (στο ηλεκτρόδιο)
- **Στάδιο 2:**  $O^{z_1}$  (στο επίπεδο Helmholtz) +  $ne$  (στο ηλεκτρόδιο)
- **Στάδιο 3:** Δημιουργία του ενεργοποιημένου συμπλόκου
- **Στάδιο 4:**  $R^{z_2}$  (στο επίπεδο Helmholtz)
- **Στάδιο 5:**  $R^{z_2}$  (στο διάλυμα)

Η ενέργεια Gibbs ανά mol για κάθε ένα από τα παραπάνω στάδια θα είναι,

$$\begin{aligned}
 G_1^0 &= \mu_O^0 + n\mu_e^0 - nF\phi_M \\
 G_2^0 &= \mu_{O,H}^0 + z_1F\phi_H + n\mu_e^0 - nF\phi_M \\
 G_3^0 &= G_{\ddagger}^0 \\
 G_4^0 &= \mu_{R,H}^0 + z_2F\phi_H \\
 G_5^0 &= \mu_R^0
 \end{aligned}$$



Σχήμα 6.3: Τα πέντε στάδια αναγωγής του Ox σε Red για  $n = 2$  ηλεκτρόνια.

Οι παραπάνω ενέργειες Gibbs προϋποθέτουν ότι (α) κατά το στάδιο (1) τα σωματίδια O έχουν φορτίο  $z_1$  αλλά καθόσον βρίσκονται στο διάλυμα (μακριά από το ηλεκτρόδιο) δεν υπάρχει ηλεκτρική συνιστώσα στην έκφραση του ηλεκτροχημικού δυναμικού, (β) κατά το στάδιο (4) δεν υπάρχουν πια αντιδρώντα ηλεκτρόνια στο μέταλλο και (γ) κατά το στάδιο (5) τα σωματίδια R είναι εκτός διεπιφάνειας (μακριά από το ηλεκτρόδιο) συνεπώς δεν υπάρχει ηλεκτρική συνιστώσα στην έκφραση του ηλεκτροχημικού δυναμικού.

Για λόγους απλοποίησης, ας ομαδοποιήσουμε τα χημικά δυναμικά στις εκ-

φράσεις των ενεργειών Gibbs για κάθε στάδιο,

$$\begin{aligned} G_1^0 &= G_{1,\text{chem}}^0 - nF\phi_M \\ G_2^0 &= G_{2,\text{chem}}^0 + z_1F\phi_H - nF\phi_M \\ G_3^0 &= G_{\ddagger,\text{chem}}^0 + G_{\ddagger,\text{el}}^0 \\ G_4^0 &= G_{4,\text{chem}}^0 + z_2F\phi_H \\ G_5^0 &= G_{5,\text{chem}}^0 \end{aligned}$$

Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, η ποσότητα  $\Delta G_f^0$  εκφράζει τη διαφορά μεταξύ της πρότυπης ενέργειας Gibbs του ενεργοποιημένου συμπλόκου και της πρότυπης ενέργειας Gibbs της αρχικής κατάστασης του συστήματος, δηλαδή,

$$\Delta G_f^0 = G_{\ddagger}^0 - G_1^0, \quad (6.9)$$

ή αλλιώς,

$$\Delta G_f^0 = \Delta G_{f,\text{chem}}^0 + G_{\ddagger,\text{el}}^0 + nF\phi_M \quad (6.10)$$

Το πρόβλημα που έχουμε να αντιμετωπίσουμε είναι η άγνωστη εξάρτηση της ηλεκτρικής συνιστώσας της ενέργειας Gibbs του ενεργοποιημένου συμπλόκου. Στο σημείο αυτό κάνουμε την παραδοχή ότι η διαφορά μεταξύ της ηλεκτρικής συνιστώσας της ελεύθερης ενέργειας της ενεργοποιημένης κατάστασης και του δεύτερου σταδίου αποτελεί ένα κλάσμα της διαφοράς μεταξύ της ηλεκτρικής συνιστώσας της ελεύθερης ενέργειας του τετάρτου και δευτέρου σταδίου. Συνεπώς,

$$G_{\ddagger,\text{el}}^0 - (z_1F\phi_H - nF\phi_M) = \alpha(z_2F\phi_H - z_1F\phi_H + nF\phi_M) \quad (6.11)$$

όπου  $0 \leq \alpha \leq 1$  ονομάζεται παράγοντας συμμετρίας. Αντικαθιστώντας στην Εξ. (6.10) προκύπτει,

$$\Delta G_f^0 = \Delta G_{f,\text{chem}}^0 + \alpha nF\phi_M - (\alpha n - z_1)F\phi_H \quad (6.12)$$

Τέλος, αντικαθιστώντας στην Εξ. (6.5) έχουμε,

$$i_f = nFk_f^0 c_O e^{\frac{(\alpha n - z_1)F}{RT}\phi_H} e^{-\frac{\alpha n F}{RT}\phi_M} \quad (6.13)$$

όπου,

$$k_f^0 = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_{\text{chem},f}^0}{RT}}$$

Με τους ίδιους συλλογισμούς, αντίστοιχη σχέση ισχύει και για την οξειδωση. Λαμβάνοντας υπόψη τη σύμβαση ότι το ανοδικό ρεύμα είναι θετικό και το καθοδικό ρεύμα είναι αρνητικό, για το ολικό ρεύμα  $i$  ισχύει,

$$i = i_b - i_f = nF e^{\frac{(\alpha n - z_1)F}{RT}\phi_H} (k_b^0 c_R e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\phi_M} - k_f^0 c_O e^{-\frac{\alpha n F}{RT}\phi_M}) \quad (6.14)$$

Το δυναμικό του ηλεκτροδίου  $\phi_M$  μετράται ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς, του οποίου το δυναμικό θεωρείται σταθερό, δηλ.  $\phi_M = E + \text{const}$ , συνεπώς η παραπάνω σχέση μπορεί να γραφεί,

$$i = i_b - i_f = nF e^{\frac{(\alpha n - z_1)F}{RT} \phi_H} (k_b^0 c_R e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E} - k_f^0 c_O e^{-\frac{\alpha nF}{RT} E}) \quad (6.15)$$

όπου η σταθερά έχει ενσωματωθεί στις σταθερές  $k_b^0$  και  $k_f^0$ .

Η Εξ. (6.15) περιγράφει την εξάρτηση του ολικού ρεύματος από το δυναμικό του ηλεκτροδίου, δηλαδή την *εξάρτηση της ταχύτητας της ηλεκτροχημικής δράσης από το δυναμικό*. Επίσης, συμπεριλαμβάνει την επίδραση της φύσης και της σύστασης της διπλοστοιβάδας μέσω του όρου  $\phi_H$ .<sup>1</sup> Στην περίπτωση όπου είτε  $\phi_H = 0$  είτε  $(\alpha n - z_1) = 0$  η σχέση αυτή γράφεται,

$$i = i_b - i_f = nF (k_b^0 c_R e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E} - k_f^0 c_O e^{-\frac{\alpha nF}{RT} E}) \quad (6.16)$$

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι συγκεντρώσεις  $C_R$  και  $C_O$  είναι οι συγκεντρώσεις στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και πιθανόν να διαφέρουν από τις συγκεντρώσεις στον κύριο όγκο του διαλύματος (μακριά από το ηλεκτρόδιο). Μία σχηματική παράσταση της Εξ. (6.16) παρουσιάζεται στο Σχ. 6.4.

Σε όλα τα παραπάνω έχει θεωρηθεί ότι το ολικό ρεύμα  $i$  ταυτίζεται με το ρεύμα λόγω της μεταφοράς φορτίου  $i_F$  (φαραινταϊκό ρεύμα), δηλαδή δεν έχει ληφθεί υπόψη το ρεύμα φόρτισης της διεπιφάνειας,  $i_C$ , βλ. Εξ. (4.3).

### 6.2.1 Κινητική παραγωγή της εξίσωσης Nernst

Στην περίπτωση που το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία το ολικό ρεύμα που ρέει από το σύστημα είναι μηδέν. Επίσης, οι συγκεντρώσεις των συστατικών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι ίσες με τις συγκεντρώσεις στον κύριο όγκο του διαλύματος,  $c_O^*$ ,  $c_R^*$ . Συνεπώς, από την Εξ. (6.16) προκύπτει,

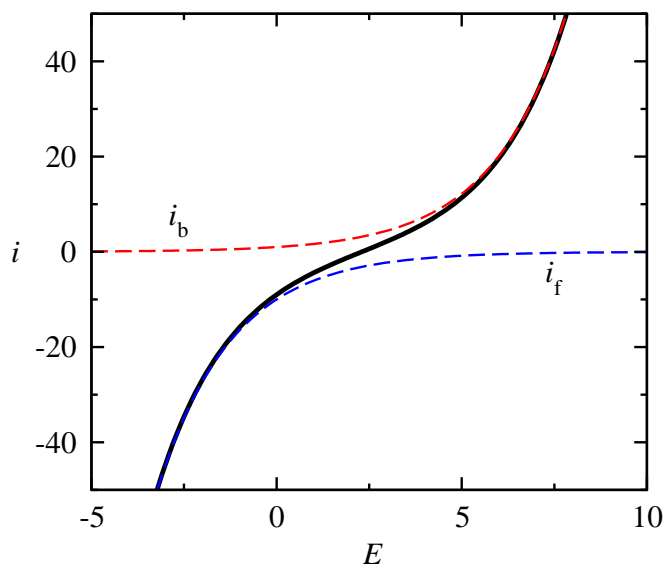
$$nF k_f^0 c_O^* e^{-\frac{\alpha nF}{RT} E_{\text{eq}}} = nF k_b^0 c_R^* e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E_{\text{eq}}}. \quad (6.17)$$

Λύνοντας ως προς το δυναμικό ισορροπίας  $E_{\text{eq}}$  έχουμε,

$$E_{\text{eq}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O^*}{c_R^*}, \quad (6.18)$$

όπου  $E^0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_f^0}{k_b^0}$ . Η Εξ. (6.18) είναι η γνωστή μας εξίσωση Nernst.

<sup>1</sup>Ο εκθετικός όρος που περιλαμβάνει το δυναμικό  $\phi_H$  είναι γνωστός και ως *διόρθωση Frumkin*.



Σχήμα 6.4: Σχηματική παράσταση της εξάρτησης του ολικού ρεύματος  $i$  από το δυναμικό  $E$  και των αντίστοιχων ρευμάτων  $i_f$  και  $i_b$  της καθοδικής και ανοδικής δράσης, αντίστοιχα.

Στην ειδική περίπτωση όπου  $c_O^* = c_R^*$ , το δυναμικό ισορροπίας ταυτίζεται με το πρότυπο δυναμικό  $E_{eq} = E^0$ . Συνεπώς η εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό μπορεί να γραφεί,

$$i = nFk^0 \left[ c_R e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E^0)} - c_O e^{-\frac{\alpha nF}{RT}(E-E^0)} \right] \quad (6.19)$$

όπου,

$$k^0 = k_f^0 e^{-\frac{\alpha nF}{RT} E^0} = k_b^0 e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E^0} \quad (6.20)$$

η πρότυπη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης.

### 6.2.2 Ηλεκτροχημική υπέρταση και ρεύμα ανταλλαγής

Συχνά είναι εύχρηστο να εκφράζεται το ολικό ρεύμα ως προς τη διαφορά μεταξύ του δυναμικού του ηλεκτροδίου και του δυναμικού ισορροπίας. Η διαφορά αυτή ονομάζεται υπέρταση,

$$\eta = E - E_{eq}. \quad (6.21)$$

Αντικαθιστώντας στην Εξ. (6.16), προκύπτει,

$$i = i_0 \left( \frac{c_R}{c_R^*} e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta} - \frac{c_O}{c_O^*} e^{-\frac{\alpha nF}{RT}\eta} \right) \quad (6.22)$$

όπου,

$$i_0 = nFk_f^0 c_O^* e^{-\frac{\alpha nF}{RT} E_{eq}} = nFk_f^0 c_O^* e^{-\frac{\alpha nF}{RT} (E_{eq} - E^0)} \quad (6.23)$$

η *πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής*. Η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής παριστά την ταχύτητα (ρυθμό) με τον οποίο γίνεται η ανοδική (οξειδωση) και καθοδική (αναγωγή) δράση όταν το δυναμικό είναι ίσο με  $E_{eq}$  και το ολικό ρεύμα είναι μηδέν, δηλαδή όταν η ανοδική και καθοδική δράση γίνονται ίδια ταχύτητα. Για το λόγο αυτό, η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής αποτελεί μέτρο χαρακτηρισμού μίας αντίδρασης μεταφοράς φορτίου: Μεγάλο  $i_0$  σημαίνει γρήγορη ταχύτητα μεταφοράς φορτίου ενώ μικρό  $i_0$  αργή ταχύτητα μεταφοράς φορτίου. Προφανώς οι έννοιες 'αργή' και 'γρήγορη' έχουν σχετική έννοια ως προς ένα άλλο στάδιο ή αντίδραση που λαμβάνουν χώρα στο ηλεκτροχημικό σύστημα.

### 6.2.3 Η εξίσωση Butler - Volmer

Στην περίπτωση που οι συγκεντρώσεις στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ταυτίζονται με τις συγκεντρώσεις στον κύριο όγκο του διαλύματος (π.χ. για μικρό ρεύμα ή ανάδευση) τότε η Εξ. (6.22) μετασχηματίζεται στην παρακάτω σχέση,

$$i = i_0 (e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta} - e^{-\frac{\alpha nF}{RT}\eta}), \quad (6.24)$$

η οποία είναι γνωστή ως εξίσωση Butler - Volmer. Μία σχηματική παράσταση της εξίσωσης Butler - Volmer παρουσιάζεται στο Σχ. 6.5.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω, η εξίσωση Butler - Volmer ισχύει μόνο αν αγνοηθεί η επίδραση της διάχυσης των σωματιδίων, οπότε η εξάρτηση του ρεύματος (της ταχύτητας της δράσης) από τις συγκεντρώσεις είναι 'κρυμμένη' μέσα στην έκφραση της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής.

### 6.2.4 Αντίσταση μεταφοράς φορτίου

Για πολύ μικρή υπέρταση  $\eta$ , ή αλλιώς, για δυναμικά πολύ κοντά στο δυναμικό ισορροπίας, οι εκθετικοί όροι της Εξ. (6.24) μπορούν να αναλυθούν σε σειρά Taylor.<sup>2</sup> Υπό αυτές τις συνθήκες, η εξίσωση Butler - Volmer γράφεται,

$$i = i_0 \left( \frac{nF}{RT} \eta \right). \quad (6.25)$$

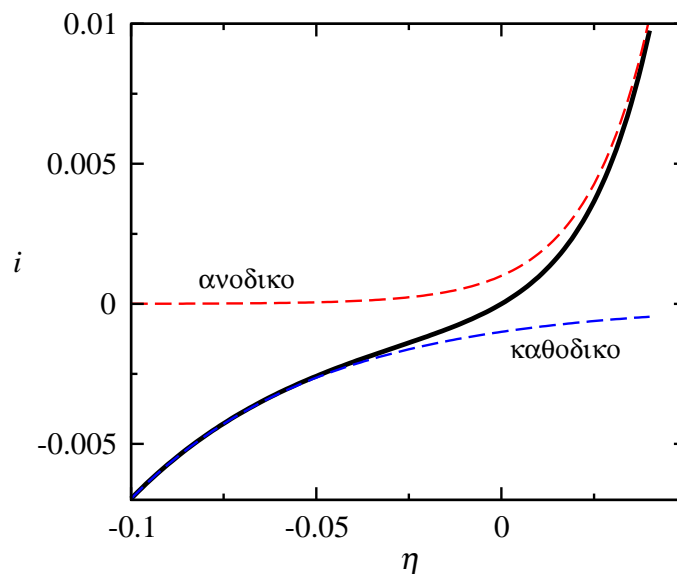
Το κλάσμα,

$$R_{ct} = \frac{RT}{nF A i_0}, \quad (6.26)$$

έχει διαστάσεις αντίστασης και ονομάζεται *αντίσταση μεταφοράς φορτίου*. Προσδιορίζεται πειραματικά από την κλίση της καμπύλης ρεύματος - υπέρτασης και

---

<sup>2</sup> $e^x = 1 + x \dots$



Σχήμα 6.5: Σχηματική παράσταση της εξίσωσης Butler - Volmer και των αντίστοιχων ρευμάτων της καθοδικής και ανοδικής δράσης.

