

Εργαστήριο Φυσικοχημείας
Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής Υλικών
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Αντώνης Καραντώνης

Μάρτιος 2022

Περιεχόμενα

1	Είδη χημικών αντιδράσεων	3
2	Χημική ισορροπία	9
3	Ηλεκτροχημική διεπιφάνεια	29
4	Στοιχειομετρία και έκταση της αντίδρασης	35
5	Ενέργεια ενεργοποίησης και θεωρίες ρυθμού χημικών αντιδράσεων	37
6	Ανάλυση της κινητικής χημικών αντιδράσεων	49
7	Μηχανισμοί χημικών αντιδράσεων	61
8	Αντιδράσεις στην υγρή φάση	71
9	Ομογενής κατάλυση	89
10	Κινητική ετερογενών αντιδράσεων	99
11	Κινητική ηλεκτροχημικών αντιδράσεων	115
12	Εξωτικές αντιδράσεις	153

Είδη χημικών αντιδράσεων

1. Σε έναν αντιδραστήρα όπου συμβαίνει μία ετερογενής αντίδραση, $A \xrightarrow{S} B$, ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του προϊόντος είναι $r_B = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Να υπολογισθεί η βαθμίδα συγκέντρωσης των A και B στην επιφάνεια του στερεού, αν $D_A = 0.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ και $D_B = 1.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ και το στερεό είναι μία επιφάνεια κάθετη στο επίπεδο $x - y$.

Λύση:

Εφόσον στην επιφάνεια του στερεού συμβαίνει η ετερογής αντίδραση, η οριακή συνθήκη είναι,

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{j}_k = r_k$$

Το μοναδιαίο διάνυσμα που είναι κάθετο στην επιφάνεια του στερεού με φορά προς το εξωτερικό του χώρου της αντίδρασης είναι το $\mathbf{n} = (-1, 0, 0)$. Άρα,

$$-\begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot (j_{k,x}, j_{k,y}, j_{k,z}) = j_{k,x}$$

όπου $j_{k,x}$, $j_{k,y}$ και $j_{k,z}$ οι συνιστώσες της ροής στην επιφάνεια του στερεού. Συνδιάζοντας τα παραπάνω,

$$j_{k,x} = r_k$$

Αντικαθιστώντας την ροή λόγω διάχυσης,

$$-D_k \frac{\partial c_k}{\partial x} = r_k$$

Ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του προϊόντος B είναι θετικός (το B παράγεται), οπότε,

$$\frac{\partial c_B}{\partial x} = -\frac{r_B}{D_k} = -9.09 \text{ mol/cm}^4$$

Παρατηρούμε ότι η κλίση της κατανομής της συγκέντρωσης του B είναι αρνητική (η συγκέντρωση του B είναι μεγαλύτερη στην επιφάνεια του στερεού σε σχέση με αυτή μακριά από αυτό).

Ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του αντιδρώντος A είναι αρνητικός (το A καταναλώνεται). Από τη στοιχειομετρία παρατηρούμε ότι $r_A = -r_B$. Συνεπώς,

$$\frac{\partial c_A}{\partial x} = -\frac{r_B}{D_A} = 12.5 \text{ mol/cm}^4$$

Παρατηρούμε ότι η κλίση της κατανομής της συγκέντρωσης του A είναι θετική (η συγκέντρωση του A είναι μικρότερη στην επιφάνεια του στερεού σε σχέση με αυτή μακριά από αυτό).

2. Σε ένα διάλυμα ισχυρού ηλεκτρολύτη AB συγκέντρωσης c , τα ιόντα κινούνται προς μία μόνο διάσταση (πχ την x) αποκλειστικά λόγω συναγωγής με ταχύτητα v .

(α') Να υπολογισθεί το ηλεκτρικό ρεύμα που αντιστοιχεί στην κίνηση των ιόντων.

(β') Να γενικευθεί το συμπέρασμα για οποιοδήποτε ηλεκτρολυτικό διάλυμα στις τρεις διαστάσεις.

Λύση:

Εφόσον ο ηλεκτρολύτης είναι ισχυρός, δίσταται πλήρως στα ιόντα του,



Η ροή λόγω συναγωγής των ιόντων A^+ είναι,

$$j_+ = c_+ v$$

και των ιόντων B^- είναι,

$$j_- = c_- v$$

Η φορά της ροής τόσο των ανιόντων όσο και των κατιόντων είναι αυτή της ταχύτητας του ρευστού v , δηλαδή και τα ανιόντα και τα κατιόντα κινούνται με στην ίδια διεύθυνση και φορά.

Η προσανατολισμένη κίνηση φορτίου είναι ηλεκτρικό ρεύμα. Εφόσον η ροή είναι εκφρασμένη σε γραμμομόρια ανά μονάδα επιφάνειας ανά μονάδα χρόνου, η πυκνότητα ρεύματος των κατιόντων (εκφρασμένη σε ampere ανά μονάδα επιφάνειας) θα είναι,

$$i_+ = z_+ e_0 N_A j_+ = z_+ F c_+ v$$

Αντίστοιχα, για τα ανιόντα,

$$i_- = z_- e_0 N_A j_- = z_- F c_- v$$

Παρατηρούμε ότι η πυκνότητα ρεύματος που αντιστοιχεί στα δύο είδη ιόντων έχει αντίθετη φορά καθώς $z_+ = 1$ και $z_- = -1$.

Η συνολική πυκνότητα ρεύματος λόγω της κίνησης των ιόντων είναι,

$$i = i_+ + i_- = F(c_+v - c_-v) = F(c_+ - c_-)v$$

Αλλά $c_+ = c_- = c$, συνεπώς το ρεύμα που αντιστοιχεί στην κίνηση λόγω συναγωγής είναι μηδέν.

Ας θεωρήσουμε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα όπου όλα τα ιόντα κινούνται λόγω συναγωγής σε όλες τις διαστάσεις. Η ροή λόγω συναγωγής οποιουδήποτε ιόντος τύπου k είναι,

$$\mathbf{j}_k = c_k \mathbf{v}$$

Η πυκνότητα ρεύματος που αντιστοιχεί σε αυτή τη ροή είναι,

$$\mathbf{i}_k = z_k F c_k \mathbf{v}$$

Η συνολική πυκνότητα ρεύματος για την κίνηση όλων των ειδών των ιόντων είναι,

$$\mathbf{i} = \sum_k \mathbf{i}_k = F \sum_k z_k c_k \mathbf{v}$$

Αλλά, ισχύει η αρχή της ηλεκτροουδετερότητας,

$$\sum_k z_k c_k = 0$$

συνεπώς $\mathbf{i} = 0$.

3. Ένα διάλυμα HCl και KCl έχει συγκέντρωση $c = 10^{-4}$ M HCl, και τα ιόντα κινούνται λόγω διάχυσης και ηλεκτρομεταφοράς. Να υπολογισθεί η συγκέντρωση που πρέπει να έχει το KCl ώστε η συνεισφορά των ιόντων H^+ να είμαι μικρότερη του 1% του συνολικού ρεύματος ηλεκτρομεταφοράς. Θεωρείστε ότι οι ευκινησίες των ιόντων είναι περίπου ίσες.

Λύση:

Η ροή λόγω ηλεκτρομεταφοράς είναι,

$$\mathbf{j}_k = z_k F u_k c_k \nabla \phi$$

Συνεπώς, η πυκνότητα ρεύματος λόγω της ηλεκτρομεταφοράς των ιόντων είναι,

$$\mathbf{i}_H = F^2 u_H c_H \nabla \phi$$

$$\mathbf{i}_{Cl} = F^2 u_{Cl} c_{Cl} \nabla \phi$$

$$\mathbf{i}_K = F^2 u_K c_K \nabla \phi$$

Ενώ η συνολική πυκνότητα ρεύματος ηλεκτρομεταφοράς είναι,

$$\mathbf{i} = F^2 \sum_1^3 u_k c_k \nabla \phi$$

Αν η άγνωστη συγκέντρωση του KCl είναι c' , οι συγκεντρώσεις των ιόντων είναι $c_H = c$, $c_K = c'$ και $c_{Cl} = c + c'$.

Το κλάσμα του ρεύματος που αντιστοιχεί στα ιόντα υδρογόνου είναι,

$$\frac{i_H}{i} = \frac{u_H c}{u_K c' + u_{Cl}(c + c') + u_H c} = 0.01$$

Λύνοντας ως προς την άγνωστη συγκέντρωση προκύπτει $c' = 4.9 \times 10^{-3}$ M, δηλαδή περίπου 500 φορές μεγαλύτερη αυτής του HCl.

Παρατηρούμε ότι αν προστεθεί στο διάλυμα HCl μία επαρκώς μεγάλη συγκέντρωση KCl, τα ιόντα H^+ δεν συνεισφέρουν στο συνολικό ρεύμα ηλεκτρομεταφοράς και η κίνηση τους γίνεται αποκλειστικά λόγω διάχυσης.

4. Μία ομογενής αντίδραση $A \rightarrow B$ συμβαίνει σε ένα ρέον σύστημα απουσία διάχυσης, που αποτελείται από ένα κυλινδρικό σωλήνα διατομής S και μήκους L . Να προσδιορισθεί η συγκέντρωση του αντιδρώντος A στην έξοδο του σωλήνα σε συνάρτηση με την ογκομετρική παροχή του ρευστού Q και τον όγκο του σωλήνα V . Να θεωρηθεί ότι το σύστημα λειτουργεί υπό μόνιμη κατάσταση και ότι όλες οι μεταβολές συμβαίνουν μόνο κατά τη διάσταση x . Ισχύει ο νόμος της δράσεως των μαζών.

Λύση

Εφόσον έχουμε απουσία διάχυσης, η αρχή διατήρησης της μάζας για το είδος A γράφεται,

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = -v_x \frac{\partial c_A}{\partial x} + r$$

Εφόσον ισχύει ο νόμος της δράσεως των μαζών $r_A = -k c_A$. Υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης,

$$v_x \frac{dc_A}{dx} = -k c_A$$

Η εξίσωση αυτή λύνεται με διαχωρισμό των μεταβλητών, οπότε,

$$c_A(x) = c_A(0) e^{-\frac{k}{v_x} x}$$

Συνεπώς, η συγκέντρωση στην έξοδο είναι,

$$c_A(L) = c_A(0) e^{-\frac{k}{v_x} L}$$

Η ταχύτητα μπορεί να προσδιορισθεί από την ογκομετρική παροχή,

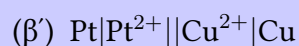
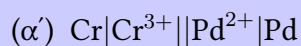
$$v_x = \frac{Q}{S} = \frac{QL}{V}$$

όπου V ο όγκος του σωλήνα. Συνεπώς,

$$c_A(L) = c_A(0)e^{-k\frac{V}{Q}}$$

Χημική ισορροπία

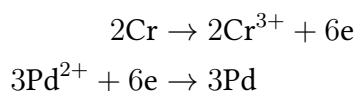
1. Να βρεθεί ποια από τα παρακάτω συστήματα λειτουργούν ως γαλβανικά στοιχεία και να γραφούν οι αντίστοιχες ανοδικές και καθοδικές δράσεις που λαμβάνουν χώρα.



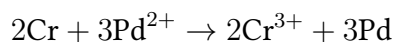
(Βοήθεια: Υπολογίζεται το δυναμικό των στοιχείων. Θετικό δυναμικό αντιστοιχεί σε γαλβανικά στοιχεία.)

Λύση:

(α') Για το σύστημα οι αντιδράσεις είναι,



και η συνολική αντίδραση,

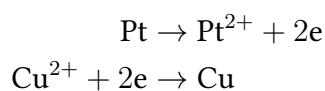


Το δυναμικό της αντίδραση αυτής είναι,

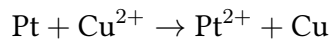
$$E = E_{\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}}^0 - E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 = 0.915 - (-0.74) = 1.655 \text{ V}$$

Το δυναμικό είναι θετικό, συνεπώς η αντίδραση είναι αυθόρμητη και το σύστημα λειτουργεί ως γαλβανικό στοιχείο.

(β') Για το σύστημα οι αντιδράσεις είναι,



και η συνολική αντίδραση,

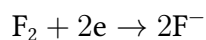
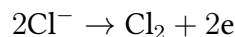


Το δυναμικό της αντίδρασης αυτής είναι,

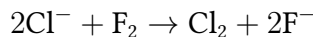
$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}}^0 = 0.337 - (1.188) = -0.851 \text{ V}$$

Το δυναμικό είναι αρνητικό, συνεπώς η αντίδραση είναι δεν αυθόρμητη και το σύστημα δεν λειτουργεί ως γαλβανικό στοιχείο.

(γ') Για το σύστημα οι αντιδράσεις είναι,



και η συνολική αντίδραση,

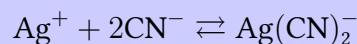


Το δυναμικό της αντίδρασης αυτής είναι,

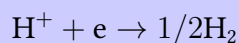
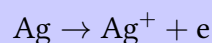
$$E = E_{\text{F}_2/\text{F}^-}^0 - E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = 2.87 - 1.36 = 1.51 \text{ V}$$

Το δυναμικό είναι θετικό, συνεπώς η αντίδραση είναι αυθόρμητη και το σύστημα λειτουργεί ως γαλβανικό στοιχείο.

2. Σε κυανιούχα διαλύματα ο άργυρος σχηματίζει σύμπλοκα ιόντα σύμφωνα με την αντίδραση,



Θα υποστεί οξείδωση (διάβρωση) ο άργυρος αν βυθιστεί σε ένα απαερωμένο όξινο διάλυμα με pH 6 που περιέχει κυανιούχα ιόντα σε συγκέντρωση $c_{\text{CN}^-} = 10^{-1} \text{ M}$ και σύμπλοκα ιόντα αργύρου σε συγκέντρωση $c_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} = 10^{-4} \text{ M}$; Οι αντιδράσεις της διάβρωσης του αργύρου είναι:

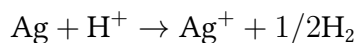


Δίνονται: Σταθερά ιοντισμού του συμπλόκου $K = 6 \times 10^{18}$, $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ V}$ και $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0.8 \text{ V}$.

(Βοήθεια: Από την ισορροπία σχηματισμού του συμπλόκου υπολογίζεται η συγκέντρωση των ιόντων αργύρου στο διάλυμα. Για γνωστές συγκεντρώσεις ιόντων αργύρου και υδρογονοκατιόντων, υπολογίζεται το δυναμικό του στοιχείου που αντιστοιχεί στις αντιδράσεις της διάβρωσης.)

Λύση:

Η άσκηση ρωτά αν η συνολική αντίδραση,



είναι αυθόρμητη, δηλαδή αν $\Delta G < 0$.

Η συγκέντρωση των ιόντων Ag^+ στο διάλυμα προσδιορίζεται από την ισορροπία του συμπλόκου,

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}$$

συνεπώς,

$$[\text{Ag}^+] = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{K[\text{CN}^-]^2} = \frac{10^{-4}}{6 \times 10^{18} \times (10^{-1})^2} = 0.166 \times 10^{-20} \text{ M}$$

Η συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου προκύπτει από το $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$,

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-6} \text{ M}$$

Από την εξίσωση Nernst, το δυναμικό του ηλεκτροδίου υδρογόνου είναι,

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{H}^+]}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} = 0 + \frac{8.314 \times 298}{1 \times 96500} \ln \frac{10^{-6}}{1} = -0.298 \text{ V}$$

Από την εξίσωση Nernst, το δυναμικό του ηλεκτροδίου αργύρου είναι,

$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Ag}^+] = 0.8 + \frac{8.314 \times 298}{1 \times 96500} \ln(0.166 \times 10^{-20}) \\ &= -0.369 \text{ V} \end{aligned}$$

Το δυναμικό της αντίδρασης είναι,

$$E = E_{\text{H}^+/\text{H}_2} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = -0.298 - (-0.369) = 0.73 \text{ V}$$

Το δυναμικό είναι θετικό άρα η συνολική αντίδραση είναι αυθόρμητη. Συνεπώς ο άργυρος θα διαλυθεί (διαβρωθεί).

3. Έστω το γαλβανικό στοιχείο,



(α') Ποια πρέπει να είναι η συγκέντρωση c_1 ώστε το δυναμικό του στοιχείου να είναι 1.13 V.

(β') Ποια είναι η σταθερά ισορροπίας K της αντίδρασης,



Δίνονται: $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.7618 \text{ V}$, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.34 \text{ V}$, $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$, $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$.

(Βοήθεια: Εφαρμόζουμε την εξίσωση Nernst ώστε να προσδιορίσουμε τη συγκέντρωση. Η K προσδιορίζεται από το πρότυπο δυναμικό του κελιού.)

Λύση:

Το δυναμικό του δεξιού ημιστοιχείου (αναγωγή των ιόντων χαλκού σε χαλκό, θετικός πόλος) ταυτίζεται με το πρότυπο δυναμικό του ημιστοιχείου δεδομένου ότι η συγκέντρωση των ιόντων χαλκού είναι 1 M, $E_+ = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$.

Το δυναμικό του αριστερού ημιστοιχείου (οξείδωση του ψευδαργύρου σε ιόντα του, αρνητικός πόλος) είναι,

$$\begin{aligned} E_- &= E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln(c_1) = \\ &= -0.7618 + \frac{8.314 \times 293}{2 \times 96500} \ln(c_1) = -0.7618 + 0.0126 \ln(c_1) \end{aligned}$$

Για το δυναμικό του κελιού ισχύει,

$$E = E_+ - E_- = 0.34 + 0.7618 - 0.0126 \ln(c_1) = 1.1 - 0.0126 \ln(c_1)$$

Συνεπώς,

$$\ln(c_1) = -\frac{1.13 - 1.1}{0.0126} = -2.23$$

Άρα, $c_1 = 0.1 \text{ M}$.

Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης είναι,

$$K = e^{\frac{nFE^0}{RT}} = 2.72^{\frac{2 \times 96500 \times 1.1}{8.314 \times 293}} = 7.5 \times 10^{37}$$

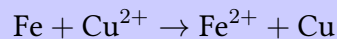
όπου $E^0 = 1.1 \text{ V}$.

4. Έστω το ηλεκτροχημικό σύστημα,



(α') Υπολογίστε τη διαφορά δυναμικού E το συστήματος (δίνεται $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0.44 \text{ V}$, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.34 \text{ V}$, $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$, $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$)

(β') Η παρακάτω αντίδραση είναι αυθόρμητη ή όχι;



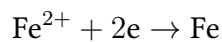
(Βοήθεια: Εφαρμογή της εξίσωσης Nernst.)