αποτελεί μέτρο του ρεύματος ανταλλαγής, Σχ. 6.6. Προφανώς, μεγάλο  $R_{ct}$  αντιστοιχεί σε αργή μεταφορά φορτίου ενώ μικρό  $R_{ct}$  αντιστοιχεί σε γρήγορη μεταφορά φορτίου.

### 6.2.5 Η εξίσωση Tafel

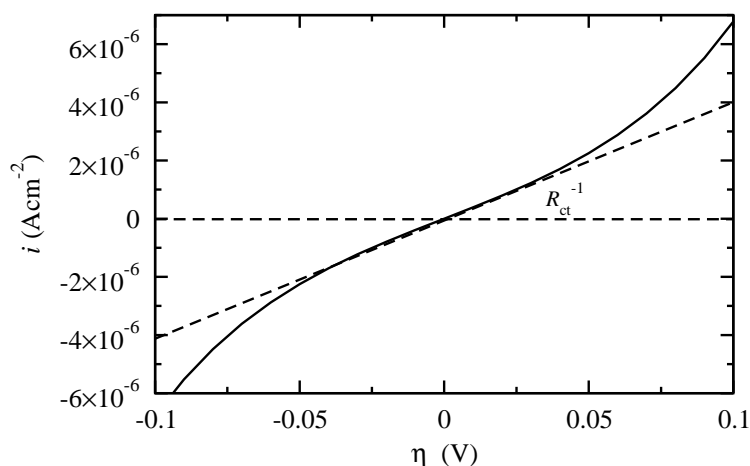
Για μεγάλες θετικές ή αρνητικές υπερτάσεις ο ανοδικός ή καθοδικός όρος, αντίστοιχα, της Εξ. (6.24) μπορεί να αγνοηθεί. Για παράδειγμα, για μεγάλες θετικές τιμές της υπέρτασης έχουμε,

$$i = i_0 e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta}, \quad (6.27)$$

ή λογαριθμώντας,

$$\eta = -\frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_0 + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i. \quad (6.28)$$

Συνεπώς, για υψηλές υπερτάσεις, η υπέρταση εξαρτάται γραμμικά από το λογάριθμο του ολικού ρεύματος. Εξίσωση Tafel μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον πειραματικό προσδιορισμό της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής καθώς η εξάρτηση της υπέρτασης από το λογάριθμο του ρεύματος (για μεγάλες υπερτάσεις) είναι μία γραμμική σχέση.



Σχήμα 6.6: Γραμμική εξάρτηση της εξίσωσης Butler-Volmer για μικρές τιμές υπέρτασης και προσδιορισμός της αντίστασης μεταφοράς φορτίου

Συχνά η εξίσωση Tafel παρουσιάζεται ως εξής,

$$\eta = -\beta_a \log i_0 + \beta_a \log i \quad (6.29)$$

όπου  $\beta_a = 2.303RT/(1 - \alpha)nF$  ο *ανοδικός συντελεστής Tafel*. Ο παράγοντας 2.303 προκύπτει από τη μετατροπή του νεπέριου λογαρίθμου σε δεκαδικό.

Αντίστοιχα, για μεγάλες αρνητικές υπερτάσεις, η εξάρτηση της υπέρτασης από το ρεύμα είναι,

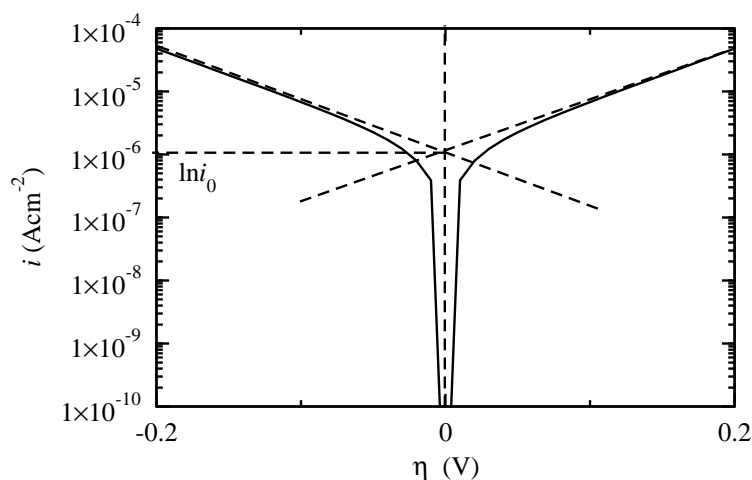
$$\eta = \frac{RT}{\alpha nF} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha nF} \ln |i|. \quad (6.30)$$

ή, με χρήση δεκαδικών λογαρίθμων,

$$\eta = \beta_c \log i_0 - \beta_c \log |i| \quad (6.31)$$

όπου  $\beta_c = 2.303RT/\alpha nF$  ο *καθοδικός συντελεστής Tafel*.

Είναι προφανές ότι από το διάγραμμα της εξάρτησης του ρεύματος από την υπέρταση μπορεί να προσδιορισθεί τόσο ο  $\beta_a$  και  $\beta_c$  (από την κλίση των γραμμικών καμπυλών) όσο και η  $i_0$  (από την τιμή του ρεύματος με πρόεξταση της γραμμικής καμπύλης στο σημείο  $\eta = 0$ ). Ο προσδιορισμός των ανοδικών και καθοδικών συντελεστών Tafel επιτρέπει τον προσδιορισμό του παράγοντα συμμετρίας  $\alpha$  για γνωστό αριθμό ηλεκτρονίων  $n$  που ανταλλάσσονται κατά την οξειδοαναγωγική δράση, ή τον προσδιορισμό του αριθμού των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται θεωρώντας  $\alpha = 0.5$ . Μία εφαρμογή της μεθόδου εφαρμογής της εξίσωσης Tafel παρουσιάζεται στο Σχ. 6.7. Στο σχήμα αυτό, με συνεχείς



Σχήμα 6.7: Εφαρμογή της εξίσωσης Tafel για τον προσδιορισμό της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής

γραμμές παρουσιάζεται η εξίσωση Butler-Volmer σε ημιλογαριθμικές συντεταγμένες. Παρατηρείται ότι για πολύ αρνητικές και πολύ θετικές υπερτάσεις, η εξάρτηση του λογαρίθμου του ρεύματος από την υπερτάση είναι γραμμική. Ισχύει, δηλαδή, η εξίσωση Tafel. Για  $\eta = 0$  η εξίσωση Tafel δίνει  $\ln i = \ln i_0$ , δηλαδή η τιμή της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής προσδιορίζεται από την προέκταση της γραμμικής εξάρτησης ως το σημείο  $\eta = 0$ .

### 6.3 Η ταχύτητα της αντίδρασης και το δυναμικό του ηλεκτροδίου

Η εφαρμογή δυναμικού  $E$  στο ηλεκτρόδιο έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ρεύματος λόγω της τέλεσης της ηλεκτροχημικής αντίδρασης στην επιφάνεια του. Η σχέση που διέπει την εξάρτηση του ρεύματος  $i$  από το δυναμικό  $E$  είναι,

$$i = i_0 \left[ \frac{c_R(0)}{c_R^*} e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta} - \frac{c_O(0)}{c_O^*} e^{\frac{-\alpha nF}{RT}\eta} \right] \quad (6.32)$$

όπου  $c_R(0)$  και  $c_O(0)$  οι συγκεντρώσεις στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου,  $c_R^*$  και  $c_O^*$  οι συγκεντρώσεις στον κύριο όγκο του διαλύματος,  $\eta = E - E_{\text{eq}}$  η υπερτάση, και το δυναμικό ισορροπίας του ηλεκτροδίου δίνεται από την εξίσωση Nernst,

$$E_{\text{eq}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O^*}{c_R^*} \quad (6.33)$$

Παρατηρώντας τη εξάρτηση του ρεύματος από την υπερτάση διαπιστώνουμε ότι όταν το ρεύμα ανταλλαγής  $i_0$  (που είναι μία σταθερά) έχει μικρή σχετική

τιμή, τότε προκειμένου να έχουμε διέλευση ρεύματος  $i$ , δηλαδή προκειμένου η ηλεκτροχημική αντίδραση να λαμβάνει χώρα με κάποιο παρατηρήσιμο ρυθμό, θα πρέπει να εφαρμόσουμε υπέρταση  $\eta$ . Αν όμως το  $i_0$  έχει μία πολύ μεγάλη τιμή για κάθε τιμή του  $i$  τότε,

$$\frac{i}{i_0} = \frac{c_{\text{R}}(0)}{c_{\text{R}}^*} e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta} - \frac{c_{\text{O}}(0)}{c_{\text{O}}^*} e^{-\frac{\alpha nF}{RT}\eta} \approx 0 \quad (6.34)$$

Λύνοντας την παραπάνω σχέση ως προς την υπέρταση και χρησιμοποιώντας την εξίσωση Nernst, προκύπτει ότι,

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{O}}(0)}{c_{\text{R}}(0)} \quad (6.35)$$

Η σχέση έχει μορφή ίδια με αυτή της εξίσωσης Nernst όπου αντί των συγκεντρώσεων στον κύριο όγκο του διαλύματος,  $c_{\text{O}}^*$  και  $c_{\text{R}}^*$  εμφανίζονται οι συγκεντρώσεις στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου,  $c_{\text{O}}$  και  $c_{\text{R}}$ . Η τιμή του δυναμικού  $E$  δεν εξαρτάται πια από τις κινητικές σταθερές αλλά το δυναμικό και οι συγκεντρώσεις βρίσκονται πάντα σε ισορροπία, λόγω της ταχύτατης οξειδοαναγωγικής αντίδρασης. Θα καλούμε ένα τέτοιο σύστημα *αντιστρεπτό* ή *κερνοστιανό*. Ας σημειώσουμε ότι το δυναμικό και οι συγκεντρώσεις βρίσκονται σε ισορροπία παρόλο που ρέει ρεύμα  $i$  στο διάλυμα.

Αν όχι μόνο η κινητική είναι πολύ γρήγορη αλλά επίσης και η κίνηση των ιόντων στο διάλυμα είναι ταχύτατη, τότε μπορούμε να θεωρήσουμε ότι οι συγκεντρώσεις στον κύριο όγκο του διαλύματος και στην επιφάνεια είναι σχεδόν ίσες,  $c_{\text{O}}^* \approx c_{\text{O}}(0)$  και  $c_{\text{R}}^* \approx c_{\text{R}}(0)$ , συνεπώς,

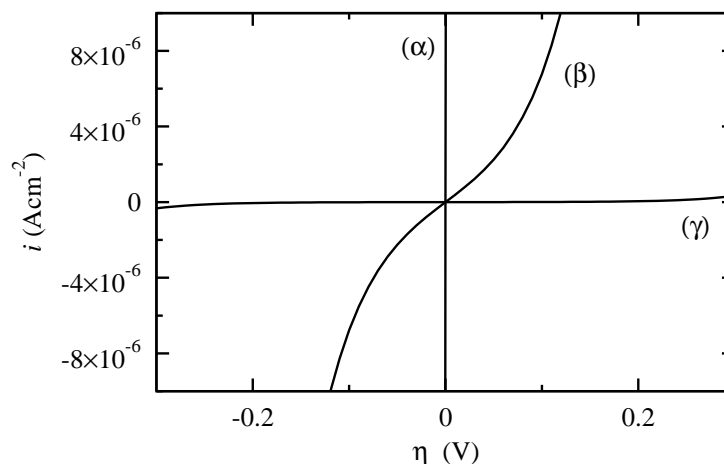
$$E \approx E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{O}}^*}{c_{\text{R}}^*} = E_{\text{eq}} \quad (6.36)$$

δηλαδή το δυναμικό του ηλεκτροδίου ταυτίζεται με το δυναμικό ισορροπίας παρόλο που διέρχεται ρεύμα  $i$  μέσα από το σύστημα. Επίσης, για την υπέρταση θα ισχύει,

$$\eta = E - E_{\text{eq}} \approx 0 \quad (6.37)$$

δηλαδή ρεύμα  $i$  διαρρέει το σύστημα ακόμα κι αν η τιμή της υπέρτασης είναι σχεδόν μηδενική.

Ένα παράδειγμα της επίδρασης του ρεύματος ανταλλαγής παρουσιάζεται στο Σχ. 6.8. Όταν η τιμή  $i_0$  είναι χαμηλή (καμπύλη  $\gamma$ ), απαιτούνται υψηλές τιμές υπέρτασης  $\eta$  προκειμένου να περάσει ρεύμα από το σύστημα. Στην περίπτωση αυτή καλούμε το σύστημα *ιδανικά πολούμενο*. Αντίθετα, για σχετικά υψηλές τιμές του  $i_0$  ακόμα και μικρές τιμές του  $\eta$  έχουν ως αποτέλεσμα τη διέλευση μεγάλου ρεύματος (καμπύλη  $\beta$ ). Για υψηλές τιμές του  $i_0$  ακόμα και απειροελάχιστες τιμές του  $\eta$  προκαλούν τη διέλευση ρεύματος, και ως συνέπεια  $\eta \approx 0$  (καμπύλη  $\alpha$ ). Στην περίπτωση αυτή καλούμε το σύστημα *ιδανικά μη πολούμενο*.



Σχήμα 6.8: Μεταβολή του ρεύματος με την υπέρταση για (α)  $i_0 = 10^{-3} \text{ Acm}^{-2}$ , (β)  $i_0 = 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}$  και (γ)  $i_0 = 10^{-9} \text{ Acm}^{-2}$

## 6.4 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις πολλαπλών σταδίων

### 6.4.1 Ηλεκτροχημικό στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα

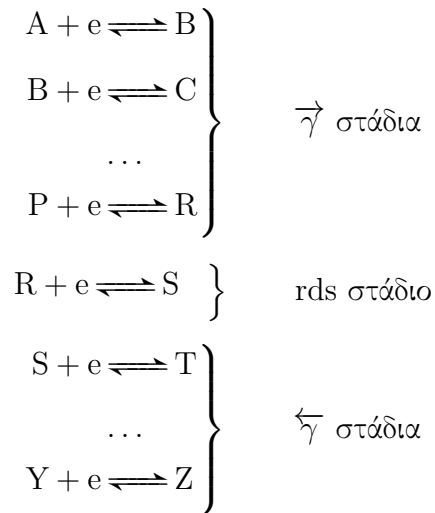
Ως αυτό το σημείο θεωρήθηκε ότι η μεταφορά φορτίου κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση γίνεται σε ένα και μόνο στάδιο. Σε πολλές περιπτώσεις, όμως, η μεταφορά φορτίου γίνεται σε πολλαπλά στάδια, κάθε ένα εκ των οποίων περιλαμβάνει την ανταλλαγή ενός ηλεκτρονίου. Ας θεωρήσουμε, λοιπόν, τα εξής:

- Η μεταφορά φορτίου γίνεται σε  $n$  στάδια
- Κάθε στάδιο περιλαμβάνει την ανταλλαγή ενός μόνο ηλεκτρονίου
- Τα  $\vec{\gamma}$  πρώτα στάδια είναι ταχύτητα και ως εκ τούτου βρίσκονται σε ισορροπία
- Το  $\vec{\gamma} + 1$  στάδιο είναι πολύ αργό και είναι το στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα της συνολικής αντίδρασης (rds, rate determining step).
- Τα τελευταία  $\overleftarrow{\gamma} = n - \vec{\gamma} - 1$  είναι ταχύτητα και ως εκ τούτου βρίσκονται σε ισορροπία

Έστω, λοιπόν, η αντίδραση,



η οποία γίνεται σε  $n$  στάδια, ένα εκ των οποίων είναι το rds. Αναλυτικά, η αντίδραση αυτή θα γράφεται,



Εφόσον, το πρώτο στάδιο βρίσκεται σε ισορροπία, το ρεύμα που αντιστοιχεί στο στάδιο αυτό θα είναι μηδέν,

$$i_1 = F \overleftarrow{k}_{1CB} e^{\frac{(1-\alpha)F}{RT} E} - F \overrightarrow{k}_{1CA} e^{-\frac{\alpha F}{RT} E} = 0 \quad (6.39)$$

άρα, λύνοντας ως προς την συγκέντρωση του B προκύπτει,

$$c_B = K_1 c_A e^{-\frac{FE}{RT}} \quad (6.40)$$

όπου  $K_1 = \frac{\overrightarrow{k}_1}{\overleftarrow{k}_1}$ . Αντίστοιχα, για το δεύτερο στάδιο,

$$c_C = K_2 c_B e^{-\frac{FE}{RT}} = K_1 K_2 c_A e^{-\frac{2FE}{RT}} \quad (6.41)$$

όπου έγινε χρήση και της συνθήκης ισορροπίας του πρώτου σταδίου. Συνολικά, λοιπόν, ακολουθώντας την ίδια διαδικασία για όλα τα  $\overrightarrow{\gamma}$  προκύπτει ότι,

$$c_R = \prod_{i=1}^{\overrightarrow{\gamma}} K_i c_A e^{-\frac{\overrightarrow{\gamma} FE}{RT}} \quad (6.42)$$

Το στάδιο rds που καθορίζει την αντίδραση είναι αργό και δεν βρίσκεται σε ισορροπία. Συνεπώς το ρεύμα που αντιστοιχεί σε αυτό το στάδιο δεν είναι μηδέν. Το ρεύμα αναγωγής του σταδίου αυτού είναι,

$$\overrightarrow{i} = F \overrightarrow{k}_R c_R e^{-\frac{\alpha F}{RT} E} \quad (6.43)$$

ή αλλιώς, κάνοντας χρήση της Εξ. (6.42),

$$\vec{i} = F \vec{k}_R \prod_{i=1}^{\vec{\gamma}} K_i c_A e^{-\frac{(\vec{\gamma}+a)F}{RT} E} \quad (6.44)$$

Αλλά και τα  $\overleftarrow{\gamma}$  στάδια που ακολουθούν το rds βρίσκονται και αυτά σε ισορροπία. Προκειμένου να απαλείψουμε τις συγκεντρώσεις ως θεωρήσουμε αρχικά το  $n$ -οστό στάδιο,

$$i_n = F \overleftarrow{k}_n c_Z e^{\frac{(1-a)F}{RT} E} - F \overrightarrow{k}_n c_Y e^{-\frac{aF}{RT} E} = 0 \quad (6.45)$$

άρα, λύνοντας ως προς την συγκέντρωση του  $\Psi$  προκύπτει,

$$c_Y = K_n c_Z e^{\frac{FE}{RT}} \quad (6.46)$$

όπου  $K_n = \frac{\overleftarrow{k}_n}{\overrightarrow{k}_n}$ . Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία προκύπτει ότι,

$$c_S = \prod_{i=n-\vec{\gamma}-1}^n K_i c_Z e^{\frac{\overleftarrow{\gamma}F}{RT} E} \quad (6.47)$$

Συνεπώς, για το rds το ρεύμα της οξειδωσης είναι,

$$\overleftarrow{i} = F \overleftarrow{k}_R c_S e^{\frac{(1-a)F}{RT} E} \quad (6.48)$$

ή αλλιώς, κάνοντας χρήση της Εξ. (6.47),

$$\overleftarrow{i} = F \overleftarrow{k}_R \prod_{i=n-\vec{\gamma}-1}^{\vec{n}} K_i c_Z e^{\frac{(\overleftarrow{\gamma}+1-a)F}{RT} E} \quad (6.49)$$

Το συνολικό ρεύμα λόγω της ανταλλαγής  $n$  ηλεκτρονίων θα είναι  $i = n(\overleftarrow{i} - \overrightarrow{i})$ , δηλαδή,

$$i = nF \left[ \overleftarrow{k}_R \prod_{i=n-\vec{\gamma}-1}^{\vec{n}} K_i c_Z e^{\frac{(\overleftarrow{\gamma}+1-a)F}{RT} E} - \overrightarrow{k}_R \prod_{i=1}^{\vec{\gamma}} K_i c_A e^{-\frac{(\vec{\gamma}+a)F}{RT} E} \right] \quad (6.50)$$

Όταν το ρεύμα οξειδωσης και αναγωγής γίνονται ίσα κατά απόλυτες τιμές (και ίσα με το ρεύμα ανταλλαγής), το ολικό ρεύμα είναι μηδέν και το δυναμικό ίσο με το δυναμικό ισορροπίας,  $E = E_{eq}$ , δηλαδή,

$$i = 0 \Rightarrow \overrightarrow{i} = \overleftarrow{i} = i_0 \quad (6.51)$$

συνεπώς,

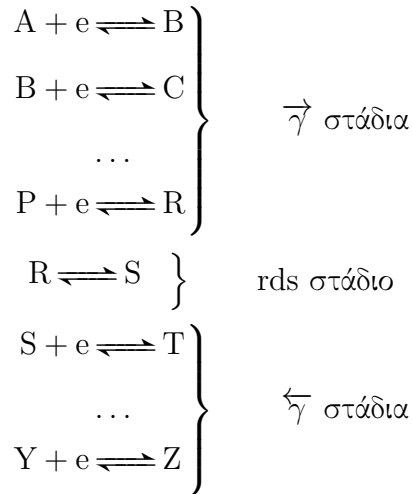
$$i = i_0 \left[ e^{\frac{(\overleftarrow{\gamma}+1-a)F}{RT}(E-E_{eq})} - e^{-\frac{(\overrightarrow{\gamma}+a)F}{RT}(E-E_{eq})} \right] \quad (6.52)$$

Αλλά  $\overleftarrow{\gamma} = n - \overrightarrow{\gamma} - 1$ , συνεπώς  $\overleftarrow{\gamma} + 1 - a = n - \overrightarrow{\gamma} - a$ . Οπότε, η Εξ. (6.52) μπορεί να γραφεί,

$$i = i_0 \left[ e^{\frac{(n-\overrightarrow{\gamma}-a)F}{RT}\eta} - e^{-\frac{(\overrightarrow{\gamma}+a)F}{RT}\eta} \right] \quad (6.53)$$

#### 6.4.2 Χημικό στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα

Στην περίπτωση που το στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα μίας αντίδρασης ανταλλαγής  $n$  ηλεκτρονίων δεν είναι ηλεκτροχημικό αλλά χημικό (δηλαδή δεν περιλαμβάνει ανταλλαγή ηλεκτρονίου) τότε η αντίδραση γράφεται αναλυτικά ως εξής,



Σε αυτή την περίπτωση  $\overrightarrow{\gamma}$  προηγούνται του rds και  $\overleftarrow{\gamma} = n - \overrightarrow{\gamma}$  έπονται του rds. Ακολουθώντας τη διαδικασία της προηγούμενης παραγράφου, προκύπτει ότι,

$$c_R = \prod_{i=1}^{\overrightarrow{\gamma}} K_i c_A e^{-\frac{\overrightarrow{\gamma}F}{RT}E} \quad (6.54)$$

$$c_S = \prod_{i=n-\overrightarrow{\gamma}}^n K_i c_Z e^{\frac{\overleftarrow{\gamma}F}{RT}E} \quad (6.55)$$

Για το ρεύμα οξείδωσης και αναγωγής θα ισχύει,

$$\overrightarrow{i} = F \overrightarrow{k}_R \prod K_i c_A e^{-\frac{\overrightarrow{\gamma}F}{RT}E} \quad (6.56)$$

$$\overleftarrow{i} = F \overleftarrow{k}_R \prod K_i c_Z e^{\frac{\overleftarrow{\gamma}F}{RT}E} \quad (6.57)$$

Συνεπώς, το ολικό ρεύμα είναι,

$$i = i_0 \left[ e^{\frac{(n-\vec{\gamma})F}{RT}\eta} - e^{-\frac{\vec{\gamma}F}{RT}\eta} \right] \quad (6.58)$$

Συγκρίνοντας τις Εξ. (6.53) και (6.58) διαπιστώνεται ότι η εξάρτηση του ρεύματος από την υπέρταση μπορεί να γραφεί σε ενιαία μορφή ως εξής,

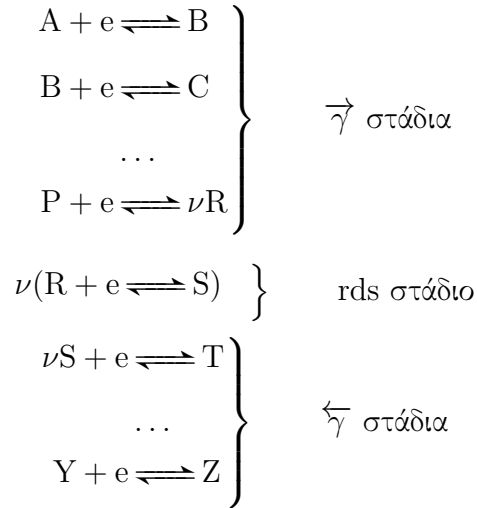
$$i = i_0 \left[ e^{\frac{(n-\vec{\gamma}-ra)F}{RT}\eta} - e^{-\frac{(\vec{\gamma}+ra)F}{RT}\eta} \right] \quad (6.59)$$

όπου,

$$\begin{aligned} r = 0 & \quad \text{όταν το rds είναι χημική αντίδραση} \\ r = 1 & \quad \text{όταν το rds είναι ηλεκτροχημική αντίδραση} \end{aligned}$$

### 6.4.3 Επαναλαμβανόμενο στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα

Στις περιπτώσεις που μελετήθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους θεωρήθηκε ότι το rds συμβαίνει μία και μόνο φορά κατά την πορεία της αντίδρασης. Στην περίπτωση αυτή λέμε ότι ο στοιχειομετρικός αριθμός,  $\nu$  είναι μονάδα. Όταν  $\nu > 1$  τότε το rds επαναλαμβάνεται περισσότερες από μία φορές. Δηλαδή τα στάδια της αντίδρασης ανταλλαγής  $n$  ηλεκτρονίων είναι,



Παρατηρούμε ότι  $\vec{\gamma}$  στάδια προηγούνται του rds, το rds επαναλαμβάνεται  $\nu$  φορές και ακολουθείται από  $\overleftarrow{\gamma} = n - \vec{\gamma} - \nu$  στάδια. Ακολουθώντας τη γνωστή διαδικασία απαλοιφής των συγκεντρώσεων των γρήγορων σταδίων, προκύπτει ότι για τις αναγωγές,

$$c'_R = \prod_{i=1}^{\vec{\gamma}} K_i c_A e^{-\frac{\vec{\gamma}F}{RT}E} \Rightarrow c_R = \left( \prod_{i=1}^{\vec{\gamma}} K_i c_A \right)^{1/\nu} e^{-\frac{(\vec{\gamma}/\nu)F}{RT}E} \quad (6.60)$$

θα πρέπει να παρατηρήσουμε ότι η συγκέντρωση του R είναι υψωμένη στον στοιχειομετρικό συντελεστή λόγω της στοιχειομετρίας της αντίδρασης. Συνεπώς, το ρεύμα της αναγωγής θα είναι,

$$\vec{i} = F \vec{k}_R \left( \prod_{i=1}^{\vec{\gamma}} K_i c_A \right)^{1/\nu} e^{-\frac{(\vec{\gamma}/\nu+a)F}{RT} E} \quad (6.61)$$

Αντίστοιχα, για την οξειδωση,

$$c_S = \left( \prod_{i=n-\vec{\gamma}-\nu}^n K_i c_Z \right)^{1/\nu} e^{\frac{(\vec{\gamma}/\nu)F}{RT} E} \quad (6.62)$$

$$\overleftarrow{i} = F \overleftarrow{k}_R \left( \prod_{i=n-\vec{\gamma}-\nu}^n K_i c_Z \right)^{1/\nu} e^{\frac{(\vec{\gamma}/\nu+1-a)F}{RT} E} \quad (6.63)$$

Συνεπώς, για το συνολικό ρεύμα  $i = n(\overleftarrow{\gamma} - \vec{\gamma})$  θα ισχύει,

$$i = i_0 \left[ e^{\left( \frac{n-\vec{\gamma}}{\nu} - a \right) \frac{F\eta}{RT}} - e^{-\left( \frac{\vec{\gamma}}{\nu} + a \right) \frac{F\eta}{RT}} \right] \quad (6.64)$$

## 6.5 Ημιαμπειρική μελέτη της ταχύτητας για γρήγορη κινητική μεταφοράς φορτίου

Σε όσα αναφέρθηκαν μέχρι στιγμής θεωρήθηκε ότι η ταχύτητα μεταφοράς φορτίου ήταν το αργό στάδιο της ηλεκτροχημικής διεργασίας. Σε πάρα πολλές περιπτώσεις όμως, το αργό στάδιο δεν είναι η μεταφορά φορτίου στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια αλλά η μετακίνηση των αντιδρώντων (ιόντων ή μορίων) ή των προϊόντων από τον κύριο όγκο του διαλύματος προς την ηλεκτροδιακή επιφάνεια και αντίστροφα. Αυτό σημαίνει ότι η διάχυση ή/και ηλεκτρομεταφορά των ιόντων γίνεται αργά σε σχέση με την ταχύτερη μεταφορά φορτίου, οπότε το στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα της διεργασίας είναι η μεταφορά/μετακίνηση των σωματιδίων στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια.

Και στην περίπτωση αυτή, το ηλεκτρικό ρεύμα που ρέει στο ηλεκτροχημικό σύστημα είναι μέτρο της ταχύτητας της διεργασίας αλλά προκειμένου να προσδιορισθεί θα πρέπει να λυθούν οι εξισώσεις μεταφοράς μάζας υπό κατάλληλες οριακές και αρχικές συνθήκες. Για να απλοποιήσουμε το πρόβλημα θα θεωρήσουμε τα εξής:

- Το σύστημα βρίσκεται σε στατική κατάσταση (όλες οι μεταβλητές είναι ανεξάρτητες του χρόνου)

- Όλες οι χωρικές μεταβολές λαμβάνουν χώρα σε μία διάσταση (κατά μήκος της καθέτου  $x$  στο ηλεκτρόδιο)
- Το ηλεκτρόδιο είναι μία ομογενής επιφάνεια που βρίσκεται στο σημείο  $x = 0$
- Οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων για  $x \geq \delta$  είναι ανεξάρτητες του  $x$  και ίσες με αυτές στον κύριο όγκο του διαλύματος. Ο παράγοντας  $\delta$  ονομάζεται *μήκος της στοιβάδας Nernst*. Εντός της στοιβάδας Nernst οι συγκεντρώσεις εξαρτώνται από το  $x$ .