Λύση:

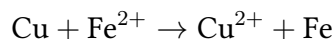
Το στοιχείο που μας δίνεται παριστά την εξής δράση στον αρνητικό πόλο (άνοδο),



και την παρακάτω δράση στον θετικό πόλο (κάθοδο),



δηλαδή, η συνολική δράση στο κελί είναι,



Από την εξίσωση Nernst, το δυναμικό της ανοδικής δράσης είναι,

$$E_- = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{Cu}^{2+}} = 0.34 + \frac{8.314 \times 293}{2 \times 96500} \ln(0.5) = 0.331 \text{ V}$$

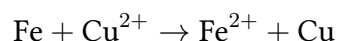
ενώ της καθοδικής,

$$E_+ = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{Fe}^{2+}} = -0.44 + \frac{8.314 \times 293}{2 \times 96500} \ln(0.25) = -0.457 \text{ V}$$

Το δυναμικό του κελιού είναι,

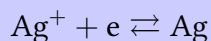
$$E = E_+ - E_- = -0.457 - 0.331 = -0.788 \text{ V}$$

Συνεπώς, η συνολική αντίδραση είναι δεν αυθόρμητη. Αυθόρμητη θα είναι η αντίστροφη της, δηλαδή η αντίδραση,

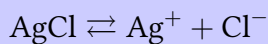


Άρα, αν βυθιστεί ένα έλασμα σιδήρου σε διάλυμα ιόντων δισθενούς χαλκού, ο σίδηρος θα διαλύεται ενώ χαλκός θα αποτίθεται σε στοιχειακή μορφή στην επιφάνεια του ελάσματος σιδήρου.

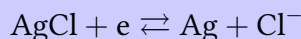
5. Το πρότυπο δυναμικό της παρακάτω δράσης είναι $E^0 = 0.7996 \text{ V}$,



Το γινόμενο διαλυτότητας του άλατος AgCl είναι $K_{\text{sp}} = 1.77 \times 10^{-10}$,



Να υπολογισθεί το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς Ag/AgCl,



όταν η συγκέντρωση των ιόντων χλωρίου είναι $[\text{Cl}^-] = 3 \text{ M}$. Δίνονται: $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$. Θεωρήστε ότι η συγκέντρωση ταυτίζεται με την ενεργότητα.

(Βοήθεια: Υπολογίζουμε τις ΔG των δύο αντιδράσεων και από αυτό το ΔG της συνολικής. Από το ΔG της συνολικής, υπολογίζουμε το πρότυπο δυναμικό. Για γνωστό πρότυπο δυναμικό, υπολογίζουμε το δυναμικό χρησιμοποιώντας την εξίσωση Nernst.)

Λύση:

Η ΔG_1^0 της πρώτης αντίδρασης είναι,

$$\Delta G_1^0 = -nFE_1^0 = -1 \times 96500 \times 0.7996 = -77161.4 \text{ J/mol}$$

Η ΔG_2^0 της δεύτερης αντίδρασης είναι,

$$\Delta G_2^0 = -RT \ln K_{\text{sp}} = 8.314 \times 293 \ln(1.77 \times 10^{-10}) = 54700.1 \text{ J/mol}$$

Η ΔG^0 της συνολικής αντίδρασης είναι,

$$\Delta G^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 = -22461.3 \text{ J/mol}$$

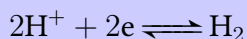
Το πρότυπο δυναμικό της συνολικής αντίδρασης είναι,

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = \frac{22461.3}{1 \times 96500} = 0.232 \text{ V}$$

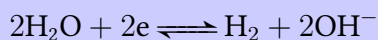
Για συγκέντρωση ιόντων χλωρίου 3 M, το δυναμικό θα δίνεται από την εξίσωση Nernst,

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{c_{\text{Cl}^-}} = 0.232 - \frac{8.314 \times 293}{1 \times 96500} \ln 3 = 0.204 \text{ V}$$

6. 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: $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$.

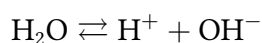
(Βοήθεια: Από την αντίδραση αναγωγής ιόντων υδρογόνου υπολογίζουμε την αντίστοιχη ΔG . Από τον ιοντισμό του νερού υπολογίζουμε τη αντίστοιχη ΔG . Η αναγωγή του νερού είναι η συνολική αντίδραση και από την αντίστοιχη ΔG υπολογίζουμε το πρότυπο δυναμικό.)

Λύση:

Η ΔG_1^0 της αναγωγής των ιόντων υδρογόνου είναι,

$$\Delta G_1^0 = -nFE^0 = -2 \times 96500 \times 0 = 0 \text{ J/mol}$$

Από το αυτοϊοντισμό του νερού,



έχουμε,

$$\Delta G_2^0 = -RT \ln K_w = -8.314 \times 298 \times \ln(10^{-14}) = 79867.5 \text{ J/mol}$$

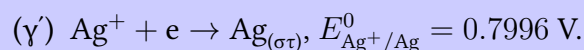
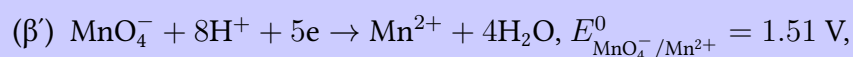
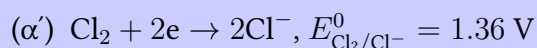
Η αναγωγή του νερού προκύπτει ως άθροισμα των δύο αντιδράσεων (αναγωγή των ιόντων υδρογόνου και αυτοϊοντισμός του νερού). Συνεπώς,

$$\Delta G^0 = \Delta G_1^0 + 2\Delta G_2^0 = 159735 \text{ J/mol}$$

και το δυναμικό της αντίδρασης αυτής θα είναι,

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = -\frac{159735}{2 \times 96500} = -0.828 \text{ V}$$

7. Ποιες από τις ακόλουθες ημιαντιδράσεις θα οξειδώσουν τον $\text{Cu}_{(\text{στ})}$ σε Cu^{2+} σε Κ.Σ. ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.337 \text{ V}$).



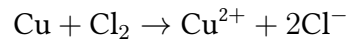
(Βοήθεια: Απλός προσδιορισμός του δυναμικού του κελιού.)

Λύση:

Η οξείδωση του χαλκού είναι η εξής,



Στην πρώτη περίπτωση, θα πρέπει να διαπιστώσουμε αν ο χαλκός θα οξειδωθεί από το Cl_2 , δηλαδή αν η οξείδωση του χαλκού με ταυτόχρονη αναγωγή του χλωρίου είναι αυθόρμητη αντίδραση,

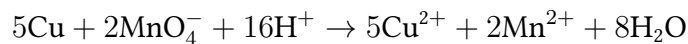


Το δυναμικό της αντίδρασης αυτής (υπό πρότυπες συνθήκες) είναι,

$$E = E_+ - E_- = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 1.36 - 0.337 = 1.03 \text{ V}$$

Το δυναμικό είναι θετικό άρα η αντίδραση αυθόρμητη.

Στην δεύτερη περίπτωση, θα πρέπει να διαπιστώσουμε αν ο χαλκός θα οξειδωθεί από το MnO_4^- , δηλαδή αν η οξείδωση του χαλκού με ταυτόχρονη αναγωγή των υπερμαγγανικών είναι αυθόρμητη αντίδραση,

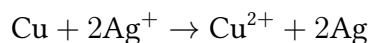


Το δυναμικό της αντίδρασης αυτής (υπό πρότυπες συνθήκες) είναι,

$$E = E_+ - E_- = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 1.51 - 0.337 = 1.173 \text{ V}$$

Το δυναμικό είναι θετικό άρα η αντίδραση αυθόρμητη.

Στην τρίτη περίπτωση, θα πρέπει να διαπιστώσουμε αν ο χαλκός θα οξειδωθεί από τα Ag^+ , δηλαδή αν η οξείδωση του χαλκού με ταυτόχρονη αναγωγή των ιόντων αργύρου είναι αυθόρμητη αντίδραση,



Το δυναμικό της αντίδρασης αυτής (υπό πρότυπες συνθήκες) είναι,

$$E = E_+ - E_- = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.7996 - 0.337 = 0.4626 \text{ V}$$

Το δυναμικό είναι θετικό άρα η αντίδραση αυθόρμητη.

8. Το δυναμικό ισορροπίας της αντίδρασης $\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου. Αποδείξτε ότι η εξάρτηση είναι $E_{\text{eq}} = E^0 - 0.059\text{pH} + \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2}$. Ποιο είναι το δυναμικό ισορροπίας όταν η ενεργότητα των ιόντων υδρογόνου είναι 10^{-14} και $p_{\text{O}_2} = 1$; ($E^0 = 1.229 \text{ V}$).

(Βοήθεια: Χρήση του ορισμού του pH και της εξίσωσης Nernst.)

Λύση:

Η εξίσωση Nernst για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου είναι,

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{RT}{4F} \ln p_{O_2} a_{H^+}^4 = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln a_{H^+}^4 + \frac{RT}{4F} \ln p_{O_2} \\ &= E^0 + \frac{2.303 \times 8.314 \times 293}{96500} \log a_{H^+} + \frac{RT}{4F} \ln p_{O_2} \\ &= E^0 - 0.059 \text{pH} + \frac{RT}{4F} \ln p_{O_2} \end{aligned}$$

όπου $\text{pH} = -\log a_{H^+}$.

Το δυναμικό ισορροπίας για τις δεδομένες συνθήκες είναι,

$$\begin{aligned} E &= E^0 - 0.059 \text{pH} + \frac{RT}{4F} \ln p_{O_2} \\ &= 1.229 - 0.059 \times 14 + \frac{8.314 \times 293}{4 \times 965000} \ln 1 = 0.403 \text{ V} \end{aligned}$$

9. Ένα ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου Pt εμβαπτίζεται σε όξινο διάλυμα (ηλεκτρόδιο υδρογόνου $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$). Το δυναμικό του ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς κορεσμένου καλομέλανα ($Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$) βρέθηκε $E_{\text{cell}} = -0.453 \text{ V}$. (α) Να γραφεί συμβολικά το ηλεκτροχημικό στοιχείο, (β) να βρεθεί το pH του όξινου διαλύματος. Δίνεται το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς καλομέλανα $E_{\text{καλομ.}} = 0.241 \text{ V}$, $E_{H^+/H_2} = 0 \text{ V}$ και $p_{H_2} = 1$.

(Βοήθεια: Εφόσον το ηλεκτρόδιο καλομέλανα είναι ηλεκτρόδιο αναφοράς, τότε είναι το “αριστερό” ηλεκτρόδιο. Προσδιορίζεται το δυναμικό του “δεξιού” ηλεκτροδίου, το οποίο είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης των υδρογονοκατιόντων, άρα του pH. Υπολογίζουμε το pH.)

Λύση:

Εφόσον το ηλεκτρόδιο καλομέλανα είναι ηλεκτρόδιο αναφοράς, τότε είναι το “αριστερό” ηλεκτρόδιο. Το στοιχείο είναι,



Το δυναμικό του στοιχείου θα είναι,

$$E = E_+ - E_- = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{p_{H_2}} - E_{\text{καλομ.}} = -E_{\text{καλομ.}} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

Συνεπώς, η ενεργότητα των ιόντων υδρογόνου θα είναι,

$$a_{H^+} = e^{\frac{F}{RT}(E+E_{\text{καλομ.}})} = e^{\frac{96500}{8.314 \times 293}(-0.453+0.241)} = 2.25 \times 10^{-4}$$

10. Ένα ηλεκτροχημικό κελί αποτελείται από ηλεκτρόδιο στο οποίο η αντίδραση είναι $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\sigma\tau)} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\sigma\tau)} + 2\text{OH}^-$ με $E^0 = -0.877 \text{ V}$. Το ηλεκτρόδιο αυτό συνδιάζεται

(α') με ηλεκτρόδιο του οποίου η ημιαντίδραση είναι $\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}_{(\sigma\tau)}$ με $E^0 = -1.66 \text{ V}$ και

(β') με άλλο ηλεκτρόδιο του οποίου η ημιαντίδραση είναι $\text{AgBr}_{(\sigma\tau)} + e \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\sigma\tau)} + \text{Br}^-$ με $E^0 = 0.071 \text{ V}$.

Η ενεργότητα όλων των ειδών είναι μονάδα. Να γραφεί η ολική αντίδραση των γαλβανικών στοιχείων προς την κατεύθυνση *αυθόρμητης* διεξαγωγής. Προς την φορά αυτή ο Fe οξειδώνεται ή ανάγεται το υδροξείδιο του;

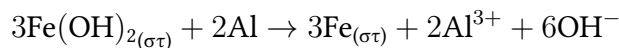
(Βοήθεια: Υπολογίζουμε το δυναμικό του κάθε στοιχείου.)

Λύση:

Αν θεωρήσουμε το ηλεκτρόδιο $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\sigma\tau)} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\sigma\tau)} + 2\text{OH}^-$ ως κάθοδο (θετικό ηλεκτρόδιο) και το ηλεκτρόδιο $\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}_{(\sigma\tau)}$ ως άνοδο (αρνητικό ηλεκτρόδιο) θα ισχύει,

$$E = E_+ - E_- = E_{\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}} - E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -0.877 - (-1.66) = 0.783 \text{ V}$$

δηλαδή, η αντίδραση,

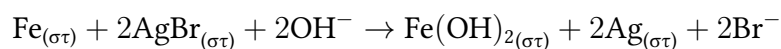


είναι αυθόρμητη και το υδροοξείδιο του σιδήρου ανάγεται προς στοιχειακό σίδηρο.

Αν θεωρήσουμε το ηλεκτρόδιο $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\sigma\tau)} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\sigma\tau)} + 2\text{OH}^-$ ως άνοδο (αρνητικό ηλεκτρόδιο) και το ηλεκτρόδιο $\text{AgBr}_{(\sigma\tau)} + e \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\sigma\tau)} + \text{Br}^-$ ως κάθοδο (θετικό ηλεκτρόδιο) θα ισχύει,

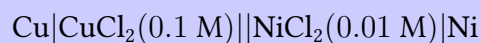
$$E = E_+ - E_- = E_{\text{AgBr}/\text{Ag}} - E_{\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}} = 0.071 - (-0.877) = 0.948 \text{ V}$$

δηλαδή, η αντίδραση,



είναι αυθόρμητη και σίδηρος οξειδώνεται προς το υδροξείδιο του.

11. Οι συντελεστές ενεργότητας των ιόντων Cu^{2+} και Ni^{2+} σε διαλύματα 0.1 M CuCl_2 και 0.01 M NiCl_2 είναι 0.518 και 0.753 , αντίστοιχα. (α) Να βρεθεί το δυναμικό του στοιχείου,



(β) Να γραφούν οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο και στην κάθοδο καθώς και η συνολική αντίδραση που συμβαίνουν *αυθόρμητα*. (γ) Να καθορισθούν οι πόλοι του *γαλβανικού στοιχείου*. (δ) Να βρεθεί η *πρότυπη* (κανονική) μεταβολή της ενέργειας Gibbs της αυθόρμητης αντίδρασης. Δίνονται $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.340 \text{ V}$ και $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0.250 \text{ V}$

(Βοήθεια: Προσδιορίζεται η ενεργότητα των ιόντων. Υπολογίζονται τα δυναμικά των ημιστοιχείων από την εξίσωση Nernst.)

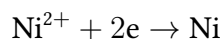
Λύση:

Θεωρώντας πλήρη διάσταση των αλάτων, οι συγκεντρώσεις ιόντων χαλκού και νικελίου είναι, $c_{\text{Cu}^{2+}} = 0.1 \text{ M}$ και $c_{\text{Ni}^{2+}} = 0.01 \text{ M}$. Οι ενεργότητες των ιόντων προσδιορίζονται από τη συγκέντρωση και τον συντελεστή ενεργότητας,

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = \gamma_{\text{Cu}^{2+}} c_{\text{Cu}^{2+}} = 0.518 \times 0.1 = 0.0518$$

$$a_{\text{Ni}^{2+}} = \gamma_{\text{Ni}^{2+}} c_{\text{Ni}^{2+}} = 0.753 \times 0.01 = 0.00753$$

Η αντίδραση στο δεξί ημιστοιχείο (κάθοδος, θετικός πόλος), είναι,



Το δυναμικό του ημιστοιχείου αυτού είναι,

$$E_+ = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ni}^{2+}} = -0.250 + \frac{8.314 \times 293}{2 \times 96500} \ln 0.00753 = -0.312 \text{ V}$$

Η αντίδραση στο αριστερό ημιστοιχείο (άνοδος, αρνητικός πόλος), είναι,



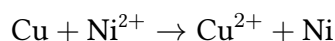
Το δυναμικό του ημιστοιχείου αυτού είναι,

$$E_- = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} = 0.340 + \frac{8.314 \times 293}{2 \times 96500} \ln 0.0518 = 0.303 \text{ V}$$

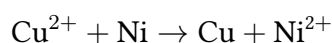
Άρα, το δυναμικό του στοιχείου είναι,

$$E = E_+ - E_- = -0.312 - 0.303 = -0.615 \text{ V}$$

Συνεπώς, η συνολική αντίδραση,



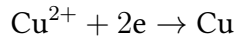
δεν είναι αυθόρμητη. Αντίθετα, αυθόρμητη είναι η αντίδραση,



δηλαδή, άνοδος (αρνητικός πόλος) είναι το ηλεκτρόδιο νικελίου όπου συμβαίνει η αντίδραση,



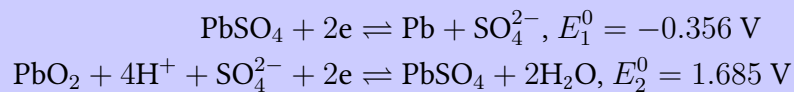
και κάθοδος (θετικός πόλος) είναι το ηλεκτρόδιο χαλκού όπου συμβαίνει η αντίδραση,



Η πρότυπη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης είναι,

$$\begin{aligned}\Delta G^0 &= -nFE^0 = -nF(E_+^0 - E_-^0) = -nF(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0) \\ &= -2 \times 96500(0.340 - (-0.250)) = -10885.2 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

12. 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 θεικών ιόντων ίσες με τη μονάδα).

(Βοήθεια: Προσδιορισμός του δυναμικού του γαλβανικού στοιχείου, δηλαδή $E_2^0 - E_1^0$. Για pH 1, υπολογισμός του δυναμικού του δεύτερου ημιστοιχείου με την εξίσωση Nernst.)

Λύση:

Εφόσον στον συσσωρευτή οι αντιδράσεις είναι αυθόρμητες, θα πρέπει το δυναμικό του στοιχείου να είναι θετικό. Αν θεωρήσουμε ότι η πρώτη αντίδραση συμβαίνει στην άνοδο (αρνητικός πόλος, δηλαδή ο μολύβδος οξειδώνεται σε θεικό μόλυβδο) και η δεύτερη στην κάθοδο (θετικός πόλος, δηλαδή το οξείδιο του μολύβδου ανάγεται προς θεικό μόλυβδο), τότε το δυναμικό του συσσωρευτή είναι,

$$E = E_+ - E_- = E_2^0 - E_1^0 = 1.685 - (-0.356) = 2.041 \text{ V}$$

Όταν το pH είναι 1 η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου είναι 0.1 M. Συνεπώς, το δυναμικό της καθόδου θα δίνεται από την εξίσωση Nernst,

$$\begin{aligned}E_+ &= E_2^0 + \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{H}^+}^4 \\ &= 1.685 + \frac{8.314 \times 293}{96500} \ln 0.1^2 = 1.569 \text{ V}\end{aligned}$$

και το δυναμικό του συσσωρευτή,

$$E = E_+ - E_- = 1.569 - (-0.356) = 1.925 \text{ V}$$

13. Δίνεται το γαλβανικό στοιχείο $\text{Cd} | \text{CdSO}_4 || \text{AgCl} | \text{Ag}$ με δυναμικό $E = 0.67533 \text{ V}$. Ο θερμοκρασιαστικός 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 ΔG και ΔH στους $T = 298 \text{ K}$ λαμβάνοντας υπόψη ότι ισχύει η σχέση $\Delta G_{p,T} = \Delta H_{p,T} + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$.