Η τελευταία παραδοχή θεωρήθηκε για πρώτη φορά από τους Nernst και Brünner την περίοδο 1888 - 1904. Σύμφωνα με αυτή την υπόθεση, όλες οι μεταβολές στη σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος είναι περιορισμένες σε μία περιοχή πλησίον του ηλεκτροδίου που έχει μήκος  $\delta$ . Στην περιοχή αυτή η ταχύτητα του ρευστού (διαλύματος) θεωρείται μηδενική. Επίσης, η μεταβολή της συγκέντρωσης των ιόντων που συμμετέχουν στην ηλεκτροδιακή αντίδραση θεωρείται γραμμική και μεταβάλλεται μεταξύ της τιμής εκτός της στοιβάδας Nernst (που ταυτίζεται με τη σταθερή συγκέντρωση στον κύριο όγκο του διαλύματος,  $c^*$ ) και της τιμής στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου,  $c(0)$ . Συνεπώς, η βαθμίδα συγκέντρωσης εντός της στοιβάδας Nernst είναι  $(c^* - c(0))/\delta$ . Τέλος, σύμφωνα με τις υποθέσεις των Nernst και Brünner, οι αριθμοί μεταφοράς θεωρούνται ανεξάρτητοι της συγκέντρωσης - γεγονός που στην πραγματικότητα ισχύει μόνο αν ο ηλεκτρολύτης είναι δυαδικός. Μία σχηματική αναπαράσταση της στοιβάδας Nernst παρουσιάζεται στο Σχ. 6.9.

Υπό αυτές τις συνθήκες απλούστευσης, θα λυθούν τέσσερα ειδικά προβλήματα.

### 6.5.1 Ηλεκτροαπόθεση

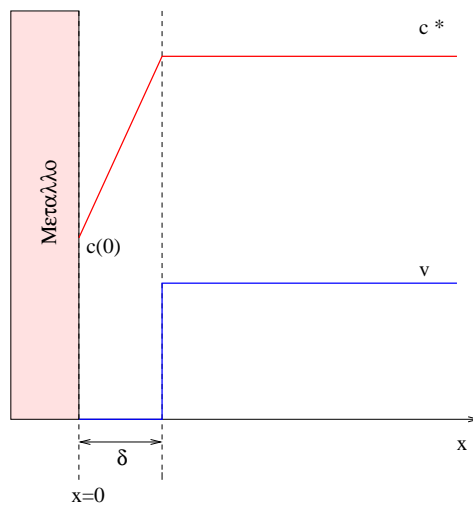
Ας θεωρήσουμε ένα ηλεκτρόδιο μετάλλου  $M$  εμβαπτισμένο σε ένα διάλυμα ιόντων άλατος του ίδιου μετάλλου που έχει διασταθεί πλήρως,



και ας θεωρήσουμε ότι το μεταλλικό ηλεκτρόδιο δρα ως *κάθοδος*, οπότε γίνεται η αναγωγική αντίδραση ηλεκτροαπόθεσης,



δηλαδή το προϊόν  $M$  επικάθεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ως στερεό (δεν επιστρέφει στο διάλυμα). Ας θεωρήσουμε επίσης ότι τα ανιόντα  $A^{z_2}$  δεν



Σχήμα 6.9: Μεταβολή της συγκέντρωσης  $c$  και της ταχύτητας του ρευστού  $v$  σύμφωνα με το μόντελο της στοιβάδας Nernst για μία ηλεκτροδιακή δράση

αντιδρούν (είναι ηλεκτροχημικά ανενεργά). Τέλος ας θεωρήσουμε ότι η μεταφορά ηλεκτρονίου είναι ταχύτερη ενώ η κίνηση των ιόντων από το διάλυμα προς το ηλεκτρόδιο λόγω διάχυσης και ηλεκτρομεταφοράς είναι αργή. Υπενθυμίζεται ότι το πρόβλημα είναι ο προσδιορισμός της εξάρτησης της ταχύτητας της διεργασίας (δηλαδή του ρεύματος) από το δυναμικό.

Το ηλεκτροχημικό κελί βρίσκεται σε *στατική κατάσταση* και συνεπώς το ρεύμα λαμβάνει σταθερή τιμή για κάθε τιμή δυναμικού (διαφορετική, φυσικά, για κάθε τιμή δυναμικού). Εφόσον μόνο τα ιόντα  $M^{z_1}$  είναι ηλεκτροενεργά, το ρεύμα οφείλεται μόνο σε αυτά τα ιόντα. Συνεπώς η εξίσωση Nernst-Planck για τα δύο είδη ιόντων γράφεται,

$$i = -i_1 = -z_1 F D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} - z_1^2 F^2 u_1 c_1 \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (6.67)$$

$$i_2 = 0 = -z_2 F D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x} - z_2^2 F^2 u_2 c_2 \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (6.68)$$

Στις παραπάνω σχέσεις στην ολική πυκνότητα ρεύματος τέθηκε αρνητικό πρόσημο για να δηλώσουμε ότι το ρεύμα είναι *καθοδικό*. Επίσης, θα ισχύει η αρχή της ηλεκτροουδετερότητας, η οποία, στην προκειμένη περίπτωση που στο διάλυμα υπάρχουν μόνο δύο είδη ιόντων, γράφεται ως εξής,

$$z_1 c_1 + z_2 c_2 = 0 \quad (6.69)$$

Οι παραπάνω σχέσεις θα πρέπει να λυθούν για του αγνώστους  $c_1(x)$ ,  $c_2(x)$ ,

$\phi(x)$ . Προφανώς, λόγω της συνθήκης της ηλεκτροουδετερότητας αρκεί ο προσδιορισμός μίας συγκέντρωσης. Τέλος, το δυναμικό του ηλεκτροδίου θα είναι,

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_1 F} \ln c_1(0) \quad (6.70)$$

δεδομένου ότι η ηλεκτροχημική αντίδραση είναι ταχύτατη

Σε απόσταση  $x > \delta$  (εκτός της στοιβάδας Nernst) οι συγκεντρώσεις παραμένουν σταθερές και ίσες με αυτές του κυρίου όγκου του διαλύματος,

$$c_1(x = \delta) = c_1^* \quad (6.71)$$

$$c_2(x = \delta) = c_2^* \quad (6.72)$$

Το πρόβλημα αυτό μπορεί να λυθεί απαλείφοντας αρχικά την εξάρτηση από το δυναμικό  $\phi$  κάνοντας χρήση της Εξ. (6.68). Λύνοντας, λοιπόν, ως προς την βαθμίδα δυναμικού,

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{D_2}{z_2 F u_2 c_2} \frac{\partial c_2}{\partial x} = -\frac{RT}{z_2 F c_1} \frac{\partial c_1}{\partial x} \quad (6.73)$$

Η δεύτερη ισότητα προκύπτει μετά από χρήση της αρχής της ηλεκτροουδετερότητας  $z_2 c_2 = -z_1 c_1$  και της εξίσωσης Einstein  $u_2 = D_2/RT$ . Αντικαθιστώντας στην Εξ. (6.67) προκύπτει,

$$i_1 = z_1 F D_1 \left(1 - \frac{z_1}{z_2}\right) \frac{\partial c_1}{\partial x} \quad (6.74)$$

Παρατηρούμε ότι στο συγκεκριμένο σύστημα, αν και η κίνηση των ιόντων οφείλεται τόσο στην διάχυση όσο και στην ηλεκτρομεταφορά, το ρεύμα καθορίζεται από τη βαθμίδα συγκέντρωσης, δηλαδή από τη διάχυση. Η επίδραση της ηλεκτρομεταφοράς έχει περιληφθεί στον παράγοντα  $\left(1 - \frac{z_1}{z_2}\right)$ . Ολοκλήρωση την Εξ. (6.74) από  $x = 0$  (την επιφάνεια του ηλεκτροδίου έως  $x = \delta$  (το όριο της στοιβάδας Nernst προκύπτει η εξάρτηση της συγκέντρωσης από την απόσταση,

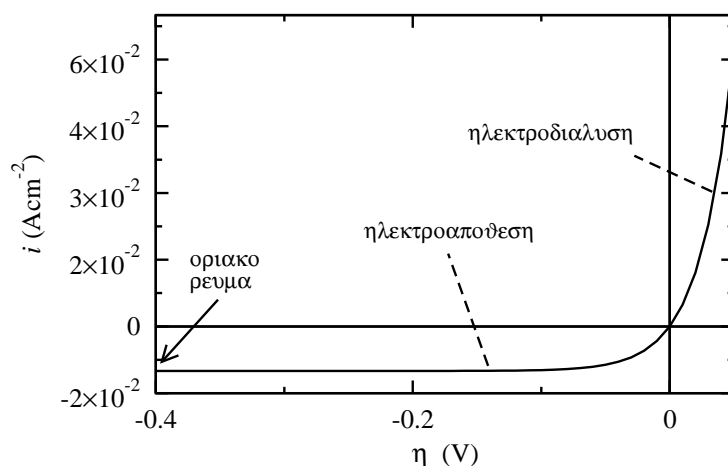
$$c_1(x) = \frac{z_2 i_1}{(z_1 - z_2) D_1 F z_1} (x - \delta) + c_1^* \quad (6.75)$$

Η επιφανειακή συγκέντρωση βρίσκεται θέτοντας  $x = 0$  και  $c(x = 0) = c(0)$ , δηλαδή,

$$c_1(0) = -\frac{z_2 i_1}{(z_1 - z_2) D_1 F z_1} \delta + c_1^* \quad (6.76)$$

Λύνοντας ως προς το ρεύμα,

$$i_1 = \frac{D_1 F z_1}{\delta} (c_1^* - c_1(0)) \left(1 - \frac{z_1}{z_2}\right) \quad (6.77)$$



Σχήμα 6.10: Εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό  $E$  για την ηλεκτροαπόθεση ( $\eta < 0$ ) και την ηλεκτροδιάλυση ( $\eta > 0$ ). Το οριακό ρεύμα παρατηρείται για υψηλές (αρνητικότερες) τιμές δυναμικών.

Παρατηρούμε ότι το ρεύμα παίρνει οριακή (μέγιστη) τιμή όταν  $c_1(0) = 0$ , δηλαδή,

$$i_{\text{lim}} = \frac{z_1 D_1 F}{\delta} c^* \left(1 - \frac{z_1}{z_2}\right) \quad (6.78)$$

Συνδυάζοντας τη σχέση της εξάρτησης του ρεύματος από τη συγκέντρωση και τη σχέση του οριακού ρεύματος προκύπτει,

$$i_1 = i_{\text{lim}} \left(1 - \frac{c(0)}{c^*}\right) \quad (6.79)$$

Ο λόγος της επιφανειακής συγκέντρωσης προς την συγκέντρωση στον κύριο όγκο του διαλύματος (το κλάσμα εντός της παρένθεσης) μπορεί να υπολογισθεί από τη διαφορά του δυναμικού του ηλεκτροδίου μείον το δυναμικό ισορροπίας

$$\eta_c = E - E_{\text{eq}} = \frac{RT}{z_1 F} \ln \frac{c(0)}{c^*} \quad (6.80)$$

όπου το μέγεθος  $\eta_c$  ονομάζεται *υπέρταση συγκέντρωσης*. Συνεπώς, η εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό θα είναι,

$$-i = i_1 = i_{\text{lim}} \left(1 - e^{\frac{z_1 F}{RT} (E - E_{\text{eq}})}\right) = i_{\text{lim}} \left(1 - e^{\frac{z_1 F}{RT} \eta_{\text{conc}}}\right) \quad (6.81)$$

Η εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό για την δράση που μελετάται παρουσιάζεται στο Σχ. 6.10, όταν  $\eta < 0$ . Είναι φανερό ότι για υψηλές (αρνητικότερες) τιμές υπέρτασης το ρεύμα αποκτά οριακή τιμή, ίση με  $-i_{\text{lim}}$ .

### 6.5.2 Ηλεκτροδιάλυση

Ας θεωρήσουμε ένα ηλεκτρόδιο μετάλλου  $M$  εμβαπτισμένο σε ένα διάλυμα ιόντων άλατος του ιδίου μετάλλου που έχει διασταθεί πλήρως,



και ας θεωρήσουμε ότι το μεταλλικό ηλεκτρόδιο δρα ως *άνοδος*, οπότε γίνεται η οξειδωτική αντίδραση ηλεκτροδιάλυσης,



δηλαδή ιόντα του στερεού μετάλλου  $M$  μεταπηδούν από το μεταλλικό ηλεκτρόδιο στο διάλυμα. Ας θεωρήσουμε επίσης ότι τα ανιόντα  $A^{z_2}$  δεν αντιδρούν (είναι ηλεκτροχημικά ανενεργά). Τέλος ας θεωρήσουμε ότι η μεταφορά φορτίου είναι ταχύτατη ενώ η κίνηση των ιόντων από το ηλεκτρόδιο προς το διάλυμα λόγω διάχυσης και ηλεκτρομεταφοράς είναι αργή. Το προς επίλυση πρόβλημα είναι ο προσδιορισμός της εξάρτησης της ταχύτητας της διεργασίας (δηλαδή του ρεύματος) από το δυναμικό.

Το ηλεκτροχημικό κελί βρίσκεται σε *στατική κατάσταση* και συνεπώς το ρεύμα λαμβάνει σταθερή τιμή για κάθε τιμή δυναμικού (διαφορετική, φυσικά, για κάθε τιμή δυναμικού). Εφόσον μόνο τα ιόντα  $M^{z_1}$  είναι ηλεκτροενεργά, το ρεύμα οφείλεται μόνο σε αυτά τα ιόντα. Συνεπώς η εξίσωση Nernst-Planck για τα δύο είδη ιόντων γράφεται,

$$i = i_1 = -z_1 F D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} - z_1^2 F^2 u_1 c_1 \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (6.84)$$

$$i_2 = 0 = -z_2 F D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x} - z_2^2 F^2 u_2 c_2 \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (6.85)$$

Στις παραπάνω σχέσεις στην ολική πυκνότητα ρεύματος τέθηκε θετικό πρόσημο για να δηλώσουμε ότι το ρεύμα είναι *ανοδικό*. Στο διάλυμα υπάρχουν μόνο δύο είδη ιόντων, συνεπώς η αρχή της ηλεκτροουδετερότητας γράφεται ως εξής,

$$z_1 c_1 + z_2 c_2 = 0 \quad (6.86)$$

Οι παραπάνω σχέσεις θα πρέπει να λυθούν για του αγνώστους  $c_1(x)$ ,  $\phi(x)$ . Τέλος, το δυναμικό του ηλεκτροδίου θα είναι,

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_1 F} \ln c_1(0) \quad (6.87)$$

δεδομένου ότι η ηλεκτροχημική αντίδραση είναι ταχύτατη

Ας θεωρήσουμε ότι σε απόσταση  $x > \delta$  (εκτός της στοιβάδας Nernst) οι συγκεντρώσεις παραμένουν σταθερές και ίσες με αυτές του κυρίου όγκου του διαλύματος,

$$c_1(x = \delta) = c_1^* \quad (6.88)$$

$$c_2(x = \delta) = c_2^* \quad (6.89)$$

Το πρόβλημα αυτό μπορεί να λυθεί ανάλογα με το πρόβλημα της ηλεκτροδιάλυσης. Συνεπώς, μετά από απαλοιφή του δυναμικού προκύπτει,

$$i_1 = -z_1 F D_1 \left(1 - \frac{z_1}{z_2}\right) \frac{\partial c_1}{\partial x} \quad (6.90)$$

Παρατηρούμε ότι και σε αυτό το σύστημα, αν και η κίνηση των ιόντων οφείλεται τόσο στην διάχυση όσο και στην ηλεκτρομεταφορά, το ρεύμα καθορίζεται από τη βαθμίδα συγκέντρωσης, δηλαδή από τη διάχυση.

Η επιφανειακή συγκέντρωση μπορεί να βρεθεί Εξ. (6.90)

$$c_1(0) = -\frac{i_1 z_2}{(z_2 - z_1) D_1 F z_1} \delta + c_1^* \quad (6.91)$$

και λύνοντας πως το το ρεύμα,

$$i_1 = -\frac{z_1 F D_1}{\delta} (c_1^* - c_1(0)) \left(1 - \frac{z_1}{z_2}\right) \quad (6.92)$$

Παρατηρούμε ότι στην περίπτωση της ηλεκτροδιάλυσης, η επιφανειακή συγκέντρωση  $c_1(0)$  δεν είναι δυνατόν να λάβει μηδενική τιμή δεδομένου ότι η διάχυση και ηλεκτρομεταφορά από την επιφάνεια προς το διάλυμα είναι η αργή δράση και η μεταφορά φορτία η ταχεία δράση. Συνεπώς δεν αναμένεται οριακό ρεύμα για την ηλεκτροδιάλυση μετάλλου σε διάλυμα άλατος του.

Η εξάρτηση του ρεύματος ηλεκτροδιάλυσης ως προς το δυναμικό μπορεί, παρόλα αυτά, να προσδιορισθεί κάνοντας χρήση του οριακού ρεύματος της καθοδικής δράσης δηλαδή της ηλεκτροαπόθεσης, Εξ. (6.78). Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία με την περίπτωση της ηλεκτροαπόθεσης η Εξ. (6.92) γράφεται,

$$i = i_1 = i_{\text{lim}} \left( e^{\frac{z_1 F}{RT} (E - E_{\text{eq}})} - 1 \right) \quad (6.93)$$

όπου  $E - E_{\text{eq}} > 0$ . Να σημειωθεί για άλλη μία φορά ότι το οριακό ρεύμα  $i_{\text{lim}}$  στην παραπάνω εξίσωση είναι το οριακό ρεύμα της καθοδικής δράσης, δηλαδή της ηλεκτροαπόθεσης ιόντων  $M^{z_1}$  σε μεταλλικό ηλεκτρόδιο  $M$ .

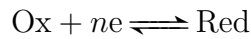
Η εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό για την δράση που μελετάται παρουσιάζεται στο Σχ. 6.10, όταν  $\eta > 0$ . Είναι φανερό ότι για υψηλές (θετικές)

τιμές υπέρτασης η το ρεύμα δεν αποκτά οριακή τιμή, αντίθετα με την περίπτωση της ηλεκτροαπόθεσης που η απολύτως μέγιστη τιμή ρεύματος είναι ίση με  $i_{lim}$ .

Φυσικά, είναι δύσκολο να φαντασθεί κανείς ότι στην περίπτωση της ηλεκτροδιάλυσης θα αυξάνει συνέχεια καθώς εφαρμόζεται δυναμικό θετικότερο του δυναμικού ισορροπίας. Πραγματικά, η αύξηση αυτή θα σταματήσει καθώς για θετικά δυναμικά η επιφάνεια του ηλεκτροδίου μπορεί να καλυφθεί από μη ηλεκτροενεργά είδη (π.χ. από στερεό άλας MA όταν η συγκέντρωση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου γίνει τόση ώστε να ικανοποιείται το  $K_{SP}$  του άλατος) και έτσι να παρεμποδίζεται η ηλεκτροδιάλυση.

### 6.5.3 Οξειδοαναγωγή παρουσία του Ox απουσία του Red

Ας θεωρήσουμε μία οξειδοαναγωγική αντίδραση που γίνεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου χωρίς να συμμετέχει το ίδιο το ηλεκτρόδιο στην οξειδοαναγωγική δράση,



Στην περίπτωση αυτή θα δεχθούμε δύο ακόμα παραδοχές:

- Η επίδραση της ηλεκτρομεταφοράς μπορεί να αγνοηθεί (π.χ. προσθέτοντας στο διάλυμα ικανή ποσότητα ηλεκτρο-ανενεργού ηλεκτρολύτη, δηλ. φέροντα ηλεκτρολύτη ή αν τα σωματίδια είναι μόρια και όχι ιόντα)
- Το συστατικό Red δεν υπάρχει αρχικά στο διάλυμα

Η μετακίνηση των σωματιδίων στο διάλυμα θα γίνεται αποκλειστικά λόγω διάχυσης,

$$j_O = -D_O \frac{\partial c_O}{\partial x} \quad (6.94)$$

$$j_R = -D_R \frac{\partial c_R}{\partial x} \quad (6.95)$$

Επειδή η μεταφορά φορτίου είναι ταχύτατη, το δυναμικό του ηλεκτροδίου θα δίνεται από την εξίσωση Nernst,

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O(0)}{c_R(0)} \quad (6.96)$$

Το ηλεκτρικό ρεύμα λόγω της οξειδοαναγωγής θα είναι,

$$-i = i_c = -i_a = nFj_O = -nFj_R \quad (6.97)$$

Ολοκληρώνοντας εντός της στοιβάδας Nernst και λαμβάνοντας υπόψη ότι στα όρια της στοιβάδα αυτής οι συγκεντρώσεις είναι  $c_O = c_O^*$  και  $c_R = 0$  προκύπτει,

$$i = \frac{nFD_O}{\delta_O}(c_O^* - c_O(0)) \quad (6.98)$$

$$i = \frac{nFD_R}{\delta_R}c_R(0) \quad (6.99)$$

Παρατηρούμε ότι, όταν η επιφανειακή συγκέντρωση του Ox γίνει μηδέν τότε το καθοδικό ρεύμα αποκτά οριακή τιμή ίση με,

$$i_{\text{lim,c}} = \frac{nFD_O}{\delta_O}c_O^* \quad (6.100)$$

Ο λόγος της επιφανειακής συγκέντρωσης του Ox ως προς τη συγκέντρωση στον κύριο όγκο του διαλύματος είναι,

$$\frac{c_O(0)}{c_O^*} = 1 - \frac{i}{i_{\text{lim,c}}} \Rightarrow c_O(0) = \frac{(i_{\text{lim,c}} - i)\delta_O}{nFD_O} \quad (6.101)$$

Συνδυάζοντας τις Εξ. (6.96), (6.99) και (6.101) προκύπτει η εξάρτηση ρεύματος-δυναμικού για το συγκεκριμένο σύστημα,

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_O\delta_R}{D_R\delta_O} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{i_{\text{lim,c}} - i}{i} \right) \quad (6.102)$$

#### 6.5.4 Οξειδοαναγωγή παρουσία των Ox και Red

Στην περίπτωση που η οξειδοαναγωγική αντίδραση γίνεται με εξ' αρχής παρουσία των Ox και Red τότε η Εξ. (6.99) μετατρέπεται στην παρακάτω,

$$i = -\frac{nFD_R}{\delta_R}(c_R^* - c_R(0)) \quad (6.103)$$

Παρατηρούμε, λοιπόν, ότι στην περίπτωση αυτή μπορεί να εμφανισθεί οριακό ρεύμα για την ανοδική δράση, δηλαδή όταν  $c_R(0) = 0$ ,

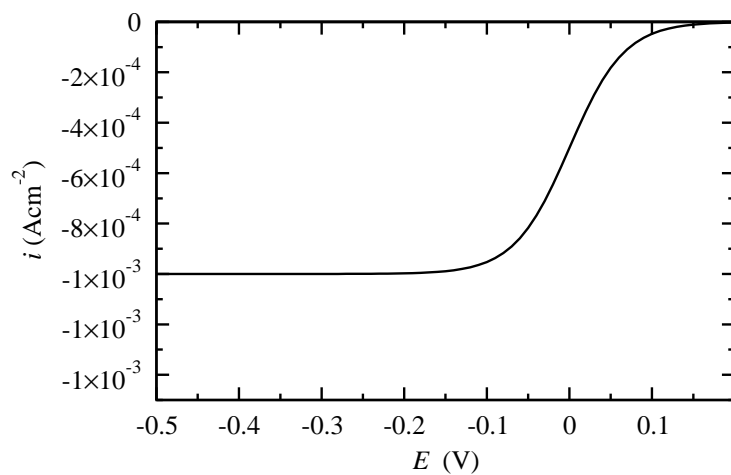
$$i_{\text{lim,a}} = -\frac{nFD_R}{\delta_R}c_R^* \quad (6.104)$$

Η επιφανειακή συγκέντρωση του Red, θα είναι,

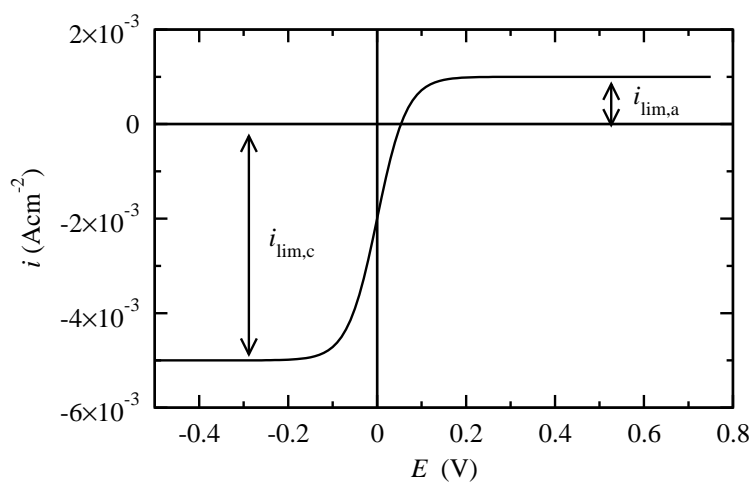
$$\frac{c_R(0)}{c_R^*} = 1 - \frac{i}{i_{\text{lim,a}}} \Rightarrow c_R(0) = \frac{(i - i_{\text{lim,a}})\delta_R}{nFD_R} \quad (6.105)$$

Συνδυάζοντας τις Εξ. (6.96), (6.101), και (6.105) προκύπτει η εξάρτηση ρεύματος-δυναμικού για αυτήν την περίπτωση,

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_O\delta_R}{D_R\delta_O} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{i_{\text{lim,c}} - i}{i - i_{\text{lim,a}}} \right) \quad (6.106)$$



Σχήμα 6.11: Εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό  $E$  για την οξειδοαναγωγική αντίδραση, απουσία αρχικά του Red. Το οριακό ρεύμα παρατηρείται για υψηλές (αρνητικότερες) τιμές δυναμικού.



Σχήμα 6.12: Εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό  $E$  για την οξειδοαναγωγική αντίδραση, παρουσία αρχικά και του Ox και του Red. Το οριακό ρεύμα παρατηρείται για υψηλές αρνητικότερες και υψηλές θετικότερες τιμές δυναμικού.

## 6.6 Ημιεμπειρική μελέτη της ταχύτητας υπό μικτό έλεγχο

Σύμφωνα με την γενική εξίσωση (6.16), το ρεύμα εξαρτάται από το λόγω των επιφανειακών συγκεντρώσεων προς τις συγκεντρώσεις στον κύριο όγκο του διαλύματος. Οι ημιεμπειρικές σχέσεις που παρήχθησαν πιο πάνω μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να βρεθεί η εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό του ηλεκτροδίου όταν η διεργασία μπορεί να ελέγχεται τόσο από τη διάχυση όσο και από τη μεταφορά φορτίου.

Συνεπώς, χρησιμοποιώντας την Εξ. (6.16) και τις Εξ. (6.101), (6.105), προκύπτει η παρακάτω εξάρτηση,

$$i = i_0 \left[ \left( 1 - \frac{i}{i_{\text{lim},a}} \right) e^{\frac{(1-a)nF}{RT}\eta} - \left( 1 - \frac{i}{i_{\text{lim},c}} \right) e^{-\frac{anF}{RT}\eta} \right] \quad (6.107)$$

Από τη σχέση αυτή παρατηρούμε ότι για μία οξειδοαναγωγική αντίδραση η εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό θα δίνεται από την εξίσωση Butler-Volmer μόνον όταν  $i \ll i_{\text{lim},c}$  και  $i \ll i_{\text{lim},a}$ . Δηλαδή, η εξίσωση Butler-Volmer, Εξ. (6.24), ισχύει όταν το ρεύμα είναι πολύ μικρότερο από το οριακό ρεύμα ή αλλιώς όταν το εφαρμοζόμενο δυναμικό δεν είναι μακριά από δυναμικό ισορροπίας (δηλαδή για μικρές υπερτάσεις).

Αν το συστατικό Red δεν υπάρχει εζ' αρχής στο διάλυμα, τότε η Εξ. (6.107) γράφεται,

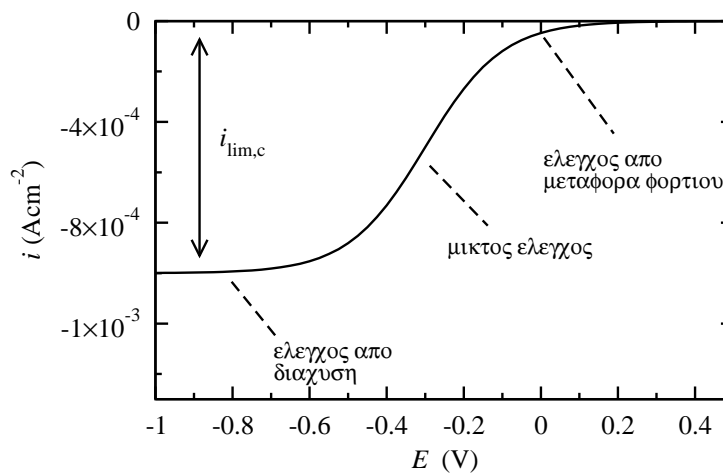
$$i = -i_0 \left( 1 - \frac{i}{i_{\text{lim},c}} \right) e^{-\frac{anF}{RT}\eta} \quad (6.108)$$

ή, λύνοντας ως προς  $i$ ,

$$i = -i_0 \left( 1 + \frac{i_0 e^{-\frac{anF}{RT}\eta}}{i_{\text{lim},c}} \right)^{-1} e^{-\frac{anF}{RT}\eta} \quad (6.109)$$

Η σχέση αυτή εκφράζει τον μικτό έλεγχο της ηλεκτροχημικής καθοδικής δράσης από διάχυση και μεταφορά φορτίου σύμφωνα με την ημιεμπειρική μέθοδο αντιμετώπισης του προβλήματος.

Στο Σχ. 6.13 παρουσιάζεται η εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό για μία ηλεκτροχημική διεργασία η ταχύτητα της οποίας μπορεί να καθορίζεται τόσο από διάχυση όσο και από τη μεταφορά φορτίου. Για μικρές καθοδικές υπερτάσεις (χαμηλή πυκνότητα ρεύματος), η ταχύτητα καθορίζεται από τη μεταφορά φορτίου και διέπεται από την εξίσωση Butler-Volmer. Για μεγάλες υπερτάσεις, η ταχύτητα καθορίζεται πλήρως από τη διάχυση και παρατηρείται οριακό καθοδικό ρεύμα. Σε ενδιάμεσες τιμές ο έλεγχος είναι μικτός, καθορίζεται, δηλαδή, τόσο από διάχυση των σωματιδίων όσο και από την ταχύτητα της οξειδοαναγωγικής δράσης στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια.



Σχήμα 6.13: Μικτός έλεγχος της ταχύτητας της αντίδρασης: Για μικρές καθοδικές υπερτάσεις (χαμηλή πυκνότητα ρεύματος), η ταχύτητα καθορίζεται από τη μεταφορά φορτίου και διέπεται από την εξίσωση Butler-Volmer. Για μεγάλες υπερτάσεις, η ταχύτητα καθορίζεται πλήρως από τη διάχυση. Σε ενδιάμεσες τιμές ο έλεγχος είναι μικτός.

### 6.7 Η ταχύτητα της διεργασίας για γρήγορη μεταφορά φορτίου και αργή διάχυση σε μη στατική κατάσταση

Προκειμένου να λυθεί το πρόβλημα του προσδιορισμού της ταχύτητας μίας νερυστιανής ηλεκτροχημικής δράσης όταν η μεταφορά μάζας στο διάλυμα καθορίζεται από τη διάχυση, θεωρήθηκε ότι το σύστημα βρίσκεται σε *στατική κατάσταση*. Επίσης, ορίσθηκε αυθαίρετα μία παράμετρος  $\delta$  (το μήκος της στοιβάδας Nernst) η οποία θεωρήθηκε σταθερή.