(γ') Που οφείλεται η διαφορά μεταξύ των ΔG και ΔH που υπολογίσθηκαν;

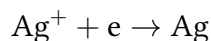
(Βοήθεια: Από το δυναμικό υπολογίζουμε τη μεταβολή της ενέργειας Gibbs και στη συνέχεια την μεταβολή της ενθαλπίας.)

Λύση:

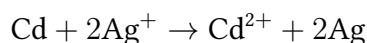
Στην άνοδο συμβαίνει η οξείδωση του καδμίου σε δισθενές κάδμιο,



Στην κάθοδο συμβαίνει η αναγωγή του μονοσθενούς αργύρου σε στοιχειακό άργυρο,



Η συνολική αντίδραση είναι,



Η μεταβολή της ενέργειας Gibbs της αντίδρασης αυτής είναι,

$$\Delta G = -nFE = -2 \times 96500 \times 0.67533 = -130338.69 \text{ J/mol}$$

Η μεταβολή της ενθαλπίας είναι,

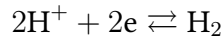
$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta G - T \left. \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right|_p = -nFE + nFT \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_p \\ &= -0.67533 \times 2 \times 96500 - 298 \times 2 \times 96500 \times 6.5 \times 10^{-4} \\ &= -134077.1 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

Η διαφορά μεταξύ της ΔG και ΔH δηλώνει την ενέργεια που αποδίδεται στο περιβάλλον ως θερμότητα λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας του κελιού.

14. Το πρότυπο δυναμικό της αναγωγής των ιόντων υδρογόνου, $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$ είναι $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ V}$. Να υπολογισθεί το πρότυπο δυναμικό της αναγωγής του νερού $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0$.

Λύση:

Η αντίδραση αναγωγής του νερού προκύπτει ως άθροισμα των παρακάτω αντιδράσεων,



και,



Η ενέργεια Gibbs για την πρώτη αντίδραση είναι,

$$\Delta G_1^0 = -nFE^0 = -2 \times 96500 \times 0 = 0 \text{ J/mol}$$

ενώ για τη δεύτερη,

$$\Delta G_2^0 = -RT \ln K_W = -8.314 \times 293 \times \ln 10^{-14} = 78527.43 \text{ J/mol}$$

Για την συνολική αντίδραση,

$$\Delta G^0 = \Delta G_1^0 + 2\Delta G_2^0 = 0 + 2 \times 78527.43 = 157054.85 \text{ J/mol}$$

Άρα, το δυναμικό της θα είναι,

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = -\frac{157054.85}{2 \times 96500} = -0.813 \text{ V}$$

15. Το δυναμικό ισορροπίας της αντίδρασης $\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου. Αποδείξτε ότι η εξάρτηση είναι $E_{\text{eq}} = E^0 - 0.059\text{pH} + \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2}$. Ποιο είναι το δυναμικό ισορροπίας όταν η ενεργότητα των ιόντων υδρογόνου είναι 10^{-14} και $p_{\text{O}_2} = 1$; ($E^0 = 1.229 \text{ V}$).

Λύση:

Από την εξίσωση Nernst έχουμε,

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4 \\ &= E^0 + \frac{RT}{4F} \ln a_{\text{H}^+}^4 + \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2} \\ &= E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} + \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2} \\ &= E^0 + \frac{2.303RT}{F} \log a_{\text{H}^+} + \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2} \\ &= E^0 - 0.059\text{pH} + \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2} \end{aligned}$$

όπου $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$.

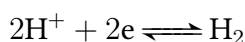
Το pH για συγκέντρωση 10^{-14} είναι 14. Συνεπώς για $p_{\text{O}_2} = 1$,

$$E = E^0 - 0.059\text{pH} + \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2} = 1.229 - 0.059 \times 14 = 0.403 \text{ V}$$

16. Το δυναμικό ισορροπίας της δράσης $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$ ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου είναι 0 V. Ποιο είναι το δυναμικό της ως προς το ηλεκτρόδιο καλομέλανα (SCE) αν $E_{\text{SCE}} = 0.241 \text{ V}$;

Λύση:

Το δυναμικό της ημιαντίδρασης,



ως προς το ηλεκτρόδιο καλομέλανα είναι,

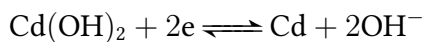
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0(\text{vs SCE}) = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0(\text{vs SHE}) - E_{\text{SCE}}$$

δηλαδή $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0(\text{vs SCE}) = -0.241 \text{ V}$.

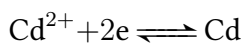
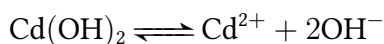
17. Σε μία μπαταρία Mercad στην κάθοδο συμβαίνει η δράση $\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Hg} + 2\text{OH}^-$ με $E_{\text{HgO}/\text{Hg}}^0 = 0.0977 \text{ V}$ και στην άνοδο οι αντιδράσεις $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$ με $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0.4 \text{ V}$ και $\text{Cd}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^-$ με $K_{\text{sp}} = 7.2 \cdot 10^{-15}$. Να προσδιορισθεί το πρότυπο δυναμικό της δράσης $\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cd} + 2\text{OH}^-$ και το δυναμικό της μπαταρίας Mercad.

Λύση:

Παρατηρούμε ότι η αντίδραση,



είναι η συνολική αντίδραση που προκύπτει από τις αντιδράσεις,



Για την πρώτη αντίδραση ισχύει,

$$\Delta G_1^0 = -RT \ln K_{\text{sp}}$$

συνεπώς, $\Delta G_1^0 = 80681.37 \text{ J/mol}$.

Για την δεύτερη αντίδραση ισχύει,

$$\Delta G_2^0 = -nF E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0$$

συνεπώς, $\Delta G_2^0 = 77200 \text{ J/mol}$. Συνεπώς, η ΔG^0 της συνολικής αντίδρασης είναι,

$$\Delta G^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0$$

δηλαδή $\Delta G^0 = 157881.37 \text{ J/mol}$.

Το πρότυπο δυναμικό της αντίδρασης δίνεται από τη σχέση,

$$E_{\text{Cd(OH)}_2/\text{Cd}}^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF}$$

άρα, $E_{\text{Cd(OH)}_2/\text{Cd}}^0 = -0.81 \text{ V}$.

Το δυναμικό της μπαταρίας Mercad θα προκύπτει ως η διαφορά του δυναμικού της καθόδου μείον το δυναμικό της ανόδου,

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{HgO/Hg}}^0 - E_{\text{Cd(OH)}_2/\text{Cd}}^0$$

Άρα $E_{\text{cell}} = 0.91 \text{ V}$.

18. Στο σύστημα $\text{Pt}|\text{H}_2(1 \text{ atm})|\text{HCl}_{(\text{aq})}||\text{AgCl}_{(\text{solid})}|\text{Ag}$ το δυναμικό κάθε ηλεκτροδίου ως προς το κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλινα βρέθηκε $E_{\text{AgCl/Ag}} = 0.0959 \text{ V}$ και $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0.3624 \text{ V}$.

- (α') Να υπολογισθεί το δυναμικό του γαλβανικού κελιού,
- (β') Να γραφεί η συνολική αντίδραση που συμβαίνει αυθόρμητα,
- (γ') Να υπολογιστούν τα δυναμικά των δύο ηλεκτροδίων ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου αν το δυναμικό του ηλεκτροδίου καλομέλινα είναι $E_{\text{SCE}} = 0.2444 \text{ V}$ και
- (δ') Να υπολογισθεί η ενεργότητα του HCl στο διάλυμα.

Δίνεται $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ V}$.

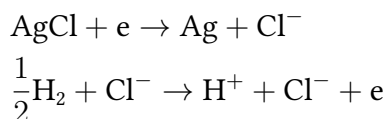
Λύση:

Το δυναμικό του κελιού, όπως είναι γραμμένο είναι,

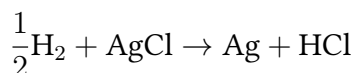
$$E = E_+ - E_- = 0.0959 - (-0.3624) = 0.4583 \text{ V}$$

Το δυναμικό είναι θετικό, οπότε το σύστημα αυτό λειτουργεί ως γαλβανικό κελί. Το αριστερό ημιστοιχείο λειτουργεί ως άνοδος (οξειδωση, αρνητικός πόλος) και

το δεξί ως κάθοδος (αναγωγή, θετικός πόλος). Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν αυθόρμητα είναι,



άρα, η συνολική αντίδραση που συμβαίνει αυθόρμητα είναι,



Το δυναμικό του ηλεκτροδίου $\text{Ag}|\text{AgCl}$ ως προς το ηλεκτρόδιο υδρογόνου θα είναι,

$$E_{\text{Ag}|\text{AgCl}} = 0.0959 + E_{\text{SCE}} = 0.0959 + 0.2444 = 0.3403 \text{ V}$$

ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου $\text{H}_2|\text{H}^+$ ως προς το ηλεκτρόδιο υδρογόνου θα είναι,

$$E_{\text{H}_2|\text{H}^+} = 0.3624 + E_{\text{SCE}} = -0.3624 + 0.2444 = -0.118 \text{ V}$$

Η ενεργότητα του HCl στο διάλυμα μπορεί να προσδιορισθεί από την εξίσωση Nernst,

$$E_{\text{H}_2|\text{H}^+} = E_{\text{H}_2|\text{H}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

ή, λύνοντας ως προς την ενεργότητα a_{H^+} ,

$$a_{\text{H}^+} = p_{\text{H}_2}^{1/2} e^{\frac{F}{RT}(E_{\text{H}_2|\text{H}^+} - E_{\text{H}_2|\text{H}^+}^0)}$$

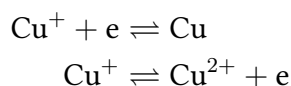
Αντικαθιστώντας τα δεδομένα,

$$a_{\text{H}^+} = 1^{1/2} e^{\frac{96500}{8.314 \cdot 298}(-0.118 - 0)} = 0.01$$

19. (α) Να βρεθεί η ΔG της αντίδρασης αυτοοξειδοαναγωγής του μονοσθενούς χαλκού, $\text{Cu}^+ + \text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$, από τα παρακάτω δεδομένα: $\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$, $E_1^0 = 0.520 \text{ V}$ και $\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$, $E_2^0 = 0.159 \text{ V}$. (β) Μπορεί να συνυπάρχει μονοσθενής και δισθενής χαλκός σε υδατικό διάλυμα;

Λύση:

Η αντίδραση προκύπτει ως άθροισμα των παρακάτω επιμέρους αντιδράσεων:



Η πρώτη είναι μία αντίδραση αναγωγής και η δεύτερη οξείδωσης. Συνεπώς, το δυναμικό της αντίδρασης $\text{Cu}^+ + \text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$ είναι,

$$E = E_{\text{αναγ}} - E_{\text{οξειδ}} = E_1^0 - E_2^0 = 0.520 - 0.159 = 0.361 \text{ V}$$

Η ΔG^0 της αντίδρασης είναι,

$$\Delta G^0 = -nFE = -1 \times 96500 \times 0.361 = -34.83 \text{ kJ/mol}$$

Συνεπώς, η αντίδραση είναι αυθόρμητη (από τα αριστερά προς τα δεξιά) άρα δεν μπορεί να συνυπάρχει μονοσθενής και δισθενής χαλκός σε υδατικό διάλυμα. Το γεγονός αυτό μπορεί να φανεί υπολογίζοντας την σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης K ,

$$K = e^{\frac{\Delta G^0}{RT}} = e^{\frac{-34830}{8.314 \times 298}} = 1.27 \times 10^6$$

Συνεπώς, ο λόγος της συγκέντρωσης ιόντων δισθενούς χαλκού προς μονοσθενή χαλκό στο διάλυμα θα είναι,

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2} \approx 10^6$$

Παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση μονοσθενούς χαλκού είναι πρακτικά πάρα πολύ μικρότερη από τη συγκέντρωση διθενούς χαλκού.

20. Το πρότυπο δυναμικό της αντίδρασης $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ είναι $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1.229 \text{ V}$. Να βρεθεί το πρότυπο δυναμικό $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0$ της αντίδρασης $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$, λαμβάνοντας υπόψη ότι $a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = K_{\text{W}}$.

Λύση:

Από την εξίσωση Nernst για την 1η αντίδραση έχουμε,

$$E = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4$$

Οπότε,

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} + \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2} \\ &= E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{2.303RT}{F} \log a_{\text{H}^+} + \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2} \\ &= E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - \frac{2.303RT}{F} \text{pH} + \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2} \\ &= E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - \frac{2.303RT}{F} (14 - \text{pOH}) + \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2} \end{aligned}$$

Συνεπώς,

$$\begin{aligned} &= E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - \frac{2.303RT}{F} \cdot 14 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-} + \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2} \\ &= E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - 0.059 \cdot 14 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4} \end{aligned}$$

Αλλά η τελευταία σχέση είναι η έκφραση της εξίσωσης Nernst για την 2η αντίδραση, όπου,

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - 0.059 \cdot 14 = 0.403 \text{ V}$$

21. Οι συντελεστές ενεργότητας των ιόντων χαλκού και νικελίου σε διαλύματα συγκέντρωσης 0.1 M CuCl_2 και 0.01 M NiCl_2 είναι 0.518 και 0.753, αντίστοιχα. Να βρεθεί το δυναμικό του κελιού $\text{Cu}_{(\text{στ})}|\text{CuCl}_2(0.1\text{M})||\text{NiCl}_2(0.01\text{M})|\text{Ni}_{(\text{στ})}$, να καθοριστούν οι πόλοι του στοιχείου και να γραφεί η συνολική αντίδραση που συμβαίνει αυθόρμητα (δλ. όταν το σύστημα λειτουργεί ως γαλβανικό κελί). Να βρεθεί η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης, η μεταβολή της ενθαλπίας και να καθορισθεί αν το κελί θερμαίνεται ή ψύχεται κατά την λειτουργία του. (Θερμοκρασιακός συντελεστής $(dE/dT)_p = 4 \cdot 10^{-4} \text{ V/K}$, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.350 \text{ V}$, $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0.230 \text{ V}$.)

Λύση:

Το δυναμικό το αριστερού ημιστοιχείου δίνεται από την εξίσωση Nernst,

$$\begin{aligned} E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \gamma_{\text{Cu}^{2+}} c_{\text{Cu}^{2+}} \\ &= 0.350 + \frac{8.314 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln(0.518 \cdot 0.1) = 0.313 \text{ V} \end{aligned}$$

Το δυναμικό το δεξιού ημιστοιχείου δίνεται από την εξίσωση Nernst,

$$\begin{aligned} E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} &= E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \gamma_{\text{Ni}^{2+}} c_{\text{Ni}^{2+}} \\ &= -0.230 + \frac{8.314 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln(0.753 \cdot 0.01) = -0.293 \text{ V} \end{aligned}$$

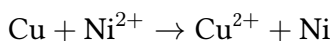
Το δυναμικό του συστήματος, έτσι όπως δίδεται, είναι,

$$E = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = -0.293 - 0.313 = -0.606 \text{ V}$$

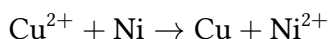
Συνεπώς, η ενέργεια Gibbs είναι,

$$\Delta G = -nFE = -2 \cdot 96500 \cdot (-0.606) = 116958 \text{ J/mol}$$

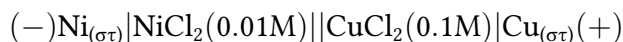
Παρατηρούμε ότι $\Delta G > 0$, συνεπώς η αντίδραση,



δεν είναι αυθόρμητη. Αυθόρμητη είναι η αντίδραση με αντίθετη φορά, δηλαδή,



με $\Delta G = -116958 \text{ J/mol}$ και δυναμικό $= 0.606 \text{ V}$. Το γαλβανικό κελί γράφεται,



όπου το ηλεκτρόδιο νικελίου λειτουργεί ως άνοδος (αρνητικός πόλος) και το ηλεκτρόδιο χαλκού ως κάθοδος (θετικός πόλος).

Για να βρεθεί η σταθερά ισορροπίας K θα πρέπει πρώτα να υπολογισθεί το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου σε πρότυπες συνθήκες, δηλαδή,

$$E^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = 0.350 - (-0.230) = 0.580 \text{ V}$$

και η ενέργεια *Gibbs* σε πρότυπες συνθήκες,

$$\Delta G^0 = -nFE^0 = -2 \cdot 96500 \cdot 0.580 = -111940 \text{ J/mol}$$

Οπότε, από τη σχέση, $\Delta G^0 = -RT \ln K$, προκύπτει $K = 4.18 \cdot 10^{19}$.

Η μεταβολή της ενθαλπίας υπολογίζεται από την εξίσωση Gibbs-Helmholtz,

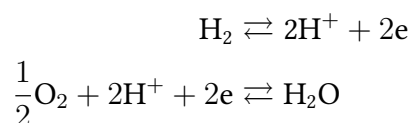
$$\Delta H = \Delta G + nFT \frac{dE}{dT} = -116958 + 2 \cdot 96500 \cdot 298 \cdot 4 \cdot 10^{-4} = -93952 \text{ J/mol}$$

Παρατηρούμε ότι η ελκυσόμενη θερμότητα ($-\Delta H$) είναι μικρότερη από το παραγόμενο ηλεκτρικό έργο ($-\Delta G$). Συνεπώς κατά τη λειτουργία του κελιού, το σύστημα απορροφά ενέργεια από το περιβάλλον και το κελί ψύχεται.

22. Το πρότυπο δυναμικό της αντίδρασης $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$ είναι $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ V}$. Το πρότυπο δυναμικό της αντίδρασης $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ είναι $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1.229 \text{ V}$. Να βρεθεί η πρότυπη ενέργεια Gibbs, ΔG^0 , της αντίδρασης σχηματισμού του νερού $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

Λύση:

Η συνολική αντίδραση προκύπτει ως άθροισμα των αντιδράσεων,



Η πρώτη (με τα φορὰ που γράφεται) είναι μία αντίδραση οξείδωσης και η δεύτερη μία αντίδραση αναγωγής. Το δυναμικό της συνολικής αντίδρασης είναι,

$$E^0 = E_{\text{c}}^0 - E_{\text{a}}^0 = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 1.229 - 0 = 1.229 \text{ V}$$

Συνεπώς, η πρότυπη ενέργεια Gibbs της συνολικής αντίδρασης είναι,

$$\Delta G^0 = -nFE^0 = -2 \times 96500 \times 1.229 = -237.19 \text{ kJ/mol}$$

Ηλεκτροχημική διεπιφάνεια

1. Σύμφωνα με το υπόδειγμα Gouy-Chapman 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.