Στην παράγραφο αυτή θα άρουμε αυτές τις δύο συμβάσεις. Θα θεωρήσουμε ότι το σύστημα δεν είναι να στατική κατάσταση καθώς επίσης δεν θα γίνει χρήση της αυθαίρετης έννοιας της στοιβάδα Nernst. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ύπαρξη της στοιβάδας Nernst μπορεί να υποτεθεί μόνο σε περιπτώσεις που η υδροδυναμικές συνθήκες του προβλήματος το επιτρέπουν.

Εφόσον το σύστημα τώρα θα βρίσκεται σε μη στατική κατάσταση, θα πρέπει να θεωρηθεί ότι η μεταβολή των συγκεντρώσεων από το χρόνο δίνεται από την αρχή της διατήρησης της μάζας, η οποία σε μία διάσταση γράφεται,

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = -\frac{\partial j_k}{\partial x}$$

Όπως θα δούμε αμέσως παρακάτω, στην περίπτωση που η ροή των σωματιδίων  $j_k$  οφείλεται αποκλειστικά στη διάχυση, τότε η αρχή διατήρησης της μάζας

ανάγεται στον δεύτερο νόμο του Fick.

### 6.7.1 Διατύπωση του προβλήματος

Έστω ένα ηλεκτροχημικό σύστημα όπου στο ηλεκτρόδιο εργασίας λαμβάνει χώρα η εξής οξειδοαναγωγική δράση,



δηλαδή το χημικό είδος Ox προσλαμβάνει  $n$  ηλεκτρόνια (οξειδώνεται) παράγοντας το χημικό είδος Red το οποίο προσδίδει  $n$  ηλεκτρόνια (ανάγεται) προς Ox.

Ας θεωρήσουμε τις παρακάτω παραδοχές:

1. Η κίνηση των ιόντων ή μορίων στο διάλυμα γίνεται μόνο κατά τη διεύθυνση  $x$ , κάθετα προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας.
2. Αρχικά (για χρόνο  $t = 0$ ) μόνο το χημικό είδος Ox υπάρχει στο διάλυμα.
3. Πολύ μακριά από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου (για  $x \rightarrow \infty$ ) η συγκέντρωση του Ox παραμένει σταθερή παρόλο που το χημικό είδος καταναλώνεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου λόγω της οξείδωσης.
4. Πολύ μακριά από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου (για  $x \rightarrow \infty$ ) η συγκέντρωση του Red παραμένει σταθερή και ίση με το μηδέν παρόλο που το χημικό είδος παράγεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου λόγω της αναγωγής.
5. Η οξειδοαναγωγική αντίδραση είναι ταχύτατη, συνεπώς θεωρείται ότι βρίσκεται πάντα σε ισορροπία (Νερνστιανή δράση).
6. Η κίνηση των χημικών ειδών στο διάλυμα οφείλεται αποκλειστικά στη διάχυση.

Υπό τις παραπάνω παραδοχές, η αρχή διατήρησης της μάζας για οποιοδήποτε σημείο του διαλύματος (για κάθε  $x$ ) γράφεται,

$$\frac{\partial c_{\text{O}}}{\partial t} = D_{\text{O}} \frac{\partial^2 c_{\text{O}}}{\partial x^2} \quad (6.111)$$

$$\frac{\partial c_{\text{R}}}{\partial t} = D_{\text{R}} \frac{\partial^2 c_{\text{R}}}{\partial x^2} \quad (6.112)$$

όπου  $c_{\text{O}}(x, t)$  και  $c_{\text{R}}(x, t)$  οι συγκεντρώσεις των Ox και Red στο σημείο  $x$ , τον χρόνο  $t$  και  $D_{\text{O}}$  και  $D_{\text{R}}$  οι συντελεστές διάχυσης των Ox και Red.

Σύμφωνα με τις παραδοχές του προβλήματος, οι αρχικές συνθήκες είναι,

$$c_{\text{O}}(x, t = 0) = c_{\text{O}}^* \quad (6.113)$$

$$c_{\text{R}}(x, t = 0) = 0 \quad (6.114)$$

όπου  $c_{\text{O}}^*$  η αρχική συγκέντρωση του Ox. Οι οριακές συνθήκες είναι,

$$c_{\text{O}}(x \rightarrow \infty, t) = c_{\text{O}}^* \quad (6.115)$$

$$c_{\text{R}}(x \rightarrow \infty, t) = 0 \quad (6.116)$$

καθώς επίσης,

$$D_{\text{O}} \frac{\partial c_{\text{O}}}{\partial x} \Big|_{x=0} = -D_{\text{R}} \frac{\partial c_{\text{R}}}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (6.117)$$

Τέλος, υπό την παραδοχή ότι η οξειδοαναγωγική δράση είναι Νερνστιανή, για κάθε χρόνο  $t$  θα ισχύει η εξίσωση Nernst για τις επιφανειακές συγκεντρώσεις των Ox και Red,

$$c_{\text{O}}(x = 0, t) = c_{\text{R}}(x = 0, t) \exp \left[ \frac{nF}{RT} (E - E^0) \right] \quad (6.118)$$

Η λύση του παραπάνω προβλήματος αρχικών-οριακών συνθηκών θα μας δώσει την εξάρτηση των συγκεντρώσεων  $c_{\text{O}}$  και  $c_{\text{R}}$  από την απόσταση  $x$  σε κάθε χρονική στιγμή  $t$  όταν το δυναμικό του ηλεκτροδίου είναι  $E$ .

### 6.7.2 Η λύση του προβλήματος

Το πρόβλημα αρχικών-οριακών συνθηκών μπορεί να λυθεί σχετικά εύκολα μετασχηματίζοντας με μετασχηματισμό Laplace. Συνεπώς έχουμε,<sup>3</sup>

$$s\bar{c}_{\text{O}}(x, s) - c_{\text{O}}^* = D_{\text{O}} \frac{d^2 \bar{c}_{\text{O}}(x, s)}{dx^2} \quad (6.119)$$

$$s\bar{c}_{\text{R}}(x, s) = D_{\text{O}} \frac{d^2 \bar{c}_{\text{R}}(x, s)}{dx^2} \quad (6.120)$$

Παρατηρούμε ότι το σύστημα μετασχηματίστηκε σε ένα πρόβλημα οριακών τιμών με συνήθεις διαφορικές εξισώσεις και οριακές συνθήκες,<sup>4</sup>

$$\bar{c}_{\text{O}}(x \rightarrow \infty, s) = \frac{c_{\text{O}}^*}{s} \quad (6.121)$$

$$\bar{c}_{\text{R}}(x \rightarrow \infty, s) = 0 \quad (6.122)$$

$$D_{\text{O}} \frac{\partial \bar{c}_{\text{O}}}{\partial x} \Big|_{x=0} = -D_{\text{R}} \frac{\partial \bar{c}_{\text{R}}}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (6.123)$$

<sup>3</sup>Κάνοντας χρήση της ιδιότητας του μετασχηματισμού Laplace:  $\mathcal{L}(f') = s\mathcal{L}(f) - f(0)$

<sup>4</sup>Κάνοντας χρήση της ιδιότητας του μετασχηματισμού Laplace:  $\mathcal{L}(\alpha) = \alpha/s$ , όπου  $\alpha$  σταθερά.

Τέλος, η εξίσωση Nernst σε μετασχηματισμένες μεταβλητές γράφεται,<sup>5</sup>

$$\bar{c}_O(x=0, s) = \bar{c}_R(x=0, s) \exp \left[ \frac{nF}{RT} (E - E^0) \right] \quad (6.124)$$

θεωρώντας ότι το δυναμικό του ηλεκτροδίου  $E$  δεν εξαρτάται από το χρόνο (είναι σταθερά).

Η Εξ. (6.120) είναι μία ομογενής συνήθης διαφορική εξίσωση δευτέρας τάξης. Το χαρακτηριστικό πολυώνυμο της εξίσωσης αυτής είναι,

$$D_R \lambda^2 - s = 0 \quad (6.125)$$

με λύση,

$$\lambda = \pm \sqrt{\frac{s}{D_R}} \quad (6.126)$$

Συνεπώς, η λύση της Εξ. (6.120) είναι της μορφής  $\bar{c}_R(x, s) = B_1(s)e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}}x} + B_2(s)e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}x}$ . Αλλά, λόγω της οριακής συνθήκης Εξ. (6.122), έχουμε  $B_1(s) = 0$ , άρα,

$$\bar{c}_R(x, s) = B_2(s)e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}x} \quad (6.127)$$

Η Εξ. (6.119) είναι μία μη-ομογενής συνήθης διαφορική εξίσωση δευτέρου βαθμού. Το χαρακτηριστικό πολυώνυμο της αντίστοιχης ομογενούς είναι,

$$D_O \lambda^2 - s = 0 \quad (6.128)$$

με λύση,

$$\lambda = \pm \sqrt{\frac{s}{D_O}} \quad (6.129)$$

Συνεπώς, η γενική λύση της αντίστοιχης ομογενούς είναι της μορφής  $\bar{c}_O(x, s)_{g.h} = A_1(s)e^{\sqrt{\frac{s}{D_O}}x} + A_2(s)e^{-\sqrt{\frac{s}{D_O}}x}$ . Η ειδική λύση της μη-ομογενούς εξίσωσης είναι.

$$\bar{c}_O(x, s)_{p.s.} = A_3(s) \quad (6.130)$$

Η σταθερά  $A_3(s)$  μπορεί να προσδιορισθεί αντικαθιστώντας την ειδική λύση στην Εξ. (6.119), δηλαδή,

$$-sA_3(s) + c_O^* = 0 \Rightarrow A_3(s) = \frac{c_O^*}{s} \quad (6.131)$$

---

<sup>5</sup>Κάνοντας χρήση της ιδιότητας του μετασχηματισμού Laplace:  $\mathcal{L}(af(t)) = a\mathcal{L}(f)$ , όπου  $a$  σταθερά.

Συνεπώς, η λύση της μη ομογενούς εξίσωσης Εξ. (6.119), είναι,

$$\bar{c}_O(x, s) = A_1(s)e^{\sqrt{\frac{s}{D_O}}x} + A_2(s)e^{-\sqrt{\frac{s}{D_O}}x} + \frac{c_O^*}{s} \quad (6.132)$$

Λόγω, όμως της οριακής συνθήκης Εξ. (6.121), για την πρώτη σταθερά ισχύει  $A_1(s) = 0$ , συνεπώς,

$$\bar{c}_O(x, s) = A_2(s)e^{-\sqrt{\frac{s}{D_O}}x} + \frac{c_O^*}{s} \quad (6.133)$$

Παραμένει ο προσδιορισμός των σταθερών  $A_2(s)$  και  $B_2(s)$ . Αντικαθιστώντας τις λύσεις στην οριακή συνθήκη Εξ. (6.123) προκύπτει,

$$D_O\sqrt{\frac{s}{D_O}}A_2(s) = -D_R\sqrt{\frac{s}{D_R}}B_2(s) \quad (6.134)$$

ή αλλιώς,

$$B_2(s) = -\sqrt{\frac{D_O}{D_R}}A_2(s) \quad (6.135)$$

άρα, οι λύσεις γράφονται ως εξής,

$$\bar{c}_O(x, s) = A_2(s)e^{-\sqrt{\frac{s}{D_O}}x} + \frac{c_O^*}{s} \quad (6.136)$$

$$\bar{c}_R(x, s) = -\sqrt{\frac{D_O}{D_R}}A_2(s)e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}x} \quad (6.137)$$

Τέλος, παραμένει ο προσδιορισμός της  $A_2(s)$ . Για να προσδιορισθεί, χρησιμοποιούμε τη συνθήκη της αντιστρεπτότητας, δηλαδή της εξίσωση Nernst της μορφής της Εξ. (6.124), δηλαδή,

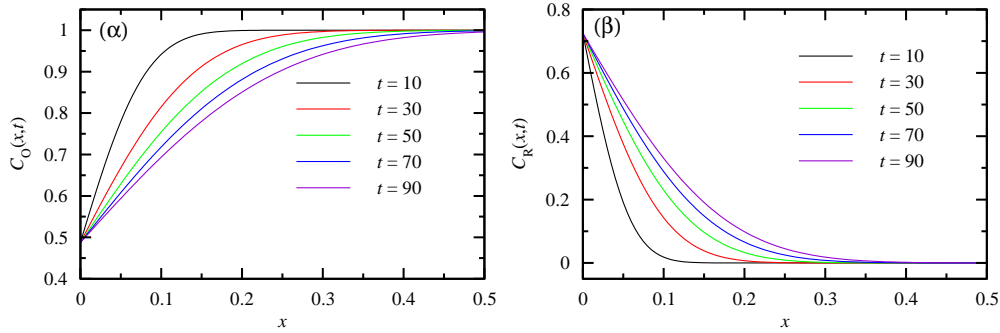
$$A_2(s) + \frac{c_O^*}{s} = -\sqrt{\frac{D_O}{D_R}}A_2(s) \exp\left[\frac{nF}{RT}(E - E^0)\right] \quad (6.138)$$

Αν θέσουμε,  $\xi = \sqrt{\frac{D_O}{D_R}}$  και  $\theta(E) = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E - E^0)\right]$ , η παραπάνω σχέση γράφεται,

$$A_2(s) + \frac{c_O^*}{s} = -\xi\theta(E)A_2(s) \quad (6.139)$$

συνεπώς, η σταθερή  $A_2(s)$  δίνεται από τη σχέση,

$$A_2(s) = -\frac{c_O^*}{s(1 + \xi\theta(E))} \quad (6.140)$$



Σχήμα 6.14: Κατανομή των συγκεντρώσεων για διάφορους χρόνους  $t$  (α) του είδους Ox και (β) του είδους Red. Τιμές παραμέτρων:  $n = 1$ ,  $F = 96500$ ,  $T = 293$ ,  $D_O = 2 \times 10^{-4}$ ,  $D_R = 1 \times 10^{-4}$ ,  $c_O^* = 1$ ,  $E^0 = 0$  και  $E = -0.01$ .

και οι λύσεις του προβλήματος είναι,

$$\bar{c}_O(x, s) = -\frac{c_O^* e^{-\sqrt{\frac{s}{D_O}} x}}{s(1 + \xi\theta(E))} + \frac{c_O^*}{s} \quad (6.141)$$

$$\bar{c}_R(x, s) = -\frac{\xi c_O^* e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}} x}}{s(1 + \xi\theta(E))} \quad (6.142)$$

### 6.7.3 Η κατανομή των συγκεντρώσεων

Η κατανομή των συγκεντρώσεων μπορεί να βρεθεί παίρνοντας τον αντίστροφο μετασχηματισμό Laplace των Εξ. (6.141) και (6.142), οπότε προκύπτει,

$$c_O(x, t) = c_O^* - \frac{c_O^*}{1 + \xi\theta(E)} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_O t}}\right) \quad (6.143)$$

$$c_R(x, t) = \frac{\xi c_O^*}{1 + \xi\theta(E)} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_R t}}\right) \quad (6.144)$$

όπου  $\operatorname{erfc}(z)$  είναι η συμπληρωματική συνάρτηση σφάλματος.<sup>6</sup>

Μία γραφική απεικόνιση των κατανομών των συγκεντρώσεων των Ox και Red παρουσιάζεται στο Σχ. 6.14.

Στο Σχ. 6.14 παρατηρούμε τα εξής,

1. Οι συγκεντρώσεις στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (δηλ. για  $x = 0$ ) παραμένουν σταθερές στο χρόνο. Οι τιμές τους μπορούν να προσδιορισθούν

<sup>6</sup> $\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt$

από τις Εξ. (6.143) και (6.144) για  $x = 0$ , δηλαδή,

$$c_{\text{O}}(0, t) = c_{\text{O}}^* - \frac{c_{\text{O}}^*}{1 + \xi\theta(E)} \quad (6.145)$$

$$c_{\text{R}}(0, t) = \frac{\xi c_{\text{O}}^*}{1 + \xi\theta(E)} \quad (6.146)$$

2. Οι συγκεντρώσεις στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (δηλ. για  $x = 0$ ) εξαρτώνται μόνο από την τιμή του δυναμικού  $E$ , βλ. Εξ. (6.145) και (6.146).
3. Για πολύ μεγάλες αρνητικές τιμές του δυναμικού του ηλεκτροδίου  $E$ , έχουμε  $\theta = 0$ . Συνεπώς, οι συγκεντρώσεις στην επιφάνεια παίρνουν τις τιμές,

$$c_{\text{O}}(0, t) = 0 \quad (6.147)$$

$$c_{\text{R}}(0, t) = \xi c_{\text{O}}^* \quad (6.148)$$

Η σχέση  $c_{\text{O}}(0, t) = 0$  φανερώνει πως για μεγάλες αρνητικές τιμές του  $E$ , όσα σωματίδια του  $\text{Ox}$  φτάνουν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου αμέσως αντιδρούν.

4. Οι κλίσεις των κατανομών στο σημείο  $x = 0$ , δηλαδή στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μειώνονται με τον χρόνο. Συνεπώς οι απόλυτες τιμές των παραγώγων  $\frac{\partial c_{\text{O}}}{\partial x} \Big|_{x=0}$  και  $\frac{\partial c_{\text{R}}}{\partial x} \Big|_{x=0}$  μειώνονται καθώς αυξάνει το  $t$ .

#### 6.7.4 Το ηλεκτρικό ρεύμα

Εφόσον, σύμφωνα με τις παραδοχές του προβλήματος, η κίνηση των ιόντων οφείλεται αποκλειστικά στη διάχυση, το ηλεκτρικό ρεύμα  $i$  (η πυκνότητα ρεύματος) θα δίνεται από τις σχέσεις,

$$i(t) = -nFD_{\text{O}} \frac{\partial c_{\text{O}}}{\partial x} \Big|_{x=0} = nFD_{\text{R}} \frac{\partial c_{\text{R}}}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (6.149)$$

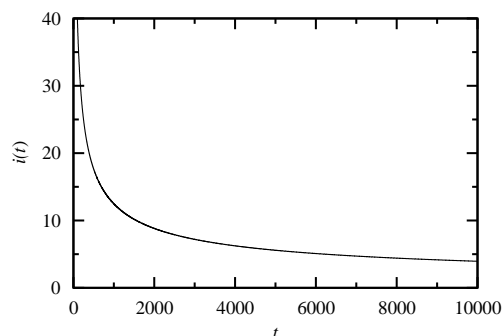
συνεπώς<sup>7</sup>,

$$i(t) = -\frac{nF\sqrt{D_{\text{O}}}c_{\text{O}}^*}{(1 + \xi\theta(E))\sqrt{\pi t}} \quad (6.150)$$

Όταν το δυναμικό του ηλεκτροδίου  $E$  παίρνει πολύ μεγάλες αρνητικές τιμές τότε  $\theta = 0$  και το ρεύμα δίνεται από τη σχέση,

$$i_{\text{d}}(t) = -\frac{nF\sqrt{D_{\text{O}}}c_{\text{O}}^*}{\sqrt{\pi t}} \quad (6.151)$$

<sup>7</sup>Με χρήση της ιδιότητας  $\mathcal{L}(1/\sqrt{\pi t}) = 1/\sqrt{s}$



Σχήμα 6.15: Χρονική εξέλιξη του ρεύματος  $i(t)$  για  $n = 1$ ,  $F = 96500$ ,  $T = 293$ ,  $D_O = 2 \times 10^{-4}$ ,  $c_O^* = 1$ ,  $E^0 = 0$  και  $E = -0.01$ .

Η σχέση αυτή είναι γνωστή και ως εξίσωση Cottrell. Κάνοντας χρήση της εξίσωσης Cottrell το ρεύμα μπορεί να γραφεί και ως εξής,

$$i(t) = \frac{i_d(t)}{1 + \xi\theta(E)} \quad (6.152)$$

Μία γραφική παράσταση του ρεύματος  $i(t)$  ως προς το χρόνο δίνεται το Σχ. 6.15.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, μπορούμε να παρατηρήσουμε τα εξής:

1. Το ρεύμα μειώνεται με το χρόνο, λόγω του όρου  $\sqrt{t}$  στο παρονομαστή.
2. Η μείωση του ρεύματος οφείλεται στη μείωση της κλίσης, δηλ. των όρων  $\frac{\partial c_O}{\partial x}|_{x=0}$  και  $\frac{\partial c_R}{\partial x}|_{x=0}$  οι απόλυτες τιμές των οποίων μειώνονται καθώς αυξάνει το  $t$ .

Η εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό προκύπτει γράφοντας αναλυτικά την Εξ. (6.152),

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\sqrt{D_O}}{\sqrt{D_R}} \quad (6.153)$$

Συγκρίνοντας την παραπάνω σχέση με την Εξ. (6.102) παρατηρείται άμεση ομοιότητα, παρόλο που η Εξ. (6.102) προέκυψε πολύ απλά μέσω της ημιεμπειρικής μεθοδολογίας.

## 6.8 Σχέσεις ρεύματος - δυναμικού σε ηλεκτροχημικά συστήματα: πολούμενα ηλεκτρόδια

Στην Παρ. 5.6 μελετήθηκαν οι σχέσεις ρεύματος - δυναμικού σε γαλβανικά και ηλεκτροχημικά κελιά όταν τα ηλεκτρόδια είναι ιδανικά μη πολούμενα. Στην

παράγραφο αυτή θα αρθεί η υπόθεση αυτή και τα ηλεκτρόδια θα θεωρηθούν πολούμενα.

Έστω λοιπόν το γαλβανικό στοιχείο όπου στο ηλεκτρόδιο  $M_1$  λαμβάνουν χώρα οξειδώσεις (δρα ως άνοδος) και στο ηλεκτρόδιο  $M_2$  λαμβάνουν χώρα αναγωγές (δρα ως κάθοδος). Ας θεωρηθεί επίσης ότι το κελί λειτουργεί υπό συνθήκες που ισχύει η εξίσωση Tafel και στα δύο ηλεκτρόδια. Τότε, η η πυκνότητα ρεύματος στην άνοδο θα είναι (έστω  $n = 1$ ),

$$i_1 = i_{0,1} e^{\frac{a_1 F \eta_1}{RT}} \quad (6.154)$$

ή, λύνοντας ως προς την υπέρταση στην άνοδο,

$$\eta_1 = -\frac{RT}{a_1 F} \ln i_{0,1} + \frac{RT}{a_1 F} \ln i_1 \quad (6.155)$$

Αντίστοιχα, για την υπέρταση στην κάθοδο  $M_2$  θα ισχύει,

$$\eta_2 = \frac{RT}{a_2 F} \ln i_{0,2} - \frac{RT}{a_2 F} \ln i_2 \quad (6.156)$$

Εξ ορισμού, οι υπερτάσεις στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια είναι  $\eta_1 = E_1 - E_{eq,1}$  και  $\eta_2 = E_2 - E_{eq,2}$ , συνεπώς,

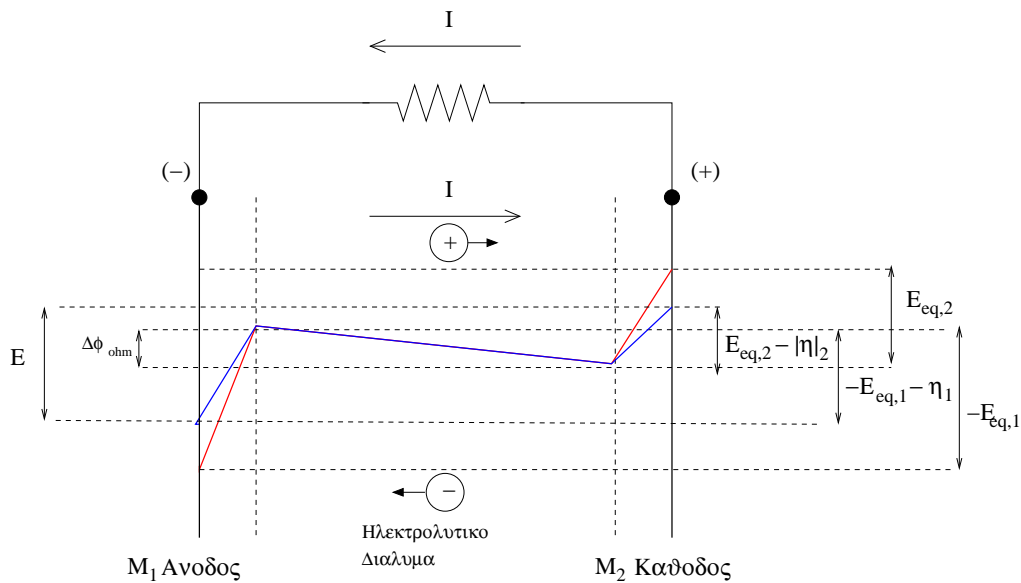
$$\eta_2 - \eta_1 = (E_2 - E_1) - (E_{eq,2} - E_{eq,1}) \quad (6.157)$$

Αλλά, το δυναμικό του κελιού είναι  $E = (E_2 - E_1) - IR_s$ , ενώ το δυναμικό ισορροπίας του κελιού είναι  $E_{eq} = E_{eq,2} - E_{eq,1}$ , συνεπώς,

$$E = E_{eq} + \eta_2 - \eta_1 - IR_s \quad (6.158)$$

Η υπέρταση στην άνοδο είναι πάντα θετικός αριθμός,  $\eta_1 > 0$  ενώ η υπέρταση στην κάθοδο είναι πάντα αρνητικός αριθμός,  $\eta_2 < 0$ . Συνεπώς, παρατηρούμε ότι το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου είναι πάντα μικρότερο από το δυναμικό ισορροπίας  $E_{eq}$  λόγω (α) της πτώσης τάσης στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα,  $\Delta\phi_{ohm} = IR_s$ , (β) της υπέρτασης στην άνοδο,  $\eta_1$  και (γ) της υπέρτασης στην κάθοδο,  $-|\eta_2|$ .

Η κατανομή του δυναμικού σε ένα γαλβανικό κελί εκτός ισορροπίας παρουσιάζεται στο Σχ. 6.16. Με την κόκκινη καμπύλη παρουσιάζεται η κατανομή του δυναμικού όταν τα δύο ηλεκτρόδια είναι ιδανικά πολούμενα. Όπως έχει ήδη δειχθεί, στην περίπτωση αυτή το δυναμικό του κελιού είναι  $E = E_{eq} - IR_s$ . Με την μπλε καμπύλη παρουσιάζεται η κατανομή του δυναμικού όταν τα δύο ηλεκτρόδια είναι πολούμενα. Στην περίπτωση αυτή, το δυναμικό της καθόδου είναι  $E_{eq,2} - |\eta_2|$ , ενώ το δυναμικό της ανόδου,  $E_{eq,1} + \eta_1$ . Προφανώς, το δυναμικό του γαλβανικού κελιού εκτός ισορροπίας θα δίνεται από την Εξ. (6.158).



Σχήμα 6.16: Κατανομή δυναμικού ενός γαλβανικού κελιού εκτός ισορροπίας για δύο ιδανικά μη πολούμενα ηλεκτρόδια (κόκκινη γραμμή) και για δύο πολούμενα ηλεκτρόδια (μπλε γραμμή).

Αντικαθιστώντας από τις εξισώσεις Tafel των δύο ηλεκτροδίων,

$$E = E_{eq} + \frac{RT}{a_2 F} \ln i_{0,2} - \frac{RT}{a_2 F} \ln i_2 + \frac{RT}{a_1 F} \ln i_{0,1} - \frac{RT}{a_1 F} \ln i_1 - IR_s \quad (6.159)$$

Προφανώς το ρεύμα  $I$  που διαρρέει το κελί θα είναι το ίδιο στα δύο ηλεκτρόδια, συνεπώς,

$$I = I_1 = I_2 \Rightarrow I = A_1 i_1 = A_2 i_2 \quad (6.160)$$

όπου  $A_1$  και  $A_2$  τα εμβαδά των ηλεκτροδίων αντίστοιχα. Αντικαθιστώντας τις τιμές των  $i_1$  και  $i_2$  στην Εξ. (6.159), προκύπτει η εξάρτηση του δυναμικού του γαλβανικού κελιού από το ρεύμα που ρέει στο κελί,

$$E = E_{eq} + \ln \left( i_{0,1}^{\frac{RT}{a_1 F}} i_{0,2}^{\frac{RT}{a_2 F}} \right) - \ln \frac{I \left( \frac{RT}{a_1 F} + \frac{RT}{a_2 F} \right)}{A_1^{\frac{RT}{a_1 F}} A_2^{\frac{RT}{a_2 F}}} + IR_s \quad (6.161)$$

Ας διερευνήσουμε την Εξ. (6.161) υπό τις παρακάτω παραδοχές και ορισμούς:

- Έστω ότι η αντίσταση του διαλύματος  $R_s$  είναι πολύ μικρή ώστε ο ωμικός όρος  $IR_s$  να μπορεί να αγνοηθεί.

- Έστω ότι τα εμβαδά των δύο ηλεκτροδίων είναι ίσα και έχουν μοναδιαίες διαστάσεις (π.χ. 1 m<sup>2</sup>).

- Έστω,

$$\eta_{\text{cell}} = E - E_{\text{eq}}$$

η υπέρταση του γαλβανικού κελιού.

- Έστω,

$$q = 2.303 \left( \frac{RT}{a_1 F} + \frac{RT}{a_2 F} \right)$$

- Έστω,

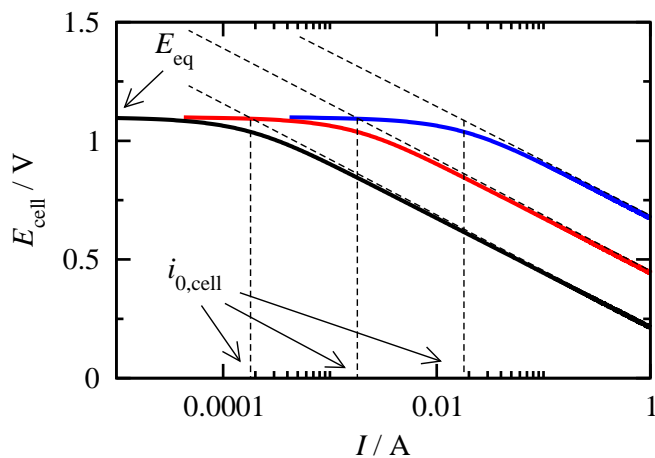
$$i_{0,\text{cell}}^q = i_{0,1}^{\frac{RT}{a_1 F}} \cdot i_{0,2}^{\frac{RT}{a_2 F}}$$

Υπό τις παραπάνω προϋποθέσεις, η Εξ. (6.161) γράφεται,

$$\eta_{\text{cell}} = q \log i_{0,\text{cell}} - q \log I \quad (6.162)$$

Παρατηρούμε ότι η εξάρτηση της υπέρτασης του κελιού από το λογάριθμο του ρεύματος είναι γραμμική, αντίστοιχη της εξίσωσης Tafel για ένα ηλεκτρόδιο. Συνεπώς, όταν η εξίσωση Tafel ισχύει για κάθε ένα από τα δύο ηλεκτρόδια του κελιού, τότε αντίστοιχη σχέση καθορίζει ολόκληρο το κελί. Ο όρος  $i_{0,\text{cell}}$  έχει φυσική σημασία αντίστοιχη της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής ενός ηλεκτροδίου και μπορεί να προσδιορισθεί πειραματικά επεκτείνοντας τη καμπύλη  $\eta_{\text{cell}} - I$  στην τιμή  $\eta_{\text{cell}} = 0$ .