(Βοήθεια: Το μήκος της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας είναι κ^{-1} . Το φθοριούχου νάτριο δίσταται πλήρως.)

Λύση:

Η διάσταση του φθοριούχου νατρίου είναι,



οπότε η συγκέντρωση των ιόντων είναι $c = c_+ = c_- = 1 \text{ mol/m}^3$.

Η σταθερά κ θα είναι,

$$\begin{aligned} \kappa &= \sqrt{\frac{F^2}{\varepsilon RT} \sum_{k=1}^2 z_k^2 c_k^\infty} = \\ &= \sqrt{\frac{96500^2}{7.08 \times 10^{-10} \times 8.314 \times 293} (1^2 \times 1 + (-1)^2 \times 0.001 \times 1)} \\ &= 103104587 \text{ m}^{-1} \end{aligned}$$

Άρα, το μήκος Debye είναι $\kappa^{-1} = 9.705 \times 10^{-9} \text{ m}$ ή αλλιώς, 9.705 nm.

Η ειδική χωρητικότητα της διεπιφάνειας θα είναι,

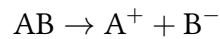
$$C = \frac{\varepsilon}{\kappa^{-1}} = \frac{7.08 \times 10^{-10}}{9.705 \times 10^{-9}} = 0.0729 \text{ F/m}^2$$

2. Έστω ένα ιδανικά πολούμενο ηλεκτρόδιο για το οποίο ισχύει το υπόδειγμα Gouy-Chapman. Ποια πρέπει να είναι η συγκέντρωση ενός 1:1 ηλεκτρολύτη μονοσθενών ιόντων σε υδατικό διάλυμα ώστε η ειδική χωρητικότητα της διεπιφάνειας να είναι $1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Δίνονται: Διαπερατότητα του νερού $\varepsilon = 7.08 \times 10^{-10} \text{ F/m}$.

(Βοήθεια: Για τη δεδομένη χωρητικότητα υπολογίζεται το απαιτούμενο μήκος Debye. Από το μήκος Debye υπολογίζεται η απαιτούμενη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη θεωρώντας πλήρη διάσταση.)

Λύση:

Για τον ηλεκτρολύτη ισχύει,



Συνεπώς $c = c_+ = c_-$. Το μήκος Debye για τον ηλεκτρολύτη είναι,

$$\kappa^{-1} = \frac{\varepsilon}{C} = \frac{7.08 \times 10^{-12}}{1 \times 10^{-6}} = 7.08 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

Αλλά, για το μήκος Debye ισχύει,

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{2F^2 c}}$$

Συνεπώς, η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη είναι,

$$c = \frac{\varepsilon \kappa^2 RT}{2F^2} = \frac{7.08 \times 10^{-12} \times 7.08 \times 10^{12} \times 8.314 \times 298}{2 \times 96500^2} = 1.33 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

3. Ένας ηλεκτροχημικός πυκνωτής με εμβαδόν ηλεκτροδίων A αποτελείται από ηλεκτρολύτη AB συγκέντρωσης c_{AB} και διηλεκτρική σταθερά διαλύματος ε . Το δυναμικό στα άκρα του πυκνωτή υπό πλήρη φόρτιση είναι V_{init} . Να δειχθεί ότι η ισχύς P που αποδίδει ο πυκνωτής σε μία εξωτερική αντίσταση R_L δίνεται από τη σχέση $P = \frac{V_{\text{init}}^2}{R_L} e^{-\frac{t}{R_L F} \sqrt{\frac{2RT}{\varepsilon c_{\text{AB}}}}}$.

Λύση:

Το ρεύμα εκφόρτισης του ηλεκτροχημικού πυκνωτή είναι,

$$I = -C \frac{dV}{dt}$$

όπου $V(t)$ το δυναμικό στα άκρα του. Για το δυναμικό ισχύει,

$$V(t) = I(t) R_L$$

Συνδυάζοντας τις δύο σχέσεις έχουμε,

$$I = -CR_L \frac{dI}{dt}$$

η οποία μπορεί να ολοκληρωθεί εύκολα, οπότε,

$$I = I_{\text{init}} e^{-\frac{t}{R_L C}}$$

όπου I_{init} , το ρεύμα σε χρόνο $t = 0$.

Πολλαπλασιάζοντας με την αντίσταση προκύπτει για το δυναμικό,

$$V = V_{\text{init}} e^{-\frac{t}{R_L C}}$$

όπου V_{init} , το δυναμικό σε χρόνο $t = 0$.

Η ισχύς που αποδίδει ο πυκνωτής είναι,

$$P = VI = V_{\text{init}} e^{-\frac{t}{R_L C}} I_{\text{init}} e^{-\frac{t}{R_L C}} = \frac{V_{\text{init}}^2}{R_L} e^{-\frac{2t}{R_L C}}$$

Η χωρητικότητα του πυκνωτή είναι,

$$C = \frac{\varepsilon}{\kappa^{-1}} A = A \sqrt{\frac{2F^2 \varepsilon c_{AB}}{RT}}$$

δεδομένου ότι τα ιόντα έχουν αριθμό φορτίου μονάδα.

Αντικαθιστώντας, προκύπτει,

$$P = \frac{V_{\text{init}}^2}{R_L} e^{-\frac{t}{AFR_L} \sqrt{\frac{2RT}{\varepsilon c_{AB}}}}$$

4. Κατά την μεταβολή του δυναμικού ενός ιδανικά πολούμενου ηλεκτροδίου με ρυθμό 0.5 V/s καταγράφηκε πυκνότητα ρεύματος 0.05 mA/cm². Πόσο είναι το επιφανειακό φορτίο στο μεταλλικό ηλεκτρόδιο και πόσο στο διάλυμα όταν το δυναμικό στην επιφάνεια του μετάλλου είναι 1 V.

(Βοήθεια: Εφόσον το ηλεκτρόδιο είναι ιδανικά πολούμενο, το ρεύμα οφείλεται στην φόρτιση της διεπιφάνειας, $i = C dE/dt$. Υπολογίζεται η χωρητικότητα. Το φορτίο θα είναι $q = C \Delta \phi$.)

Λύση:

Για το ρεύμα φόρτισης του πυκνωτή (ιδανικά πολούμενο ηλεκτρόδιο) ισχύει,

$$C = \left(\frac{dE}{dt} \right)^{-1} i = 0.5^{-1} \times 0.05 \times 10^{-3} = 0.1 \times 10^{-3} \text{ F/cm}^2$$

Το επιφανειακό φορτίο είναι,

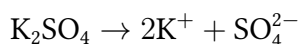
$$q_M = C \Delta \phi = 0.1 \times 10^{-3} \times 1 = 0.1 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$$

Το επιφανειακό φορτίο στο διάλυμα είναι $q_S = -q_M$.

5. Ο μέσος συντελεστής ενεργότητας υδατικού διαλύματος θειικού καλίου, K_2SO_4 , είναι $\gamma_{\pm} = 0.8$ στους 298 K.
- (α') Να βρεθεί η γραμμομοριακή και η ισοδύναμη αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη σε άπειρη αραιώση αν $\lambda(K^+) = 73.48 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ και $\lambda(\frac{1}{2}SO_4^{2-}) = 80 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$.
- (β') Να βρεθεί η ειδική χωρητικότητα ηλεκτροδίου που θα εμβαπτιστεί το παραπάνω διάλυμα, αν ισχύει το μοντέλο Gouy-Chapman.
- (γ') Να βρεθεί η τιμή που θα αποκτήσει το δυναμικό του ηλεκτροδίου, αν αυτό διαρρέεται από σταθερό ρεύμα 250 μA για χρόνο 10 s και η αρχική τιμή του δυναμικού ηλεκτροδίου είναι 0 V και η επιφάνεια του είναι $A = 100 \text{ cm}^2$.
- (δ') Να βρεθεί το φορτίο του ηλεκτροδίου κατά την παραπάνω φόρτιση

Λύση:

(α') Η διάσταση του ηλεκτρολύτη είναι,



Η γραμμομοριακή ιοντική αγωγιμότητα των ιόντων καλίου είναι,

$$\lambda(K^+) = 73.48 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

Η γραμμομοριακή ιοντική αγωγιμότητα των θειικών ιόντων είναι,

$$\lambda(SO_4^{2-}) = |z_{SO_4^{2-}}| \lambda(\frac{1}{2}SO_4^{2-}) = 2 \times 80 = 160 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

Άρα, η γραμμομοριακή αγωγιμότητα σε άπειρη αραιώση είναι,

$$\Lambda_{\infty} = \nu_{K^+} \lambda(K^+) + \nu_{SO_4^{2-}} \lambda(SO_4^{2-}) = 2 \times 73.48 + 1 \times 160 = 306.96 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

Η ισοδύναμη ιοντική αγωγιμότητα των ιόντων καλίου είναι,

$$\lambda^*(K^+) = \lambda(K^+) = 73.48 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

Η ισοδύναμη ιοντική αγωγιμότητα των θειικών ιόντων είναι,

$$\lambda^*(SO_4^{2-}) = \lambda(\frac{1}{2}SO_4^{2-}) = 80 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

Άρα, η ισοδύναμη αγωγιμότητα σε άπειρη αραιώση είναι,

$$\Lambda_{\infty}^* = \lambda^*(K^+) + \lambda^*(SO_4^{2-}) = 73.48 + 80 = 153.48 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

Προφανώς, ισχύει,

$$\Lambda_{\infty}^* = \frac{\Lambda_{\infty}}{z}$$

$$\text{όπου } z = \nu_{K^+} z_{K^+} = \nu_{SO_4^{2-}} |z_{SO_4^{2-}}|$$

(β') Η ειδική χωρητικότητα θα βρεθεί από τη σχέση,

$$C = \frac{\varepsilon}{\kappa^{-1}}$$

Συνεπώς θα πρέπει να υπολογισθεί το μήκος Debye.

Από το μέσο συντελεστή ενεργότητας μπορεί να υπολογισθεί η ιοντική ισχύς του διαλύματος, μέσω του οριακού τύπου Debye-Huckel,

$$\log \gamma_{\pm} = -A z_{K^+} |z_{SO_4^{2-}}| I^{1/2}$$

δηλαδή,

$$I = \left(\frac{\log \gamma_{\pm}}{-A z_{K^+} |z_{SO_4^{2-}}|} \right)^2 = \left(\frac{-0.097}{-0.5115 \times 1 \times 2} \right)^2 = 0.009 \text{ mol/L} = 9 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$$

Το μήκος Debye δίνεται από τη σχέση,

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{F^2 \sum z_k^2 c_k}}$$

Αλλά, η ιοντική ισχύς είναι $I = \frac{1}{2} \sum z_k^2 c_k$. Αντικαθιστώντας στη σχέση του μήκους Debye,

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{2F^2 I}}$$

Άρα, το μήκος Debye είναι,

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{704 \times 10^{-14} \times 8.314 \times 298}{2 \times 96500^2 \times 9 \times 10^{-6}}} = 3.23 \times 10^{-7} \text{ cm}$$

και η ειδική χωρητικότητα,

$$C = \frac{704 \times 10^{-14}}{3.23 \times 10^{-7}} = 2.18 \times 10^{-5} \text{ F/cm}^2$$

(γ') Η εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό του ιδανικά πολούμενου ηλεκτροδίου είναι,

$$I = AC \frac{dE}{dt}$$

Ολοκληρώνοντας,

$$E(t) = E_{\text{init}} + \frac{I}{AC} t$$

Συνεπώς, μετά από χρόνο 10 s,

$$E(t = 10) = 0 + \frac{250 \times 10^{-6}}{100 \times 2.18 \times 10^{-5}} \times 10 = 1.147 \text{ V}$$

(δ') Εφόσον η φόρτιση γίνεται υπό σταθερό ρεύμα, το φορτίο του ηλεκτροδίου θα είναι,

$$q = It = 250 \times 10^6 \times 10 = 2.5 \times 10^{-3} \text{ C}$$

Η ίδια τιμή θα προκύψει αν προσδιορισθεί το φορτίο από τη σχέση,

$$q = ACE = 100 \times 2.18 \times 10^{-5} \times 1.147 = 2.5 \times 10^{-3} \text{ C}$$

Στοιχειομετρία και έκταση της αντίδρασης

1. Η αντίδραση,



έχει στοιχειομετρία ανεξάρτητη του χρόνου. Οι αρχικές ποσότητες των αντιδρώντων και προϊόντων είναι $n_A^0 = 0.28 \text{ mol}$, $n_B^0 = 0.39 \text{ mol}$ και $n_Z^0 = 0.13 \text{ mol}$.

(α') Μετά από ορισμένο χρόνο $n_A = 0.18 \text{ mol}$. Ποια είναι η έκταση της αντίδρασης ξ και ποιες οι ποσότητες n_B και n_Z ;

(β') Ποια η έκταση της αντίδρασης αν αυτή προχωρήσει μέχρι τέλους;

Λύση:

(α') Η έκταση της αντίδρασης μετά από ορισμένο χρόνο θα είναι,

$$\xi = \frac{n_A - n_A^0}{-\nu_A} = \frac{0.18 - 0.28}{-1} = 0.10 \text{ mol}$$

Σε αυτόν τον χρόνο, η ποσότητα του B θα είναι,

$$\xi = \frac{n_B - n_B^0}{-\nu_B} \Rightarrow n_B = -\nu_B \xi + n_B^0 = -2 \times 0.10 + 0.39 = 0.19 \text{ mol}$$

και η ποσότητα του Z,

$$\xi = \frac{n_Z - n_Z^0}{\nu_Z} \Rightarrow n_Z = \nu_Z \xi + n_Z^0 = 2 \times 0.10 + 0.13 = 0.33 \text{ mol}$$

(β') Η αντίδραση θα φτάσει μέχρι τέλους όταν θα έχει αντιδράσει ολόκληρη η ποσότητα του B, δηλαδή $n_B = 0$. Συνεπώς,

$$\xi = \frac{n_B - n_B^0}{-\nu_B} = \frac{0 - 0.39}{-2} = 0.195 \text{ mol}$$

2. Η αντίδραση,



έχει στοιχειομετρία ανεξάρτητη του χρόνου.

(α') Αν ο ρυθμός κατανάλωσης του A είναι $r_A = 3.36 \times 10^{-4} \text{ mol/L s}$, ποιος ο ρυθμός κατανάλωσης του B;

(β') Ποιος ο ρυθμός παραγωγής του Z και ποιος ο ρυθμός της αντίδρασης;

Λύση:

(α') Παρατηρούμε ότι κάθε δύο γραμμομόρια του A αντιδρούν με ένα γραμμομόριο του B. Ο ρυθμός κατανάλωσης των A και B είναι,

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt}$$

$$r_B = -\frac{dc_B}{dt}$$

Συνεπώς,

$$\frac{1}{\nu_A} r_A = \frac{1}{\nu_B} r_B \Rightarrow r_B = \frac{\nu_B}{\nu_A} r_A = \frac{1}{2} \times 3.36 \times 10^{-4} = 1.68 \times 10^{-4} \text{ mol/L s}$$

(β') Ο ρυθμός παραγωγής του Z είναι,

$$r_Z = \frac{dc_Z}{dt}$$

Συνεπώς,

$$\frac{1}{\nu_A} r_A = \frac{1}{\nu_Z} r_Z \Rightarrow r_Z = \frac{\nu_Z}{\nu_A} r_A = \frac{3}{2} 3.36 \times 10^{-4} = 5.04 \times 10^{-4} \text{ mol/L s}$$

Ο ρυθμός της αντίδρασης είναι,

$$r = \frac{1}{\nu_A} r_A = \frac{1}{\nu_B} r_B = \frac{1}{\nu_Z} r_Z = 1.68 \times 10^{-4} \text{ mol/L s}$$

Ενέργεια ενεργοποίησης και θεωρίες ρυθμού χημικών αντιδράσεων

1. Η σταθερά ταχύτητας μίας αντίδρασης στους 30 °C είναι διπλάσια από αυτήν στους 20 °C. Να βρεθεί η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης.

Λύση:

Η εξίσωση Arrhenius, είναι,

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

ή ισοδύναμα,

$$\frac{d \ln k}{d(1/T)} = -\frac{E_a}{R}$$

Συνεπώς,

$$E_a = -R \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = -R \frac{\ln k_2/k_1}{\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}}$$

Άρα, η ενέργεια ενεργοποίησης θα είναι,

$$E_a = -8.314 \times \frac{\ln 2}{\frac{293-303}{303 \times 293}} = 51.2 \text{ kJ/mol}$$

2. Δύο αντιδράσεις 2ης τάξης έχουν κινητικές σταθερές με ίδιο παράγοντα συχνότητας και ενέργειες ενεργοποίησης που διαφέρουν κατά 20 kJ/mol. Να βρεθεί ο λόγος των σταθερών ταχύτητα στους 0 °C και τους 1000 °C.

Λύση:

Οι σταθερές ταχύτητας για την κάθε αντίδραση είναι,

$$k_1 = Ae^{-E_{a,1}/RT}$$

$$k_2 = Ae^{-E_{a,2}/RT}$$

Ο λόγος τους είναι,

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{e^{-E_{a,1}/RT}}{e^{-E_{a,2}/RT}} = e^{(E_{a,2}-E_{a,1})/RT} = e^{20000/(8.314 \times T)}$$

Άρα, ο λόγος των σταθερών στους 273.15 K είναι 6.68×10^3 ενώ στους 1273.15 K είναι 6.62.

3. Ένα δείγμα γάλακτος που διατηρείται στους 25 °C “ξινίζει” 40 φορές πιο γρήγορα από ότι αν διατηρείται στους 4 °C. Να βρεθεί η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης “ξινίσματος”

Λύση:

Η σταθερά ταχύτητας σε θερμοκρασία T_1 είναι,

$$k_1 = Ae^{-E_a/RT_1}$$

ενώ, σε θερμοκρασία T_2 είναι,

$$k_2 = Ae^{-E_a/RT_2}$$

Ο λόγος των σταθερών είναι,

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{E_a(T_1-T_2)}{RT_1T_2}}$$

Λύνοντας ως προς την ενέργεια ενεργοποίησης,

$$E_a = R \frac{T_1T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$$

Αν k_1 είναι η σταθερά ταχύτητας τους 40 °C και k_2 στους 4 °C, τότε $k_1 = 40k_2$. Συνεπώς,

$$E_a = 8.314 \frac{298.15 \times 277.15}{298.15 - 277.15} \ln 40 = 120.7 \text{ kJ/mol}$$

4. Να αποδειχθεί ότι σύμφωνα με την κατανομή Maxwell, το κλάσμα των σωματιδίων που έχει κινητική ενέργεια μεταξύ E και $E + dE$ είναι,

$$\frac{dn}{n_{\text{tot}}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{RT} \right) E^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}} dE$$

Λύση:

Σύμφωνα με την κατανομή Maxwell το κλάσμα των σωματιδίων που έχουν ταχύτητα μεταξύ v και $v + dv$ είναι,

$$\frac{dn}{n_{\text{tot}}} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv$$

όπου $k_B = R/N_A$.

Η κινητική ενέργεια ενός σωματιδίου είναι,

$$\varepsilon_t = \frac{mv^2}{2}$$

ενώ η κινητική ενέργεια ενός γραμμομορίου σωματιδίων είναι $E = N_A \varepsilon_t$. Συνεπώς $dE = N_A m v dv$. Αντικαθιστώντας στην κατανομή των ταχυτήτων,

$$\frac{dn}{n_{\text{tot}}} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \left(\frac{2E}{N_A m} \right)^{1/2} \frac{1}{N_A m} e^{-\frac{E}{RT}} dE$$

οπότε, μετά από ανακατανομή των όρων,

$$\frac{dn}{n_{\text{tot}}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{RT} \right)^{3/2} E^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}} dE$$

5. Να αποδειχθεί ότι σύμφωνα με την κατανομή Maxwell, το κλάσμα των σωματιδίων που έχει κινητική ενέργεια μεγαλύτερη από E_a είναι,

$$\frac{n_a}{n_{\text{tot}}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{E_a}{RT} \right)^{1/2} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Λύση:

Το κλάσμα των σωματιδίων που έχει κινητική ενέργεια μεταξύ E και dE είναι,

$$\frac{dn}{n_{\text{tot}}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{RT} \right)^{3/2} E^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}} dE$$

Συνεπώς, το κλάσμα των σωματιδίων που έχει ενέργεια μεγαλύτερη από την τιμή E_a θα είναι,

$$\int_{E_a}^{\infty} \frac{dn}{n_{\text{tot}}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{RT} \right)^{3/2} \int_{E_a}^{\infty} E^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}} dE$$

Ολοκληρώνοντας το 2ο σκέλος κατά παράγοντες,

$$\frac{n_a}{n_{\text{tot}}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{RT} \right)^{3/2} \left(-RT E^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}} \Big|_{E_a}^{\infty} - RT \int_{E_a}^{\infty} e^{-\frac{E}{RT}} dE^{1/2} \right)$$

Υπό τον μετασχηματισμό $y = 1/2/\sqrt{RT}$ το ολοκλήρωμα του 2ου σκέλους γράφεται,

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{RTy_a^2}^{\infty} e^{-y^2} dy = 1 - \operatorname{erf}(RTy^2)$$

όπου $(1 - \operatorname{erf}(RTy^2)) = (1 - \operatorname{erf}(E_a))$ η συμπληρωματική συνάρτηση σφάλματος. Αλλά, για μεγάλες τιμές του E_a η συνάρτηση $\operatorname{erf}(E_a)$ τείνει στη μονάδα. Οπότε, το κλάσμα των σωματιδίων που έχει κινητική ενέργεια μεγαλύτερη της E_a είναι,

$$\frac{n_a}{n_{\text{tot}}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{E_a}{RT} \right)^{1/2} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

6. Να υπολογισθεί ο αριθμός των μορίων του HI τα οποία, υπό πίεση 1 atm και θερμοκρασία 523 K έχουν ενέργεια μεγαλύτερη της ενέργειας ενεργοποίησης $E_a = 44.3 \text{ kcal/mol}$ και η συχνότητα των ενεργών συγκρούσεων ανά cm^3 . Η ενεργός ακτίνα του HI είναι $\sigma = 4.43 \times 10^{-8} \text{ cm}$ και το μοριακό βάρος του υδροϊωδίου είναι $M_r = 128$.

Λύση:

Αν το HI θεωρηθεί ιδανικό αέριο, ο συνολικός αριθμός των γραμμομορίων ανά m^3 μπορεί να βρεθεί από την καταστατική εξίσωση,

$$n_{\text{tot}} = \frac{p \cdot N_A}{RT} = \frac{1 \times 1.013 \times 10^5 \times 6.023 \times 10^{23}}{8.314 \times 523} = 1.4 \times 10^{25} \text{ σωματίδια/m}^3$$

όπου η πίεση έχει μετατραπεί από atm σε Pa. Τα σωματίδια ανά cm^3 είναι, $n_{\text{tot}} = 1.4 \times 10^{19} \text{ σωματίδια/cm}^3$.

Το πλήθος των μορίων υδροϊωδίου που έχουν ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια ενεργοποίησης θα βρεθεί από τη σχέση,

$$n_a = n_{\text{tot}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{E_a}{RT} \right)^{1/2} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

όπου $E_a = 44.3 \times 4184 = 185351.2 \text{ J/mol}$. Άρα,

$$n_a = 1.4 \times 10^{19} \frac{2}{\sqrt{3.145}} \left(\frac{185351.2}{8.314 \times 523} \right)^{1/2} e^{-\frac{185351.2}{8.314 \times 523}} = 31.66 \text{ σωματίδια/cm}^3$$

Η συχνότητα των ενεργών συγκρούσεων είναι αυτή των συγκρούσεων των σωματιδίων που έχουν ενέργεια μεγαλύτερη από την ενεργεία ενεργοποίησης, με σωματίδια που έχουν οποιαδήποτε ενέργεια. Συνεπώς,

$$n_A = n_a$$

$$n_B = n_{\text{tot}}$$

Η ανηγμένη μάζα των σωματιδίων είναι,

$$\mu = \frac{m_{\text{HI}}m_{\text{HI}}}{m_{\text{HI}} + m_{\text{HI}}} = \frac{m_{\text{HI}}}{2} = \frac{M_r}{2N_A} = \frac{128}{2 \times 6.023 \times 10^{23}} = 10.63 \times 10^{-23} \text{ g}$$

ή $\mu = 10.63 \times 10^{-26} \text{ kg}$. Η ενεργός διατομή είναι,

$$s_{\text{AB}} = \pi \sigma^2 = 3.145 \times (4.43 \times 10^{-8})^2 = 6.17 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$$

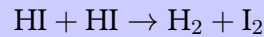
Η μέση ταχύτητα των σωματιδίων είναι,

$$\bar{v}_r = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} = \left(\frac{8 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 523}{3.145 \times 10.63 \times 10^{-26}} \right)^{1/2} = 415.78 \text{ m/s}$$

ή $\bar{v}_r = 41578 \text{ cm/s}$. Συνεπώς, η συχνότητα των ενεργών συγκρούσεων είναι,

$$\begin{aligned} Z &= s_{\text{AB}} \bar{v}_r n_A n_B = 6.17 \times 10^{-15} \times 41578 \times 31.66 \times 1.4 \times 10^{19} = \\ &= 11.37 \times 10^{10} \text{ συγκρούσεις/cm}^3 \text{ s} \end{aligned}$$

7. Η αντίδραση διάσπασης του υδροϊωδίου είναι μία διμοριακή αντίδραση,



Να βρεθεί ο παράγοντας συχνότητας A και η ειδική ταχύτητα k της αντίδρασης στους 571 K αν η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης είναι $E_a = 43.98 \text{ kcal/mol}$ και η ενεργός ακτίνα $\sigma_{\text{HI}} = 3.5 \times 10^{-8} \text{ cm}$. Δίνεται το μοριακό βάρος του υδροϊωδίου $M_r = 128$.

Λύση:

Η συχνότητα των ενεργών συγκρούσεων κατά τη διάσπαση του υδροϊωδίου θα είναι,

$$Z = s_{\text{AB}} \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} n_A n_B$$

όπου,

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{m_{\text{HI}}m_{\text{HI}}}{m_{\text{HI}} + m_{\text{HI}}} = \frac{m_{\text{HI}}}{2} = \frac{M_r}{2N_A} \\ s_{\text{AB}} &= \pi \sigma_{\text{HI}}^2 \\ n_B &= n_{\text{tot}} \end{aligned}$$

και,

$$n_A = n_{\text{tot}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{E_a}{RT} \right)^{1/2} e^{-\frac{E_a}{RT}} \approx n_{\text{tot}} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Συνεπώς, η συχνότητα των συγκρούσεων είναι,

$$Z = \sqrt{2} \pi \sigma_{\text{HI}}^2 \left(\frac{8RT}{\pi M_r} \right)^{1/2} e^{-\frac{E_a}{RT}} n_{\text{tot}}^2$$

όπου χρησιμοποιήθηκε η σχέση $k_B = R/N_A$. Στην σχέση αυτή, αναγνωρίζουμε το παράγοντα συχνότητας,

$$A = \sqrt{2}\pi\sigma_{\text{HI}}^2 \left(\frac{8RT}{\pi M_r} \right)^{1/2} N_A$$

και την ειδική ταχύτητα της αντίδρασης,

$$k = \sqrt{2}\pi\sigma_{\text{HI}}^2 \left(\frac{8RT}{\pi M_r} \right)^{1/2} e^{-\frac{E_a}{RT}} N_A$$

σε θερμοκρασία T .

Συνεπώς, ο παράγοντας συχνότητας είναι,

$$\begin{aligned} A &= \sqrt{2} \times 3.14 \times (3.5 \times 10^{-8})^2 \times \left(\frac{8 \times 8.314 \times 571}{3.14 \times 128 \times 10^{-3}} \right)^{1/2} \\ &\times 10^2 \times 6.023 \times 10^{23} = \\ &= 1 \times 10^{14} \text{ cm}^3/\text{mol s} \end{aligned}$$

Η ειδική ταχύτητα είναι,

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} = 1 \times 10^{14} \times e^{-\frac{184012.32}{8.314 \times 571}} = 0.00147 \text{ cm}^3/\text{mol s}$$

ή αλλιώς $k = 1.47 \times 10^{-6} \text{ dm}^3/\text{mol s}$.

8. Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης $A + A \rightarrow B$ είναι $E_a = 180 \text{ kJ/mol}$, η ενεργός διατομή $s_{AA} = 3.85 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ και η μέση σχετική ταχύτητα των σωματιδίων $v_r = 43472 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Να βρεθούν: (α) Η συχνότητα των ενεργών συγκρούσεων ανά μονάδα όγκου ανά μονάδα χρόνου για συγκέντρωση $n_{A,\text{tot}} = 0.001N_A$ σωματίδια ανά cm^3 και (β) ο παράγοντας συχνότητας A και η σταθερά ταχύτητας k σε θερμοκρασία $T = 571 \text{ K}$. Θεωρήστε ότι για τα ενεργά σωματίδια ισχύει η απλοποιημένη κατανομή $n_{A,E_a} = n_{A,\text{tot}}e^{-\frac{E_a}{RT}}$.

Λύση:

Οι ενεργές συγκρούσεις ανά μονάδα όγκου ανά μονάδα χρόνου είναι,

$$Z_{AA} = s_{AA}v_r n_{A,\text{tot}} n_{A,E_a} = s_{AA}v_r n_{A,\text{tot}}^2 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Άρα,

$$\begin{aligned} Z_{AA} &= 3.85 \cdot 10^{-15} \times 43472 \times (0.001 \times 6.023 \cdot 10^{23})^2 \times e^{-\frac{180000}{8.314 \times 571}} = \\ &= 2.07 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1} \end{aligned}$$

Ο παράγοντας συχνότητας είναι,

$$A = s_{AA}v_r N_A = 3.85 \cdot 10^{-15} \times 43472 \times 6.023 \cdot 10^{23} = 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

ενώ, η σταθερά ταχύτητας είναι,

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} = 10^{14} e^{-\frac{180000}{8.314 \times 571}} = 0.00147 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

9. Σύμφωνα με τη θεωρία των συγκρούσεων, ο ρυθμός μίας διμοριακής αντίδρασης δίνεται από τη σχέση,

$$r = \pi \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8RT}{\pi \mu} \right)^{1/2} e^{-\frac{E_{act}}{RT}} c_A c_B$$

όπου E_{act} η ενέργεια πάνω από την οποία οι συγκρούσεις είναι ενεργές. (α) Διαπιστώστε αν η θεωρία των συγκρούσεων προβλέπει εξάρτηση του ρυθμού από τη θερμοκρασία τύπου Arrhenius, $E_a = RT^2 \frac{d \ln r}{dT}$. Ποια είναι η έκφραση της παρατηρούμενης ενέργειας ενεργοποίησης E_a από το διάγραμμα Arrhenius; (β) Εκφράστε το ρυθμό της αντίδρασης ως προς την παρατηρούμενη ενέργεια ενεργοποίησης. Ποια είναι η έκφραση του παράγοντα συχνότητας σε αυτή την έκφραση;

Λύση:

Από την έκφραση του ρυθμού προκύπτει ότι η εξάρτηση του λογαρίθμου του ρυθμού από τη θερμοκρασία είναι,

$$\ln r = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{8RT}{\pi \mu} \right) + \ln \pi \sigma_{AB}^2 - \frac{E_{act}}{RT}$$

Η κλίση της εξάρτησης προκύπτει διαφορίζοντας ως προς την θερμοκρασία,

$$\frac{d \ln r}{dT} = \frac{1}{2T} + \frac{E_{act}}{RT^2} \Rightarrow RT^2 \frac{d \ln r}{dT} = \frac{1}{2} RT + E_{act}$$

Παρατηρούμε ότι η εξάρτηση δεν είναι τύπου Arrhenius καθώς η κλίση εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Διαπιστώνουμε ότι η παρατηρούμενη ενέργεια ενεργοποίησης είναι $E_a = \frac{1}{2} RT + E_{act}$.

Για να εκφράσουμε το ρυθμό ως προς την παρατηρούμενη E_a πολλαπλασιάζουμε και διαιρούμε με $e^{-\frac{E_{act}+RT/2}{RT}}$, οπότε έχουμε,

$$r = \pi \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8RT}{\pi \mu} \right)^{1/2} e^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_{act}+RT/2}{RT}} c_A c_B$$

Συνεπώς, ο παράγοντας συχνότητας είναι,

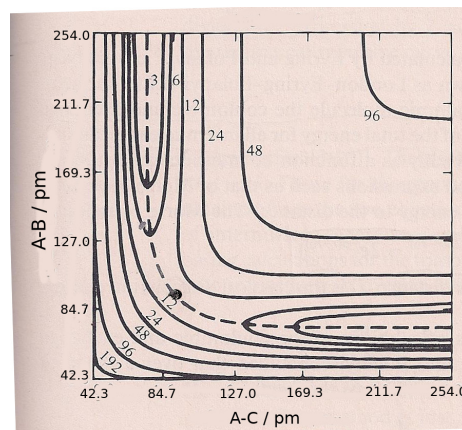
$$A = e^{\frac{1}{2}} \pi \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8RT}{\pi \mu} \right)^{1/2}$$

10. Να απαντηθούν τα παρακάτω ερωτήματα:

(α') Υπολογίστε τη συχνότητα των συγκρούσεων κάθε ενός μορίου (σωματίδια ανά μονάδα χρόνου) της αέριας αμμωνίας NH_3 στους 298 K, αν η ακτίνα του μορίου αμμωνίας είναι $\sigma = 190 \text{ pm}$ και η πίεση είναι $p = 100 \text{ kPa}$. Ποια

είναι η ποσοστιαία αύξηση της συχνότητας των συγκρούσεων, dZ/Z , αν η θερμοκρασία αυξηθεί κατά 10 K, υπό σταθερό όγκο; Το μοριακό βάρος της αμμωνίας είναι $M_r = 17.03 \text{ g/mol}$.

- (β') Για την αντίδραση, $AB + C \rightarrow AC + B$ υπολογίστηκε η παρακάτω επιφάνεια δυναμικής ενέργειας στους 273 K (βλ. σχήμα) όπου η ενέργεια δίνεται σε kcal/mol και η διακεκομμένη γραμμή είναι το μονοπάτι της αντίδρασης. Να προσδιορισθεί η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, η μορφή του ενεργοποιημένου συμπλόκου και οι αποστάσεις των δεσμών αυτού, και η k της αντίδρασης στους 293 K αν η k στους 273 K είναι $1 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.



Λύση:

- (α') Η συχνότητα των συγκρούσεων κάθε ενός μορίου θα είναι ίση με το γινόμενο της ενεργούς διατομής, της μέσης σχετικής ταχύτητας και του πλήθους των σωματιδίων ανά μονάδα όγκου στο σύστημα,

$$Z_{\text{NH}_3} = s_{\text{NH}_3} \bar{v}_r n_{\text{NH}_3}$$

Από την κατασταστική εξίσωση, αν n είναι τα γραμμορία της αμμωνίας,

$$\frac{p}{RT} = \frac{n}{V} \Rightarrow \frac{p}{k_B T} = \frac{n N_A}{V} = n_{\text{NH}_3} \Rightarrow$$

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{100 \times 10^3}{1.381 \times 10^{-23} \times 298} = 2.43 \times 10^{25} \text{ σωματίδια}$$

Η μέση σχετική ταχύτητα είναι,

$$\bar{v}_r = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2}$$

όπου, μ η ανηγμένη μάζα,

$$\mu = \frac{m_{\text{NH}_3} m_{\text{NH}_3}}{m_{\text{NH}_3} + m_{\text{NH}_3}} = \frac{m_{\text{NH}_3}}{2} = \frac{M_r}{2 N_A}$$

Συνεπώς, η μέση σχετική ταχύτητα είναι,

$$\bar{v}_r = \sqrt{2} \left(\frac{8RT}{\pi M_r} \right)^{1/2} = \sqrt{2} \left(\frac{8 \times 8.314 \times 288}{3.14 \times 17.03 \times 10^{-3}} \right)^{1/2} = 860 \text{ m/s}$$

Η ενεργός διατομή είναι,

$$s_{\text{NH}_3} = \pi(\sigma + \sigma)^2 = 4\pi\sigma^2 = 4.53 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

Άρα, η συχνότητα των συγκρούσεων κάθε ενός μορίου αμμωνίας είναι,

$$Z = 4.53 \times 10^{-19} \times 860 \times 2.43 \times 10^{25} = 9.49 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

Εφόσον η αύξηση της θερμοκρασίας γίνεται υπό σταθερό όγκο, το πλήθος των σωματιδίων παραμένει σταθερό. Οπότε, η μεταβολή της συχνότητας των συγκρούσεων θα οφείλεται στη μεταβολή της σχετικής ταχύτητας. Συνεπώς,

$$\frac{dZ}{dT} = s_{\text{NH}_3} n_{\text{NH}_3} \frac{d\bar{v}_r}{dT} = s_{\text{NH}_3} n_{\text{NH}_3} \frac{1}{2T^{1/2}} \left(\frac{8k_B}{\pi\mu} \right)^{1/2}$$

Πολλαπλασιάζοντας και διαιρώντας το 2ο σκέλος με $T^{1/2}$ έχουμε,

$$\frac{dZ}{dT} = s_{\text{NH}_3} n_{\text{NH}_3} \frac{1}{2T} \bar{v}_r = \frac{1}{2T} Z$$

Άρα,

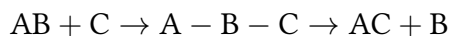
$$\frac{dZ}{Z} = \frac{dT}{2T} = \frac{10}{2 \times 298} = 0.017$$

Άρα, η ποσοστιαία αύξηση της συχνότητας των συγκρούσεων είναι 1.7%.