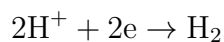
Η εξάρτηση του δυναμικού ενός γαλβανικού κελιού από το ρεύμα που το διαρρέει, στην περίπτωση που τα ηλεκτρόδια είναι πολούμενα παρουσιάζεται στο Σχ. 6.17, για τρεις διαφορετικές τιμές του  $i_{0,\text{cell}}$ . Παρατηρούμε ότι για σχετικά μεγάλες τιμές του ρεύματος  $I$ , η εξάρτηση υπακούει στην εξίσωση Tafel. Η τιμή του  $i_{0,\text{cell}}$  σε κάθε περίπτωση μπορεί να βρεθεί επεκτείνοντας την γραμμική εξάρτηση έως την τιμή  $E = E_{\text{eq}}$ , δηλαδή στην τιμή  $\eta_{\text{cell}} = 0$ .



Σχήμα 6.17: Εξάρτηση του δυναμικού ενός γαλβανικού κελιού από το ρεύμα που το διαρρέει, στην περίπτωση που τα ηλεκτρόδια είναι πολούμενα, για τρεις διαφορετικές τιμές του  $i_{0,\text{cell}}$ .

### Ασκήσεις

1. Σε ένα αδρανές ηλεκτρόδιο που είναι εμβαπτισμένο σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα με  $\text{pH} = 5$  λαμβάνει χώρα έκλυση υδρογόνου,



Η μέτρηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου γίνεται με ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς κορεσμένου καλομέλανα (SCE) στους  $25^\circ\text{C}$  και προέκυψαν τα εξής:

$E(\text{V})$	-0.91	-0.79	-0.71	-0.66
$i(\text{mA}/\text{cm}^2)$	-10	-1	-0.3	-0.1

- (α) Υπολογίστε την καθοδική υπέρταση  $\eta_c$  για κάθε μέτρηση
- (β') Προσδιορίστε γραφικά την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής  $i_0$  από τις μετρήσεις που δίδονται, θεωρώντας ότι ισχύει η εξίσωση Tafel.

Δίνονται:  $E_{\text{SCE}} = 0.244 \text{ V}$ ,  $F = 96500 \text{ C/mol}$  και  $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , εξίσωση Butler-Volmer  $i = i_0 \left[ e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta} - e^{-\frac{\alpha nF}{RT}\eta} \right]$

2. Κατά την μελέτη της αντίδρασης  $\text{Ox} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Red}$  έγινε επιβολή ανοδικών υπερτάσεων  $\eta$  και καταγράφηκαν οι παρακάτω τιμές πυκνότητας ρεύματος,

$\eta$ (V)	$i$ (mA/cm <sup>2</sup> )
0.01	$4.3 \times 10^{-5}$
0.03	$1.27 \times 10^{-4}$
0.05	$2.35 \times 10^{-4}$
0.07	$3.81 \times 10^{-4}$
0.09	$5.88 \times 10^{-4}$
0.11	$8.91 \times 10^{-4}$
0.13	$1.34 \times 10^{-3}$
0.15	$2.00 \times 10^{-3}$
0.17	$2.99 \times 10^{-3}$
0.19	$4.47 \times 10^{-3}$
0.21	$6.67 \times 10^{-3}$

όπου  $\eta = E - E_{\text{eq}}$ . Να βρεθεί η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής  $i_0$  και ο παράγοντας συμμετρίας  $a$  της αντίδρασης αν η εξάρτηση ρεύματος - δυναμικού δίνεται από τη εξίσωση Butler - Volmer,

$$i = i_0 \left[ e^{\frac{(1-a)nF}{RT}\eta} - e^{-\frac{anF}{RT}\eta} \right]$$

Δίνονται:  $F = 96500$  C/mol,  $R = 8.314$  J/K,  $T = 293$  K.

3. Κατά τη μελέτη της αντίδρασης  $A + 3e \rightleftharpoons X$  βρέθηκε η παρακάτω εξάρτηση πυκνότητας ρεύματος - υπέρτασης:

$\eta$ (V)	$i$ (mA/cm <sup>2</sup> )
0.01	$8.48 \times 10^{-4}$
0.03	$1.76 \times 10^{-3}$
0.05	$2.69 \times 10^{-3}$
0.07	$4.00 \times 10^{-3}$
0.09	$5.95 \times 10^{-3}$
0.11	$8.84 \times 10^{-3}$
0.13	$1.31 \times 10^{-2}$
0.15	$1.95 \times 10^{-2}$
0.17	$2.90 \times 10^{-2}$
0.19	$4.31 \times 10^{-2}$
0.21	$6.40 \times 10^{-2}$

Να προσδιορισθεί ποιο στάδιο είναι το στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης (rds) αν κάθε στάδιο περιλαμβάνει την ανταλλαγή ενός ηλεκτρονίου και η εξάρτηση  $i - \eta$  δίνεται από την σχέση:

$$i = i_0 \left[ e^{\frac{(n-\vec{\gamma}-a)F}{RT}\eta} - e^{-\frac{(\vec{\gamma}+a)F}{RT}\eta} \right]$$

όπου  $\gamma$  ο αριθμός των σταδίων που προηγούνται του σταδίου που καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης. Δίνονται:  $F = 96500 \text{ C/mol}$ ,  $R = 8.314 \text{ J/K}$ ,  $T = 293 \text{ K}$  και  $a = 0.5$ .

4. Η κινητική μίας ηλεκτροχημικής αντίδρασης περιγράφεται από την εξίσωση Butler - Volmer,

$$i = i_0 \left[ e^{\frac{(1-a)nF}{RT}\eta} - e^{\frac{-anF}{RT}\eta} \right]$$

όπου έστω  $a = 0.5$ , το ρεύμα ανταλλαγής  $i_0 = 10 \text{ mA/cm}^2$  και  $n = 1$ .

(α') Προσδιορίστε ποια προσέγγιση είναι ακριβέστερη για τον υπολογισμό της πυκνότητας ρεύματος αν η υπέρταση είναι  $\eta = 0.001 \text{ V}$ : Η εξίσωση Tafel ή η γραμμικοποιημένη εξίσωση Butler - Volmer.

(β') Προσδιορίστε ποια προσέγγιση είναι ακριβέστερη για τον υπολογισμό της πυκνότητας ρεύματος αν η υπέρταση είναι  $\eta = 0.1 \text{ V}$ : Η εξίσωση Tafel ή η γραμμικοποιημένη εξίσωση Butler - Volmer.

Καταγράψτε τα συμπεράσματα από την ανάλυσή σας. (δίνεται  $R = 8.31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ,  $F = 96500 \text{ Cmol}^{-1}$  και  $e^{\beta x} = 1 + \beta x + \dots$ )

5. Η κινητική μίας ηλεκτροχημικής αντίδρασης περιγράφεται από την εξίσωση Butler - Volmer,

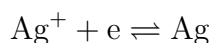
$$i = i_0 \left[ e^{\frac{(1-a)nF}{RT}\eta} - e^{\frac{-anF}{RT}\eta} \right]$$

όπου έστω  $a = 0.5$  και το ρεύμα ανταλλαγής  $i_0 = 1 \text{ mA/cm}^2$ .

(α') Προσδιορίστε την αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης όταν η υπέρταση αυξηθεί από  $0.1 \text{ V}$  σε  $1.1 \text{ V}$ .

(β') Να προσδιορισθεί η αύξηση της θερμοκρασίας που απαιτείται για να επιτευχθεί η ίδια αύξηση της ταχύτητας για μία χημική αντίδραση που ακολουθεί τον νόμο του Arrhenius,  $k = Ae^{-E_a/RT}$ . Θεωρήστε ότι η ταχύτητα αρχικά μετράται στους  $25^\circ\text{C}$  και ότι η ενέργεια ενεργοποίησης είναι  $100 \text{ kJmol}^{-1}$ .

6. Σε ένα ηλεκτροχημικό κελί που περιέχει ηλεκτρολυτικό διάλυμα  $0.1 \text{ M AgNO}_3$ , λαμβάνει χώρα η παρακάτω δράση, υπό στατική κατάσταση,



Ας θεωρήσουμε ότι η οξειδοαναγωγή είναι ταχύτατη και ότι η ταχύτητα της δράσης καθορίζεται αποκλειστικά από την ροή των ιόντων στο διάλυμα.

- (α') Ποιο είναι το δυναμικό ισορροπίας  $E_{\text{eq}}$  του ηλεκτροδίου στο οποίο συμβαίνει η παραπάνω δράση; (δίνεται  $E^0 = 0.80 \text{ V}$ ,  $R = 8.31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ,  $F = 96500 \text{ Cmol}^{-1}$ )
- (β') Στο ηλεκτρόδιο που συμβαίνει η παραπάνω δράση εφαρμόζεται δυναμικό  $E = 0.50 \text{ V}$ . Το ηλεκτρόδιο δρα ως κάθοδος ή ως άνοδος;
- (γ') Ποια είναι η συγκέντρωση των ιόντων  $\text{Ag}^+$  στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου όταν το δυναμικό του ηλεκτροδίου είναι  $E = 0.50 \text{ V}$  (Βοήθεια: χρησιμοποιείστε την έννοια της υπέρτασης συγκέντρωσης  $\eta_c$ )

7. Έστω η ηλεκτροχημική αντίδραση,

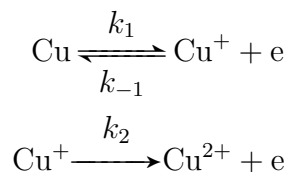


Για την αντίδραση αυτή θεωρήστε ότι η εξάρτηση του ρεύματος από την υπέρταση περιγράφεται από την εξίσωση Butler - Volmer,

$$i = i_0 \left[ e^{\frac{(1-a)nF}{RT}\eta} - e^{-\frac{anF}{RT}\eta} \right]$$

όπου  $\eta = E - E_{\text{eq}}$  η υπέρταση και  $i_0$  το ρεύμα ανταλλαγής (δίνεται  $E^0 = 0.36 \text{ V}$ ,  $R = 8.31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ,  $F = 96500 \text{ Cmol}^{-1}$ )

- (α') Υπολογίστε την υπέρταση όταν  $i \ll i_0$ .
- (β') Υπολογίστε το δυναμικό του ηλεκτροδίου όταν  $i \ll i_0$  και  $C_{\text{Ox}} = C_{\text{Red}}$
8. Κατά την ηλεκτροδιάλυση ηλεκτροδίου χαλκού λαμβάνει χώρα η οξειδωση του στοιχειακού χαλκού  $\text{Cu}$  σε ιόντα δισθενούς χαλκού  $\text{Cu}^{2+}$ . Για την αντίδραση αυτή προτάθηκε ο παρακάτω μηχανισμός:

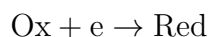


όπου το πρώτο στάδιο βρίσκεται σε ισορροπία ενώ το δεύτερο είναι το στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης. Να προσδιορισθεί η ανοδική κλίση Tafel αν κάθε στάδιο  $m$  περιγράφεται από την εξίσωση,

$$i_m = nF \left( k_m C_{\text{R},m} e^{\frac{(1-a)nF}{RT}E} - k_{-m} C_{\text{Ox},m} e^{-\frac{anF}{RT}E} \right)$$

Δίνονται:  $a = 0.5$ ,  $F = 96500 \text{ Cmol}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$  και  $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

9. Έστω η αναγωγή ενός ιόντος η ταχύτητα της οποίας καθορίζεται αποκλειστικά από τη διάχυση,



Η εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό δίνεται από τη σχέση,

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{\text{Ox}} \delta_{\text{Red}}}{D_{\text{Red}} \delta_{\text{Ox}}} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{i_{\text{lim}} - i}{i} \right)$$

Να υπολογισθεί ο ρυθμός παραγωγής των Red σε mol/cm<sup>2</sup>s όταν το εφαρμοζόμενο δυναμικό είναι, (α)  $E = -0.1$  V, (β)  $E = -0.4$  V και (γ)  $E = -0.6$  V. Να ερμηνευθεί το αποτέλεσμα συγκρίνοντας τις περιπτώσεις (β) και (γ).

Δίνονται:  $E_{1/2} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{\text{Ox}} \delta_{\text{Red}}}{D_{\text{Red}} \delta_{\text{Ox}}} = -0.1$  V,  $i_{\text{lim}} = -10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>,  $R = 8.314$  JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>,  $T = 298$  K,  $F = 96500$  Cmol<sup>-1</sup>

10. Έστω η αναγωγή ενός οξειδωτικού Ox,



η ταχύτητα της οποίας καθορίζεται από την εξίσωση Tafel,

$$\eta = a - b \log |i|$$

(α) Πόση υπέρταση  $\eta$  πρέπει να εφαρμοσθεί στο ηλεκτρόδιο ώστε να παραχθεί 1 g προϊόντος μετά από 1 h αν η επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι  $A = 2$  cm<sup>2</sup>; (β) Ποια θα πρέπει να είναι η επιφάνεια του ηλεκτροδίου ώστε η ποσότητα που θα παραχθεί στον ίδιο χρόνο και στην ίδια υπέρταση να διπλασιασθεί;

Δίνονται οι συντελεστές Tafel:  $a = -0.236$  V και  $b = 0.059$  V και το μοριακό βάρος του αναγωγικού  $MB_{\text{Red}} = 80$  g/mol. Θεωρήστε απόδοση ρεύματος 100%.

11. Το προϊόν X παράγεται με την ηλεκτροχημική αναγωγή του είδους A, σύμφωνα με την αντίδραση:  $A + 2e \rightarrow X$ . Η συγκέντρωση του A στο διάλυμα ήταν  $10^{-3}$  mol/cm<sup>3</sup> και το εμβαδόν του ηλεκτροδίου  $S = 10$  cm<sup>2</sup>. Υπολογίστε τον ελάχιστο χρόνο που απαιτείται ώστε να παραχθούν 5 g από το προϊόν αν ο ρυθμός της διεργασίας καθορίζεται πλήρως από τη διάχυση των σωματιδίων A, δηλαδή  $j_A = -\frac{D_A}{\delta_A}(c_A^* - c_A)$ . Δίνονται:  $F = 96500$  C/mol,  $M_X = 60$  g/mol,  $D_A = 1.5 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s,  $\delta_A = 1 \times 10^{-3}$  cm.

12. Για την αναγωγή  $A + 2e \rightleftharpoons B$  προτάθηκαν οι εξής μηχανισμοί: (α)  $A + e \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} S, S + e \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} B$  (rds) και (β)  $A + e \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} S, S \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} R$  (rds),  $R + e \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} B$ . Ποιος μηχανισμός είναι σωστός αν η καθοδική κλίση της καμπύλης Tafel σε ημιλογαριθμική κλίμακα βρέθηκε 0.039 V. Για κάθε ηλεκτροχημικό στάδιο ισχύει η εξίσωση:  $i = F(k_a C_{\text{Red}} e^{\frac{(1-a)F}{RT}} - k_c C_{\text{Ox}} e^{-\frac{aF}{RT}})$ . Δίνονται:  $F = 96500 \text{ C/mol}$ ,  $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ,  $a = 0.5$ .

13. Έστω η ηλεκτροχημική αντίδραση  $R \rightleftharpoons O + 2e$  η οποία γίνεται σε δύο στάδια,  $R \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} X + e$  και  $X \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} O + e$

(α') Αποδείξτε ότι στην ισορροπία, δηλ. όταν  $i_1(E_{\text{eq}}) = i_2(E_{\text{eq}}) = 0$ , το δυναμικό ισορροπίας της συνολικής δράσης είναι,

$$E_{\text{eq}} = \frac{E_{\text{eq},1}^0 + E_{\text{eq},2}^0}{2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[O]}{[R]}$$

(β') Αποδείξτε ότι η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής της συνολικής δράσης είναι ίση με το διπλάσιο της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής του πρώτου σταδίου,  $i_0 = 2i_{0,1}$ , αν το πρώτο στάδιο είναι αυτό που καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης. (Βοήθεια: ξεκινήστε θεωρώντας  $i_2 = 0$ ).