- (β') Η ενέργεια ενεργοποίησης θα είναι η διαφορά της ενέργειας του μεγίστου στο μονοπάτι της αντίδρασης από την αρχική ενέργεια των αντιδρώντων. Από το διάγραμμα διαπιστώνουμε ότι η αρχική ενέργεια των αντιδρώντων είναι περίπου 3 kcal ενώ η ενέργεια του μεγίστου είναι περίπου 12 kcal συνεπώς, η ενέργεια ενεργοποίησης είναι,

$$E_a = 12 - 3 \approx 11 \text{ kcal/mol} = 11 \times 4.184 = 46 \text{ kJ/mol.}$$

Η αντίδραση ακολουθεί την πορεία,



Από το διάγραμμα διαπιστώνουμε ότι το μήκος των δεσμών του ενεργοποιημένου συμπλόκου είναι περίπου 100 pm.

Για τις σταθερές της ταχύτητας θα ισχύει η εξίσωση Arrhenius,

$$k_1 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}}$$

$$k_2 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_2}}$$

Συνεπώς,

$$k_2 = k_1 e^{-\frac{E_a}{R} \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}} = 10^{-4} e^{-\frac{46 \times 10^3}{8.314} \frac{273 - 293}{273 \times 293}} = 2.25 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

11. Σύμφωνα με τη θεωρία των συγκρούσεων, η ειδική ταχύτητα μίας διμοριακής αντίδρασης $A + B \xrightarrow{k} P$ δίνεται από τη σχέση,

$$k = \pi \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} N_A e^{-\frac{E_{act}}{RT}}$$

- (α') Να υπολογισθεί η πυκνότητα των συνολικών συγκρούσεων των A και B [$\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$] αν το μείγμα των A και B είναι στοιχειομετρικό $c_A^0 = c_B^0 = 1 \text{ M}$.
 (β') Να υπολογισθεί η εξάρτηση της παρατηρούμενης ενέργειας ενεργοποίησης από τη θερμοκρασία, όπως θα προσδιορίζονταν από την κλίση $d \ln k / d(1/T)$ ενός διαγράμματος Arrhenius.
 (γ') Να υπολογισθεί ειδική ταχύτητα της αντίδρασης σε θερμοκρασία 300 K, αν σε αυτή τη θερμοκρασία η παρατηρούμενη ενέργεια ενεργοποίησης είναι $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 (δ') Να βρεθεί η εξάρτηση της συγκέντρωσης του P στο χρόνο, και ο χρόνος που απαιτείται ώστε η αντίδραση να έχει ολοκληρωθεί κατά 90%, για το παραπάνω στοιχειομετρικό μίγμα των A και B.

Δίνονται: $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $T = 300 \text{ K}$, $M_A = 19 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_B = 2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\pi \sigma_{AB}^2 = 6.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$, $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Λύση:

- (α') Η ειδική ταχύτητα που δίνεται αποτελεί μέτρο της συχνότητας των ενεργών συγκρούσεων. Η πυκνότητα των συνολικών συγκρούσεων των σωματιδίων των A και B, εκφρασμένη σε [$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$] θα είναι,

$$Z_{AB} = \pi \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} n_A n_B$$

Η ενεργός διατομή δίνεται και είναι ίση με $\pi \sigma_{AB}^2 = 6.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$. Η ανηγμένη μάζα είναι,

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} = \frac{\frac{M_A}{N_A} \frac{M_B}{N_A}}{\frac{M_A}{N_A} + \frac{M_B}{N_A}} = \frac{M_A M_B}{N_A (M_A + M_B)} \\ &= \frac{19 [\text{gmol}^{-1}] \times 2 [\text{gmol}^{-1}]}{6.023 \times 10^{23} [\text{mol}^{-1}] \times (19 [\text{gmol}^{-1}] + 2 [\text{gmol}^{-1}])} = 3 \times 10^{-24} \text{ g} \end{aligned}$$

δηλαδή, η ανηγμένη μάζα είναι $\mu = 3 \times 10^{-27} \text{ kg}$. Η μέση σχετική ταχύτητα είναι,

$$\bar{v} = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} = \left(\frac{8 \times 1.38 \times 10^{-23} [\text{J} \cdot \text{K}^{-1}] \times 300 [\text{K}]}{3.14 \times 3 \times 10^{-27} [\text{kg}]} \right)^{1/2} = 1875 \text{ m/s}$$

δηλαδή 187500 cm/s. Η συγκέντρωση, εκφρασμένη σε σωματίδια ανά cm^{-3} είναι,

$$n_A = n_B = \frac{N_A[\text{mol}^{-1}] \times c[\text{molL}^{-1}]}{1000[\text{cm}^3\text{L}^{-1}]} = 6.023 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$$

Συνεπώς, η πυκνότητα των συγκρούσεων είναι,

$$\begin{aligned} Z_{AB} &= 6.2 \times 10^{-15}[\text{cm}^2] \times 187500[\text{s}^{-1}\text{cm}] \times 6.023 \times 10^{20}[\text{cm}^{-3}] \times 6.023 \times 10^{20}[\text{cm}^{-3}] \\ &= 4.22 \times 10^{32} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1} \end{aligned}$$

- (β') Για να διαπιστωθεί η εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης που θα προσδιορίζονταν από ένα διάγραμμα Arrhenius θα πρέπει να υπολογισθεί η παράγωγος του λογαρίθμου της ειδικής ταχύτητας ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας. Από τη λογαρίθμηση, προκύπτει,

$$\ln k = \ln(N_A \pi \sigma_{AB}^2) + \ln \left(\frac{8k_B}{\pi \mu} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{E_{\text{act}}}{R} \frac{1}{T}$$

Η κλίση του διαγράμματος $\ln k$ ως προς $(1/T)$ είναι,

$$\frac{d \ln k}{d(1/T)} = -\frac{T}{2} - \frac{E_{\text{act}}}{R} = -\frac{1}{R} \left(\frac{RT}{2} + E_{\text{act}} \right)$$

Άρα, η ενέργεια ενεργοποίησης που προσδιορίζεται από την κλίση, εξαρτάται από την θερμοκρασία. Η εξάρτηση αυτή είναι,

$$E_a = \frac{RT}{2} + E_{\text{act}}$$

- (γ') Εφόσον η παρατηρούμενη ενέργεια ενεργοποίησης είναι $E_a = 40 \text{ kJmol}^{-1}$ στους 300 K, τότε η ενέργεια E_{act} είναι,

$$E_{\text{act}} = E_a - \frac{RT}{2} = 40000[\text{Jmol}^{-1}] - \frac{8.314[\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}] \times 300[\text{K}]}{2} = 38752.9 \text{ Jmol}^{-1}$$

Η ειδική ταχύτητα σε αυτή τη θερμοκρασία θα είναι,

$$\begin{aligned} k &= 6.2 \times 10^{-15}[\text{cm}^2] \times 187500[\text{s}^{-1}\text{cm}] \times 6.023 \times 10^{23}[\text{mol}^{-1}] e^{-\frac{38752.9[\text{Jmol}^{-1}]}{8.314[\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}] \times 300[\text{K}]}} \\ &= 1.25 \times 10^8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

- (δ') Εφόσον το μείγμα είναι ισομοριακό, ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του προϊόντος είναι,

$$\frac{dc_P}{dt} = k(c_A^0 - c_P)^2$$

Η εξίσωση λύνεται με διαχωρισμό των μεταβλητών, οπότε,

$$\frac{1}{c_A^0 - c_P} = kt + A$$

Η σταθερά ολοκλήρωσης προκύπτει από την αρχική συνθήκη $c_P^0 = 0$. Συνεπώς, $A = 1/c_A^0$. Άρα,

$$\frac{1}{c_A^0 - c_P} = kt + \frac{1}{c_A^0}$$

Η αντίδραση θα έχει ολοκληρωθεί κατά 90% όταν η συγκέντρωση του προϊόντος έχει γίνει $0.9 \times c_A^0$. Συνεπώς,

$$\begin{aligned} t_{90} &= k^{-1} \left(\frac{1}{c_A^0 - 0.9c_A^0} - \frac{1}{c_A^0} \right) = 7.98 \times 10^{-9} \left(\frac{1}{10^{-3} - 0.9 \times 10^{-3}} - \frac{1}{10^{-3}} \right) \\ &= 7.18 \times 10^{-5} \text{ s} \end{aligned}$$

Ανάλυση της κινητικής χημικών αντιδράσεων

1. Για μία αντίδραση πρώτης τάξης, ο χρόνος υποδιπλασιασμού της συγκέντρωσης του αντιδρώντος είναι 5100 s στους 27 °C και 1020 s στο 37 °C. Να βρεθεί η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης και ο χρόνος υποτετραπλασιασμού στους 37 °C.

Λύση:

Για τις αντιδράσεις πρώτης τάξης, ο χρόνος υποδιπλασιασμού της συγκέντρωσης είναι ανεξάρτητος της αρχικής συγκέντρωσης του αντιδρώντος. Έτσι, στους 300 K ισχύει,

$$t_{1/2}(300) = \frac{0.693}{\nu_A k(300)}$$

άρα,

$$k(300) = \frac{0.693}{\nu_A t_{1/2}(300)} = \frac{1}{\nu_A} \frac{0.693}{5100} = \frac{1.359 \times 10^{-4}}{\nu_A} \text{ s}^{-1}$$

Αντίστοιχα, στους 310 K,

$$k(310) = \frac{0.693}{\nu_A t_{1/2}(310)} = \frac{1}{\nu_A} \frac{0.693}{1020} = \frac{6.794 \times 10^{-4}}{\nu_A} \text{ s}^{-1}$$

Από την εξίσωση Arrhenius για κάθε θερμοκρασία προκύπτει,

$$\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E_a}{R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}$$

Συνεπώς,

$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_1 + T_2} \ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = 8.314 \frac{310 \times 300}{310 + 300} \ln \frac{6.794}{1.359} = 124.43 \text{ kJ/mol}$$

Γνωρίζουμε ότι στους 310 K έχουμε $\nu_A k = 6.794 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ και ότι η ολοκληρωμένη σχέση είναι,

$$\ln \frac{c_A}{c_A^0} = -\nu_A k t$$

Ο χρόνος υποτετραπλασιασμού είναι η στιγμή όπου $c_A = c_A^0/4$, άρα,

$$t_{1/4} = \frac{\ln 4}{\nu_A k} = \frac{1.386}{6.794 \times 10^{-4}} = 2040.43 \text{ s}$$

2. Σε δύο διαλύματα μίας ουσίας Α αρχικών συγκεντρώσεων 0.5 και 1.1 mol/L η διαλυμένη ουσία διασπάται κατά 50% σε 4380 s σε πρώτο διάλυμα και σε 885 s στο δεύτερο. Να βρεθεί η τάξη της αντίδρασης και η σταθερά ταχύτητας διάσπασης (ταχύτητας κατανάλωσης) της ουσίας, k_A .

Λύση:

Εφόσον ο χρόνος υποδιπλασιασμού εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση, η αντίδραση διάσπασης της ουσίας δεν είναι πρώτης τάξης. Έστω ότι η τάξη είναι α . Ο χρόνος υποδιπλασιασμού είναι,

$$t_{1/2} = \frac{2^{\alpha-1} - 1}{(\alpha - 1)\nu_A k (c_A^0)^{\alpha-1}}$$

Συνεπώς, για τους δύο χρόνους υποδιπλασιασμού,

$$\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}} = \left(\frac{c_A^0}{c_A'^0} \right)^{\alpha-1}$$

δηλαδή,

$$\alpha = 1 + \frac{\ln(t_{1/2}/t'_{1/2})}{\ln(c_A'^0/c_A^0)} = 1 + \frac{\ln(4280/885)}{\ln(1.1/0.5)} = 3$$

Συνεπώς, η τάξη της αντίδρασης είναι $\alpha = 3$.

Για γνωστό χρόνο υποδιπλασιασμού και γνωστή τάξη μπορεί να βρεθεί ο παράγοντας $\nu_A k$. Έτσι,

$$\nu_A k = \frac{2^{\alpha-1} - 1}{(\alpha - 1)t_{1/2}(c_A^0)^{\alpha-1}} = \frac{2^2 - 1}{2 \times 4280 \times 0.5^2} = 1.4 \times 10^{-3} \text{ L}^2/\text{mol}^2 \text{ s}$$

Τέλος, η σταθερά του ρυθμού κατανάλωσης του Α είναι,

$$k_A = \nu_A k = 1.4 \times 10^{-3} \text{ L}^2/\text{mol}^2 \text{ s}$$

3. Υδατικό διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου, H_2O_2 , συγκέντρωσης 0.11 mol/L και όγκου 50 mL, διασπάται καταλυτικά προς οξυγόνο και νερό,



Ο όγκος του παραγόμενου αερίου οξυγόνου μετά από 25 min ήταν 30.6 cm^3 , υπό πίεση $p = 100 \text{ kPa}$ και θερμοκρασία $T = 273 \text{ K}$. Να βρεθεί η ειδική ταχύτητα της αντίδρασης, αν αυτή ακολουθεί κινητική 1ης τάξης.

Λύση:

Τα γραμμομόρια του οξυγόνου που παρήχθησαν μετά από 25 min αντίδρασης μπορούν να βρεθούν από την καταστατική εξίσωση,

$$n_{O_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{100 \cdot 10^3 \times 30.6 \cdot 10^{-6}}{8.314 \times 273} = 1.35 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης διαπιστώνουμε ότι τα γραμμομόρια του υπεροξειδίου του υδρογόνου που έχουν αντιδράσει είναι,

$$n'_{H_2O_2} = \nu_{H_2O_2} n_{O_2} = 2 \times 1.346 \cdot 10^{-3} = 2.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Τα αρχικά γραμμομόρια του υπεροξειδίου ήταν,

$$n_{H_2O_2}^0 = c_{H_2O_2}^0 \times V_{sol} = 0.11 \times 50 \cdot 10^{-3} = 5.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Άρα, τα γραμμομόρια του υπεροξειδίου μετά από 25 min είναι,

$$n_{H_2O_2} = n_{H_2O_2}^0 - n'_{H_2O_2} = 5.5 \cdot 10^{-3} - 2.7 \cdot 10^{-3} = 2.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

δηλαδή, η συγκέντρωση του υπεροξειδίου μετά από 25 min είναι,

$$c_{H_2O_2} = \frac{n_{H_2O_2} \times 1000}{V_{sol}} = \frac{2.8 \cdot 10^{-3} \times 1000}{50} = 0.056 \text{ mol/L}$$

Εφόσον η κινητική είναι 1ης τάξης, η ειδική ταχύτητα θα δίνεται από τη σχέση,

$$k = \frac{1}{\nu_{H_2O_2} t} \ln \frac{c_{H_2O_2}^0}{c_{H_2O_2}} = \frac{1}{2 \times 25} \ln \frac{0.11}{0.056} = 1.35 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

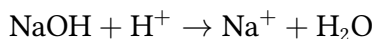
4. Διάλυμα οξικού αιθυλεστέρα, $CH_3COOC_2H_5$ συγκέντρωσης 0.0468 mol/L υδρολύεται προς οξικό οξύ, CH_3COOH και αιθυλική αλκοόλη C_2H_5OH παρουσία 0.05 mol/L υδροχλωρικού οξέος.



Μετά από 75 min αντίδρασης, για να εξουδετερωθεί πλήρως διάλυμα 25 mL απαιτήθηκαν 29.5 mL διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 0.05102 mol/L. Να βρεθεί η ειδική ταχύτητα της αντίδρασης υδρόλυσης.

Λύση:

Η αντίδραση εξουδετέρωσης των οξέων που υπάρχουν στο διάλυμα μετά από 75 min αντίδρασης, από το καυστικό νάτριο είναι,



Τα γραμμομόρια του καυστικού νατρίου που καταναλώθηκαν για την εξουδετέρωση είναι,

$$n_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} = 0.05102 \times 29.5 \cdot 10^{-3} = 1.505 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης εξουδετέρωσης, τα γραμμομόρια των οξέων στο διάλυμα είναι ίσα με τα γραμμομόρια της βάσης που καταναλώθηκε. Άρα, η συγκέντρωση των οξέων είναι,

$$c_{\text{H}^+} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V} = \frac{1.505 \cdot 10^{-3}}{25 \cdot 10^{-3}} = 0.0602 \text{ mol/L}$$

Αλλά, η συγκέντρωση αυτή οφείλεται τόσο στο υδροχλωρικό οξύ που υπάρχει στο διάλυμα όσο και στο οξικό οξύ που παράχθηκε. Συνεπώς, το οξικό οξύ που παράχθηκε έχει συγκέντρωση,

$$c_{\text{AcH}} = c_{\text{H}^+} - c_{\text{HCl}} = 0.0602 - 0.05 = 0.0102 \text{ mol/L}$$

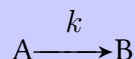
Από την αντίδραση υδρόλυσης παρατηρούμε ότι συγκέντρωση του οξέος που παρήχθη θα είναι ίση με τη συγκέντρωση του εστέρα που υδρολύθηκε. Συνεπώς, η συγκέντρωση του εστέρα μετά από χρόνο 75 min είναι,

$$c_{\text{Es}} = c_{\text{Es}}^0 - c_{\text{AcH}} = 0.0468 - 0.0102 = 0.0366 \text{ mol/L}$$

Τέλος, παρατηρούμε ότι εφόσον το νερό είναι σε περίσσεια, η αντίδραση υδρόλυσης θα είναι 1ης τάξης, συνεπώς,

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{\text{Es}}^0}{c_{\text{Es}}} = \frac{1}{75} \ln \frac{0.0468}{0.0366} = 3.28 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

5. Έστω η αντίδραση 1ης τάξης,



που συμβαίνει σε ένα αντιδραστήρα συνεχούς ροής υπό ανάδευση. Στην είσοδο του αντιδραστήρα $c_{\text{A,in}} = 2 \text{ mol/L}$. Να προσδιορισθεί η συγκέντρωση του A υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης και η συγκέντρωση του A στην έξοδο του αντιδραστήρα μετά από χρόνο 20 min. Τιμές σταθερών: $k = 0.1 \text{ min}^{-1}$ και $Q/V = 0.01 \text{ min}^{-1}$.

Λύση:

Ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του A στον αντιδραστήρα θα είναι με το ρυθμό εισόδου του A, μείον τον ρυθμό εξόδου, μείον τον ρυθμό κατανάλωσης του A λόγω της αντίδρασης, δηλαδή,

$$\frac{dc_{\text{A}}}{dt} = \frac{c_{\text{A,in}}}{\tau} - \frac{c_{\text{A}}}{\tau} - kc_{\text{A}}$$

όπου $\tau = V/Q$. Υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης, η συγκέντρωση του A δεν μεταβάλλεται με το χρόνο, δηλαδή $dc_A/dt = 0$. Άρα, από την παραπάνω εξίσωση, θέτοντας το δεξί σκέλος ίσο με το μηδέν προκύπτει,

$$c_{A,ss} = \frac{c_{A,in}}{1 + k\tau} = \frac{2}{1 + 0.1 \times 100} = 0.182 \text{ mol/L}$$

Για να προσδιορισθεί η συγκέντρωση του A μετά από χρόνο 20 min θα πρέπει να λυθεί η διαφορική εξίσωση. Η εξίσωση αυτή λύνεται εύκολα αν θέσουμε,

$$x = \frac{c_{A,in}}{\tau} - \left(\frac{1 + k\tau}{\tau} \right) c$$

δηλαδή, αν λύσουμε την διαφορική εξίσωση,

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{1 + k\tau}{\tau} x$$

Η λύση της εξίσωσης αυτής είναι,

$$x = Ae^{-\frac{1+k\tau}{\tau}t}$$

Επιστρέφοντας στις αρχικές μεταβλητές,

$$c = \frac{c_{A,in}}{1 + k\tau} - A \frac{\tau}{1 + k\tau} e^{-\frac{1+k\tau}{\tau}t}$$

Η σταθερά ολοκλήρωσης προκύπτει από την αρχική συνθήκη $c(0) = c_{A,in}$. Οπότε, έχουμε,

$$c_A(t) = c_{A,in} e^{-\frac{k\tau+1}{\tau}t} + \frac{c_{A,in}}{1 + k\tau} \left(1 - e^{-\frac{k\tau+1}{\tau}t} \right)$$

Μετά από αντικατάσταση των τιμών προκύπτει ότι μετά από χρόνο 20 min η συγκέντρωση του A είναι 0.383 mol/L. Συνεπώς, μετά σε αυτόν το χρόνο ο αντιδραστήρας δεν λειτουργεί ακόμα υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης.

6. Μία αντίδραση 2ης τάξης, $A+B \rightarrow C$, με αρχική συγκέντρωση των δύο αντιδρώντων ίση με 0.1 M, έχει ολοκληρωθεί κατά 20% σε 40 min. Να βρεθούν (α) η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης, (β) ο χρόνος υποδιπλασιασμού και (γ) ο χρόνος που απαιτείται για να ολοκληρωθεί η αντίδραση κατά 20% αν οι αρχικές συγκεντρώσεις ήταν 0.01 M.

Λύση:

Η κινητική της αντίδρασης θα διέπεται από τη σχέση,

$$\frac{dc_A}{dt} = kc_Ac_B = kc_A^2$$

καθώς οι αρχικές συγκεντρώσεις είναι ίσες. Η λύση της εξίσωσης αυτής είναι,

$$k = \frac{c_A^0 - c_A(t)}{c_A^0 c_A(t)} \frac{1}{t}$$

Εφόσον η αντίδραση έχει ολοκληρωθεί κατά 20% μετά από 40 min, αυτό σημαίνει ότι η συγκέντρωση του Α μετά από αυτόν τον χρόνο είναι $c_A = 0.8c_A^0$. Η τελευταία σχέση γράφεται,

$$k = \frac{0.2}{0.8 \times 0.1 \times (40 \times 60)} = 1.04 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

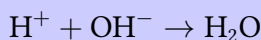
Ο χρόνος υποδιπλασιασμού προκύπτει από τη λύση της κινητικής εξίσωσης και θα είναι,

$$t_{1/2} = \frac{1}{k c_A^0} = \frac{1}{0.1 \times 1.04 \cdot 10^{-3}} = 9600 \text{ s}$$

Ο χρόνος που θα χρειαστεί για να ολοκληρωθεί η αντίδραση κατά 20% όταν η αρχική συγκέντρωση είναι 0.01 M, βρίσκεται από την λύση της κινητικής εξίσωσης και θα είναι,

$$t = \frac{c_A^0 - c_A(t)}{c_A^0 c_A(t)} \frac{1}{k} = \frac{0.2}{0.8 c_A^0 k} = 2.4 \cdot 10^4 \text{ s} = 400 \text{ min}$$

7. Η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης,



είναι $k = 1.3 \times 10^{11} \text{ dm}^3/\text{mol s}$. Να προσδιορισθεί ο χρόνος $t_{1/2}$ της αντίδρασης εξουδετέρωσης για (α) $c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = 10^{-1} \text{ M}$ και (β) $c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = 10^{-4} \text{ M}$

Λύση: Η αντίδραση είναι 2ης τάξης, διμοριακή και τα μίγματα στοιχειομετρικά. Άρα, ο χρόνος υποδιπλασιασμού δίνεται από τη σχέση,

$$t_{1/2} = \frac{1}{k c^0}$$

Συνεπώς για την 1η περίπτωση,

$$t_{1/2} = \frac{1}{1.3 \times 10^{11} \times 10^{-1}} = 77 \text{ ps}$$

ενώ για τη 2η,

$$t_{1/2} = \frac{1}{1.3 \times 10^{11} \times 10^{-4}} = 77 \text{ ns}$$

Παρατηρούμε ότι ο χρόνος υποδιπλασιασμού για την αντίδραση εξουδετέρωσης είναι πάρα πολύ μικρός.

8. Να βρεθεί η σχέση μεταξύ του χρόνου υποδιπλασιασμού και του χρόνου που απαιτείται για να ολοκληρωθεί κατά 99% μία αντίδραση 1ης τάξης.

Λύση:

Ο χρόνος υποδιπλασιασμού για μία αντίδραση 1ης τάξης δίνεται από τη σχέση,

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\nu_A k}$$

Ο χρόνος που απαιτείται για να ολοκληρωθεί η αντίδραση κατά 99% προδιορίζεται από την ολοκληρωμένη σχέση,

$$c_A = c_A^0 e^{-\nu_A k t} \Rightarrow \ln \frac{c_A}{c_A^0} = -\nu_A k t$$

Όταν η αντίδραση έχει ολοκληρωθεί κατά 99%, η συγκέντρωση του αντιδρώντος είναι $0.01c_A^0$. Συνεπώς,

$$\ln \frac{0.01c_A^0}{c_A^0} = -\nu_A k t_{99\%}$$

άρα,

$$t_{99\%} = -\frac{\ln 0.01}{\nu_A k t}$$

Ο λόγος του χρόνου ολοκλήρωσης κατά 99% και του χρόνου υποδιπλασιασμού είναι,

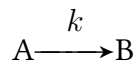
$$\frac{t_{99\%}}{t_{1/2}} = -\frac{\ln 0.01}{\ln 2} = 6.64$$

Άρα ο χρόνος που απαιτείται για ολοκλήρωση κατά 99% είναι 6.64 φορές μεγαλύτερος από το χρόνο υποδιπλασιασμού.

9. Μία ουσία διασπάται στους 600 K με σταθερά ταχύτητα $3.72 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Να υπολογισθεί ο χρόνος υποδιπλασιασμού και το ποσοστό της ουσίας που θα παραμείνει μετά από θέρμανση στους 600 K για 1 h.

Λύση:

Η αντίδραση είναι της μορφής,



δηλαδή είναι 1ης τάξης. Ο χρόνος υποδιπλασιασμού είναι,

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 0.18 \times 10^5 \text{ s} = 5 \text{ h}$$

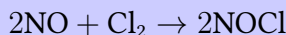
Η συγκέντρωση σε ορισμένο χρόνο δίνεται από τη σχέση,

$$c_A = c_A^0 e^{-kt}$$

Άρα, το ποσοστό που παραμένει αδιάσπαστο είναι,

$$\frac{c_A}{c_A^0} = e^{-kt} = e^{-3.72 \times 10^5 \times 3 \times 3600} = 0.669.$$

10. Η αντίδραση,



είναι 2ης τάξης ως προς μονοξείδιο του αζώτου και 1ης τάξης ως προς το χλώριο. Όλα τα συστατικά της αντίδρασης είναι αέρια. Σε ένα αντιδραστήρα όγκου 2 dm^3 τοποθετούνται 2 mol χλωρίου και 5 mol μονοξειδίου του αζώτου. Ο αρχικός ρυθμός (για $t = 0$) είναι $2.4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Πόσος θα είναι ο ρυθμός της αντίδρασης όταν έχει υποδιπλασθεί η συγκέντρωση του χλωρίου?

Λύση:

Σύμφωνα με τα δεδομένα της άσκησης, η σχέση του ρυθμού είναι,

$$r = kc_{\text{NO}}^2 c_{\text{Cl}_2}$$

Εφόσον γνωρίζουμε το ρυθμό στην αρχή της αντίδρασης, δηλαδή όταν οι συγκεντρώσεις είναι ίσες με τις αρχικές συγκεντρώσεις, μπορούμε να προσδιορίσουμε την k . Οι αρχικές συγκεντρώσεις είναι $c_{\text{NO}}^0 = 5/2 = 2.5 \text{ M}$ και $c_{\text{Cl}_2}^0 = 2/2 = 1 \text{ M}$. Άρα,

$$r^0 = kc_{\text{NO}}^0{}^2 c_{\text{Cl}_2}^0 \Rightarrow k = \frac{r^0}{c_{\text{NO}}^0{}^2 c_{\text{Cl}_2}^0} = 3.84 \times 10^{-4} \text{ dm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Όταν έχει υποδιπλασιασθεί η συγκέντρωση του χλωρίου, θα έχει αντιδράσει 0.5 M χλωρίου. Άλλα 0.5 M χλωρίου αντιδρούν με 1 M μονοξειδίου του αζώτου. Συνεπώς, η συγκέντρωση του μονοξειδίου θα έχει γίνει $2.5 - 1 = 1.5 \text{ M}$. Ο ρυθμός της αντίδρασης θα είναι,

$$r = kc_{\text{NO}}^2 c_{\text{Cl}_2} = 3.84 \times 10^{-4} \times 1.5^2 \times 0.5 = 4.32 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

11. Η αντίδραση $2\text{A}_{(\text{αέριο})} \rightarrow 2\text{B}_{(\text{στερεό})} + 3\text{C}_{(\text{αέριο})}$ συμβαίνει σε αντιδραστήρα όγκου V . Η πίεση κατά την έναρξη της αντίδρασης ήταν $P^0 = 100 \text{ kPa}$, ενώ μετά από χρόνο 3 h η πίεση ήταν $P = 112 \text{ kPa}$, στην ίδια θερμοκρασία. Να βρεθεί η σταθερά ταχύτητας k της αντίδρασης και η πίεση μετά από 6 h , αν η κινητική της αντίδρασης είναι 1ης τάξης ως προς το αέριο Α. Θεωρείστε τα αέρια ως ιδανικά.

Λύση:

Εφόσον η κινητική είναι 1ης τάξης ως προς το Α, η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης θα δίνεται από τη σχέση,

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_A^0}{c_A(t)}$$

Έστω ότι τα γραμμομόρια του Α κατά την έναρξη της αντίδρασης είναι n_A^0 . Εφόσον το αέριο είναι ιδανικό,

$$n_A^0 = \frac{P^0 V}{RT}$$

Αν μετά από χρόνο t έχουν αντιδράσει $x_A(t)$ γραμμομόρια του Α, τα γραμμομόρια του Α που θα έχουν απομείνει στον αντιδραστήρα είναι,

$$n_A(t) = n_A^0 - x_A(t)$$

ενώ τα γραμμομόρια του αερίου C που έχουν παραχθεί θα είναι,

$$n_C(t) = \frac{3}{2} x_A(t) = \frac{3}{2} [n_A^0 - n_A(t)]$$

Η πίεση στον αντιδραστήρα μετά από χρόνο t θα είναι,

$$P(t)V = [n_A(t) + n_C(t)]RT = \left[\frac{3}{2} n_A^0 - \frac{1}{2} n_A(t) \right] RT$$

Λύνοντας ως προς τα γραμμομόρια του Α που έχουν απομείνει,

$$n_A(t) = 3n_A^0 - \frac{2P(t)V}{RT}$$

Αλλά, η συγκέντρωση του Α θα είναι $n_A(t)/V$ συνεπώς,

$$c_A(t) = \frac{3P^0}{RT} - \frac{2P(t)}{RT}$$

Η σταθερά k θα είναι,

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{P^0}{3P^0 - 2P(t)} = \frac{1}{3} \ln \frac{100}{3 \times 100 - 2 \times 112} = 9.15 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$$

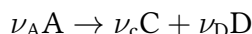
Η πίεση μετά από χρόνο 6 h μπορεί να βρεθεί γράφοντας την παραπάνω σχέση ως προς $P(t)$,

$$P(t) = \frac{P^0(3 - e^{-kt})}{2} = \frac{100 \times (3 - e^{-9.15 \times 10^{-2} \times 6})}{2} = 121.12 \text{ kPa}$$

12. Σε δύο διαλύματα μίας ένωσης A αρχικών συγκεντρώσεων 0.5 και 1.1 mol/L, η διαλυμένη ουσία διασπάται κατά 50% σε χρόνο 4280 s στο πρώτο και 885 s στο δεύτερο. Να βρεθεί η τάξη της αντίδρασης και η σταθερά ταχύτητας (και οι μονάδες της), αν η μοριακότητα είναι $m = 1$.

Λύση:

Έστω α η τάξη της αντίδρασης διάσπασης,



Η μεταβολή της συγκέντρωσης του αντιδρώντος θα είναι,

$$\frac{dc}{dt} = -k\nu_A c^\alpha$$

Η εξάρτηση της συγκέντρωσης από το χρόνο προκύπτει ολοκληρώνοντας την παραπάνω σχέση,

$$\frac{1}{\alpha - 1} \left(\frac{1}{(c_A)^{\alpha-1}} - \frac{1}{(c_A^0)^{\alpha-1}} \right) = \nu_A k t$$

και ο χρόνος υποδιπλασιασμού της αρχικής συγκέντρωσης,

$$t_{1/2} = \frac{2^{\alpha-1} - 1}{(\alpha - 1)\nu_A k (c_A^0)^{\alpha-1}}$$

Ο λόγος των δύο χρόνων υποδιπλασιασμού είναι,

$$\frac{t_{1/2,1}}{t_{1/2,2}} = \left(\frac{c_{A,2}^0}{c_{A,1}^0} \right)^{\alpha-1}$$

Συνεπώς,

$$\frac{4280}{885} = \left(\frac{1.1}{0.5} \right)^{\alpha-1} \Rightarrow 4.836 = (2.2)^{\alpha-1} \Rightarrow \frac{\ln 4.836}{\ln 2.2} = \alpha - 1 \Rightarrow \alpha = 3$$

Εφόσον η μοριακότητα είναι μονάδα, $\nu_A = 1$. Η σταθερά ταχύτητας θα είναι,

$$k = \frac{2^{\alpha-1} - 1}{(\alpha - 1)t_{1/2}(c_A^0)^{\alpha-1}} = \frac{2^2 - 1}{2 \times 4280 \times 0.5^2} = 1.4 \times 10^{-3} \text{ L}^2\text{mol}^{-2}\text{s}^{-1}$$

13. Έστω δύο παράλληλες αντιδράσεις 1ης τάξης: $A \xrightarrow{k_1} B$ και $A \xrightarrow{k_2} C$. Να υπολογιστούν:

(α') Οι κινητικές σταθερές k_1 και k_2 αν μετά από 600 s αντίδρασης οι συγκεντρώσεις των προϊόντων είναι $c_B = 0.01 \text{ mol/L}$ και $c_C = 0.03 \text{ mol/L}$. Αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος $c_A^0 = 1 \text{ mol/L}$.

(β') Ο χρόνος υποδιπλασιασμού της συγκέντρωσης του A.

Λύση:

Ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του A είναι,

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1c_A - k_2c_A = -(k_1 + k_2)c_A$$

Μετά από ολοκλήρωση προκύπτει,

$$c_A(t) = c_A^0 e^{-(k_1+k_2)t}$$

Από την κινητική της 1ης αντίδρασης έχουμε,

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1c_A = k_1c_A^0 e^{-(k_1+k_2)t}$$

Λύνοντας την εξίσωση αυτή με αρχική συνθήκη $c_B^0 = 0$ έχουμε,

$$c_B = \frac{k_1}{k_1 + k_2} c_A^0 (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

Από την κινητική της 2ης αντίδρασης έχουμε,

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2c_A = k_2c_A^0 e^{-(k_1+k_2)t}$$

Λύνοντας την εξίσωση αυτή με αρχική συνθήκη $c_C^0 = 0$ έχουμε,

$$c_C = \frac{k_2}{k_1 + k_2} c_A^0 (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

Συνεπώς, χρησιμοποιώντας τις τιμές για χρόνο 600 s έχουμε,

$$\frac{c_B(600)}{c_C(600)} = \frac{0.01}{0.03} = \frac{k_1}{k_2}$$

προκύπτει, $k_2 = 3k_1$. Αντικαθιστώντας στην έκφραση της $c_C(t)$,

$$c_C = \frac{3}{4} c_A^0 (1 - e^{-4k_1t})$$

Θέτοντας τις τιμές για $t = 600$ s και λύνοντας ως προς k_1 προκύπτει, $k_1 = 1.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Επίσης, $k_2 = 5.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Ο χρόνος υποδιπλασιασμού της συγκέντρωσης του A είναι,

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_2} = 10187.8 \text{ s} = 2.83 \text{ h}$$

Μηχανισμοί χημικών αντιδράσεων

1. Κατά την κινητική μελέτη μίας αντίδρασης βρέθηκε ότι,

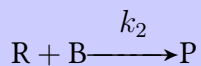
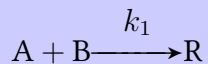
- Η στοιχειομετρία της αντίδρασης ήταν,



- Ο ρυθμός της αντίδρασης ακολουθεί τη σχέση,

$$r = k c_A c_B$$

Να διαπιστωθεί αν ο παρακάτω προτεινόμενος μηχανισμός είναι πιθανός,



Λύση:

Αρχικά διαπιστώνουμε ότι ο προτεινόμενος μηχανισμός ικανοποιεί τη στοιχειομετρία καθώς αν αθροίσουμε τα δύο προτεινόμενα στάδια προκύπτει η συνολική αντίδραση.

Ο ρυθμός του κάθε σταδίου είναι,

$$r_1 = k_1 c_A c_B$$

$$r_2 = k_2 c_R c_B$$

Υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης $r_1 = r_2 = r$, συνεπώς,

$$k_1 c_A c_B = k_2 c_R c_B$$

από την οποία προκύπτει ότι η συγκέντρωση του ενδιάμεσου είναι,

$$c_R = \frac{k_1}{k_2} c_A$$

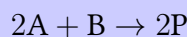
Άρα, ο ρυθμός της αντίδρασης σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης είναι,

$$r = r_2 = k_2 \frac{k_1}{k_2} c_A c_B = k_1 c_A c_B$$

Διαπιστώνουμε ότι ο προτεινόμενος μηχανισμός είναι πιθανός και ότι η πειραματικά παρατηρούμενη k είναι η k_1 .

2. Κατά την κινητική μελέτη μίας αντίδρασης βρέθηκε ότι,

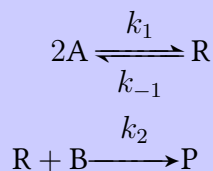
- Η στοιχειομετρία της αντίδρασης ήταν,



- Ο ρυθμός της αντίδρασης ακολουθεί τη σχέση,

$$r = k c_A^2 c_B$$

Να διαπιστωθεί ποια πρέπει να είναι η σχέση των κινητικών σταθερών για να είναι πιθανός ο παρακάτω προτεινόμενος μηχανισμός,



Λύση:

Οι ρυθμοί των δύο σταδίων είναι,

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 c_A^2 - k_{-1} c_R \\ r_2 &= k_2 c_R c_B \end{aligned}$$

Υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης $r_1 = r_2 = r$, συνεπώς,

$$k_1 c_A^2 - k_{-1} c_R = k_2 c_R c_B$$

από την οποία προκύπτει η συγκέντρωση του ενδιάμεσου,

$$c_R = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2 c_B} c_A^2$$

Συνεπώς, ο ρυθμός για τον προτεινόμενο μηχανισμό είναι,

$$r = r_2 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2 c_B} c_A^2 c_B \quad (7.1)$$

Παρατηρούμε ότι, αν $k_{-1} \gg k_2 c_B$ τότε ο ρυθμός είναι,

$$r = r_2 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c_A^2 c_B \quad (7.2)$$

Δηλαδή, η πειραματική k ταυτίζεται με την σχέση $k_1 k_2 / k_{-1}$.

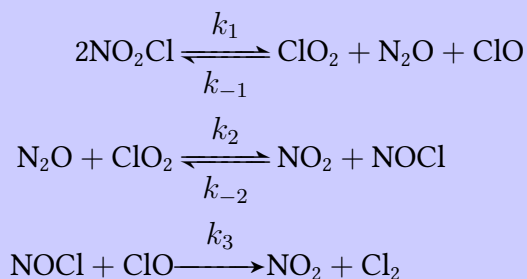
Για να διαπιστώσουμε το νόημα της ανισότητας $k_{-1} \gg k_2 c_B$ ας δούμε ποια είναι η συγκέντρωση του ενδιάμεσου υπό αυτή τη συνθήκη. Η συγκέντρωση του ενδιάμεσου είναι,

$$c_R = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2 c_B} c_A^2 \approx \frac{k_1}{k_{-1}} c_A^2 = K c_A^2$$

δηλαδή, υπό τη συνθήκη αυτή, το πρώτο στάδιο βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας.

3. Κατά τη μελέτη της αντίδρασης $2\text{NO}_2\text{Cl} \rightarrow 2\text{NO}_2 + \text{Cl}_2$ βρέθηκε ότι είναι 2ης τάξης ως προς το NO_2Cl και τάξης -1 (μείον ένα) ως προς το NO_2 .

- Να εξαχθεί η κινητική εξίσωση της αντίδρασης βάσει του παρακάτω προτεινόμενου μηχανισμού:



όπου το τρίτο στάδιο είναι αυτό που καθορίζει το ρυθμό.

- Να διερευνηθεί αν ο μηχανισμός αυτός είναι πιθανός και αν το προϊόν δρα καταλυτικά ή παρεμποδιστικά.

Λύση:

Οι ρυθμοί των τριών σταδίων είναι,

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 c_{\text{NO}_2\text{Cl}}^2 - k_{-1} c_{\text{ClO}_2} c_{\text{NO}_2} c_{\text{ClO}} \\ r_2 &= k_2 c_{\text{N}_2\text{O}} c_{\text{ClO}_2} - k_{-2} c_{\text{NO}_2} c_{\text{NOCl}} \\ r_3 &= k_3 c_{\text{NOCl}} c_{\text{ClO}} \end{aligned}$$

Υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης, $r = r_1 = r_2 = r_3$. Εφόσον το τρίτο στάδιο είναι αυτό που καθορίζει το ρυθμό, τα δύο πρώτα είναι σε ισορροπία. Για το 1ο στάδιο, $r_1 = 0$ άρα,

$$k_1 c_{\text{NO}_2\text{Cl}}^2 = k_{-1} c_{\text{ClO}_2} c_{\text{NO}_2} c_{\text{ClO}}$$

Από τη σχέση αυτή προσδιορίζεται η συγκέντρωση του ενδιάμεσου ClO,

$$c_{\text{ClO}} = \frac{k_1 c_{\text{NO}_2\text{Cl}}^2}{k_{-1} c_{\text{ClO}_2} c_{\text{N}_2\text{O}}}$$

Για το 2ο στάδιο,

$$k_2 c_{\text{N}_2\text{O}} c_{\text{ClO}_2} = k_{-2} c_{\text{NO}_2} c_{\text{NOCl}}$$

Από τη σχέση αυτή προσδιορίζεται η συγκέντρωση του ενδιάμεσου NOCl,

$$c_{\text{NOCl}} = \frac{k_2 c_{\text{N}_2\text{O}} c_{\text{ClO}_2}}{k_{-2} c_{\text{NO}_2}}$$

Λόγω της μόνιμης κατάστασης $r = r_3$, άρα ο ρυθμός της αντίδρασης προκύπτει από αντικατάσταση των εκφράσεων των συγκεντρώσεων των ενδιάμεσων στην κινητική σχέση του 3ου σταδίου,

$$r = \frac{k_1 k_2 k_3 c_{\text{NO}_2\text{Cl}}^2}{k_{-1} k_{-2} c_{\text{NO}_2}}$$

Παρατηρούμε ότι η κινητική σχέση είναι της μορφής,

$$r = k_{\text{obs}} c_{\text{NO}_2\text{Cl}}^2 c_{\text{NO}_2}^{-1}$$

όπου $k_{\text{obs}} = k_1 k_2 k_3 / k_{-1} k_{-2}$. Η τάξη της αντίδρασης ως προς το NO_2Cl είναι $\alpha = 2$ ενώ ως προς το NO_2 είναι $\beta = -1$. Άρα το διοξείδιο του αζώτου δρα παρεμποδιστικά (ο ρυθμός μειώνεται με αύξηση της συγκέντρωσής του).

4. Κατά τη μελέτη της αντίδρασης $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$ προτάθηκε ο μηχανισμός $2\text{A} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{R}$, $\text{R} + \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{P}$. Να προσδιορισθούν οι συνθήκες όπου: (α) Η τάξη ως προς το A είναι 2 και ως προς το B δεν ορίζεται. (β) Η τάξη ως προς το A είναι 2 και ως προς το B είναι 1. (γ) Η τάξη ως προς το A είναι 2 και ως προς το B είναι 0.

Λύση:

Ο ρυθμός του 1ου σταδίου είναι,

$$r_1 = k_1 c_{\text{A}}^2 - k_{-1} c_{\text{R}}$$

και του 2ου,

$$r_2 = k_2 c_{\text{R}} c_{\text{B}}$$

Υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης $r = r_1 = r_2$,

$$k_1 c_A^2 - k_{-1} c_R - k_2 c_R c_B = 0$$

Οπότε για το ενδιάμεσο ισχύει,

$$c_R = \frac{k_1 c_A^2}{k_{-1} + k_2 c_B}$$

Ο ρυθμός της αντίδρασης είναι,

$$r = \frac{k_1 k_2 c_A^2 c_B}{k_{-1} + k_2 c_B}$$

Διακρίνουμε τις περιπτώσεις,

- Όταν $k_{-1} \approx k_2 c_B$ ο ρυθμός δίνεται από την παραπάνω σχέση και η τάξη ως προς το A είναι 2 ενώ ως προς το B δεν ορίζεται.
- Όταν $k_{-1} \gg k_2 c_B$ ο ρυθμός είναι,

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c_A^2 c_B$$

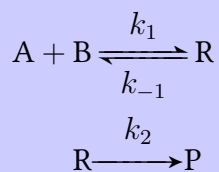
Η τάξη ως προς το A είναι 2 και ως προς το B είναι 1.

- Όταν $k_{-1} \ll k_2 c_B$ ο ρυθμός είναι,

$$r = k_1 c_A^2$$

Η τάξη ως προς το A είναι 2 και ως προς το B είναι 0.

5. Η αντίδραση $A + B \rightarrow P$ ακολουθεί το μηχανισμό,



Να βρεθεί η έκφραση του ρυθμού υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης και να προσδιορισθεί ο χρόνος όπου η αντίδραση έχει ολοκληρωθεί κατά 90% αν η παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας είναι $k = 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ και $c_A^0 = c_B^0 = 1 \text{ mol/dm}^3$.

Λύση:

Οι ρυθμοί των δύο σταδίων είναι,

$$r_1 = k_1 c_A c_B - k_{-1} c_R$$

$$r_2 = k_2 c_R$$

Υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης $r = r_1 = r_2$, άρα,

$$k_1 c_A c_B - k_{-1} c_R - k_2 c_R = 0$$

Η συγκέντρωση του ενδιάμεσου είναι,

$$c_R = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} c_A c_B$$

Ο ρυθμός της αντίδρασης είναι $r = r_2$, άρα,

$$r = k c_A c_B$$

όπου $k = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}$ η παρατηρούμενη ειδική ταχύτητα. Ο ρυθμός μεταβολής του αντιδρώντος A είναι,

$$\frac{dc_A}{dt} = -k c_A c_B = -k c_A^2$$

δεδομένου ότι το μείγμα των αντιδρώντων είναι στοιχειομετρικό. Η εξάρτηση της συγκέντρωσης του A από το χρόνο προκύπτει με ολοκλήρωση της παραπάνω σχέσης,

$$\int \frac{dc_A}{c_A^2} = -k \int dt \Rightarrow \frac{1}{c_A} = kt + C$$

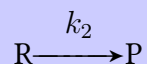
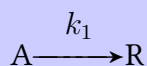
Όταν $t = 0$, $c_A = c_A^0$ άρα η σταθερά ολοκλήρωσης είναι $C = \frac{1}{c_A^0}$. Άρα, η χρονική εξέλιξη της συγκέντρωσης είναι,

$$c_A = \frac{c_A^0}{1 + c_A^0 kt}$$

Ο χρόνος που απαιτείται για να ολοκληρωθεί η αντίδραση κατά 90% αντιστοιχεί μ τη χρονική στιγμή που η συγκέντρωση του A είναι 10% της αρχικής,

$$0.1 c_A^0 = \frac{c_A^0}{1 + c_A^0 k t_{90}} \Rightarrow t_{90} = \frac{0.9}{0.1 c_A^0 k} = \frac{0.9}{0.1 \times 1 \times 10^{-3}} = 9000 \text{ s}$$

6. Η αντίδραση $A \rightarrow P$ ακολουθεί το μηχανισμό,



Να προσδιορισθούν οι τιμές της k_1 και του χρόνου όπου μεγιστοποιείται ο ρυθμός παραγωγής του προϊόντος είναι $t_{\max}$, αν $k_2 = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ και ο χρόνος υποδιπλασιασμού της συγκέντρωσης του αντιδρώντος είναι $t_{1/2} = 693 \text{ s}$.

Λύση:

Ο ρυθμός μεταβολής του,

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A$$

Ολοκληρώνοντας προκύπτει η χρονική εξέλιξη της συγκέντρωσης το A,

$$c_A(t) = c_A^0 e^{-k_1 t}$$

Στο χρόνο υποδιπλασιασμού της συγκέντρωσης του A,

$$\frac{c_A^0}{2} = c_A^0 e^{-k_1 t_{1/2}} \Rightarrow k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{693} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Ο ρυθμός μεταβολής του ενδιαμέσου είναι,

$$\frac{dc_R}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_R = k_1 c_A^0 e^{-k_1 t} - k_2 c_R$$

Η λύση της ομογενούς είναι $c_R(t) = C(t)e^{-k_2 t}$. Αντικαθιστώντας στην διαφορική,

$$e^{-k_2 t} \frac{dC}{dt} - k_2 e^{-k_2 t} C = k_1 c_A^0 e^{-k_1 t} - k_2 e^{-k_2 t} C \Rightarrow \frac{dC}{dt} = k_1 c_A^0 e^{(k_2 - k_1)t}$$

Μετά από ολοκλήρωση προκύπτει ότι,

$$C = \frac{k_1 c_A^0}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)t} + C'$$

Συνεπώς, η χρονική εξέλιξη του ενδιαμέσου είναι,

$$c_R(t) = \left(\frac{k_1 c_A^0}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)t} + C' \right) e^{-k_2 t}$$

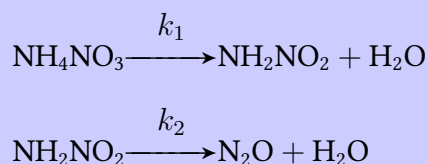
Αλλά, για $t = 0$, $c_R = 0$, οπότε η σταθερά ολοκλήρωσης είναι $C' = -\frac{k_1 c_A^0}{k_2 - k_1}$. Άρα,

$$c_R(t) = c_A^0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Ο ρυθμός παραγωγής του προϊόντος μεγιστοποιείται όταν η συγκέντρωση του ενδιαμέσου είναι μέγιστη. Το μέγιστο της συγκέντρωσης προκύπτει παραγωγίζοντας την παραπάνω σχέση και θέτοντας ίσο με το μηδέν, οπότε,

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2} = \frac{\ln(10^{-3}/10^{-2})}{10^{-3} - 10^{-2}} = 255.84 \text{ s}$$

7. Στις 4 Αυγούστου 2020, μία μεγάλη ποσότητα νιτρικού αμμωνίου, NH_4NO_3 , που ήταν αποθηκευμένη στο λιμάνι της Βηρυτού, εξεράγη με αποτέλεσμα πάνω από 181 νεκρούς και 6000 τραυματίες. Για την αντίδραση διάσπασης του NH_4NO_3 οι Davis και Abrahams το 1925 πρότειναν τον εξής μηχανισμό,



- (α') Να βρεθεί η κινητική σταθερά του 1ου σταδίου, αν ο χρόνος υποδιπλασιασμού της συγκέντρωσης c_A του NH_4NO_3 είναι $t_{1/2} = 1396$ s.
- (β') Να βρεθεί η κινητική σταθερά του 2ου σταδίου, αν την χρονική στιγμή $t_{\max} = 315$ s η συγκέντρωση του ενδιαμέσου εμφανίζει μέγιστο ίσο με $c_{R,\max} = 0.09$ M.
- (γ') Να βρεθεί η συγκέντρωση του προϊόντος N_2O , c_P , τη χρονική στιγμή $t_{\max}$, αν η συγκέντρωση του ενδιαμέσου δίνεται από τη σχέση $c_R(t) = \frac{k_1 c_A^0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$.
- (δ') Να διαπιστωθεί αν οι τιμές των κινητικών σταθερών ικανοποιούν τις συνθήκες μόνιμης (στατικής) κατάστασης και ο χρόνος πέραν του οποίου η προσέγγιση είναι ικανοποιητική.

Η αρχική συγκέντρωση του NH_4NO_3 είναι $c_A^0 = 2$ M.

Λύση:

- (α') Ο ρυθμός του 1ου σταδίου είναι,

$$r_1 = k_1 c_A$$

όπου c_A η συγκέντρωση του NH_4NO_3 κάθε χρονική στιγμή. Συνεπώς, το 1ο στάδιο είναι μία αντίδραση 1ης τάξης. Ο χρόνος υποδιπλασιασμού της συγκέντρωσης του NH_4NO_3 είναι ανεξάρτητος της αρχικής του συγκέντρωσης,

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

συνεπώς, η κινητική σταθερά του 1ου σταδίου είναι,

$$k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{1396} = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

- (β') Ο ρυθμός του 2ου σταδίου είναι,

$$r_2 = k_2 c_R$$

όπου c_R η συγκέντρωση του ενδιαμέσου NH_2NO_2 κάθε χρονική στιγμή. Οι κινητικές σχέσεις είναι,

$$\begin{aligned}\frac{dc_A}{dt} &= -r_1 = k_1 c_A \\ \frac{dc_R}{dt} &= r_1 - r_2 = k_1 c_A - k_2 c_R\end{aligned}$$

Η λύση της 1ης εξίσωσης είναι,

$$c_A = c_A^0 e^{-k_1 t}$$

Η 2η εξίσωση γράφεται,

$$\frac{dc_R}{dt} = k_1 c_A^0 e^{-k_1 t} - k_2 c_R$$

Εφόσον, το c_R παρουσιάζει μέγιστο τη χρονική στιγμή $t_{\max}$, αυτή τη χρονική στιγμή ο ρυθμός μεταβολής του ενδιαμέσου είναι μηδέν. Συνεπώς,

$$k_1 c_A^0 e^{-k_1 t_{\max}} - k_2 c_{R,\max} = 0 \Rightarrow k_2 = k_1 \frac{c_A^0}{c_{R,\max}} e^{-k_1 t_{\max}} = 5 \times 10^{-4} \frac{2}{0.09} e^{-5 \times 10^{-4} \times 315} = 9.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

(γ') Για τα χημικά είδη που συμμετέχουν στην αντίδραση ισχύει, κάθε χρονική στιγμή,

$$c_A^0 = c_A(t) + c_R(t) + c_P(t)$$

Συνεπώς,

$$c_P(t) = c_A^0 - c_A(t) - c_R(t)$$

Η συγκέντρωση του προϊόντος τη χρονική στιγμή $t_{\max}$ θα είναι,

$$c_P(t_{\max}) = c_A^0 - c_A^0 e^{-k_1 t_{\max}} - \frac{k_1 c_A^0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t_{\max}} - e^{-k_2 t_{\max}}) = 0.2 \text{ M}$$

(δ') Υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης $r_1 = r_2$, δηλαδή,

$$c_R = \frac{k_1}{k_2} c_A = \frac{k_1}{k_2} c_A^0 e^{-k_1 t}$$

Η σχέση που ισχύει στη γενική περίπτωση είναι,

$$c_R(t) = \frac{k_1 c_A^0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Παρατηρούμε ότι οι δύο σχέσεις ταυτίζονται αν $k_2 \gg k_1$ και όταν $k_2 t \gg 1$. Από τις τιμές των κινητικών σταθερών που προσδιορίστηκαν παρατηρούμε ότι η k_2 είναι μεγαλύτερη από την k_1 κατά δύο τάξεις μεγέθους περίπου και ότι το γινόμενο $k_2 t$ γίνεται τείνει να γίνεται μεγαλύτερο της μονάδας για χρόνους μεγαλύτερους των 105 s.

— Κεφάλαιο 8 —

Αντιδράσεις στην υγρή φάση

1. Να υπολογισθεί ο μέσος συντελεστής ενεργότητας για ένα διάλυμα BaCl_2 συγκέντρωσης $3.33 \times 10^{-3} \text{ M}$ στους 25°C . Δίνονται: $A = 0.5115$ στους 25°C .

(Βοήθεια: Να χρησιμοποιηθεί ο οριακός τύπος Debye - Hückel.)

Λύση:

Το χλωριούχο βάριο δίσταται ως εξής,



Η ιοντική ισχύς του διαλύματος θα είναι,

$$I = \frac{1}{2} \sum_k z_k^2 c_k^\infty = \frac{1}{2} (z_+^2 c_+ + z_-^2 c_-)$$

δηλαδή,

$$I = \frac{1}{2} (2^2 \times 3.33 \times 10^{-3} + (-1)^2 \times 2 \times 3.33 \times 10^{-3}) = 0.01$$

Από τον οριακό τύπο Debye - Hückel,

$$\log \gamma_{\pm} = -A z_+ |z_-| I^{1/2} = -0.5115 \times 2 \times 1 \times \sqrt{0.01} = -0.1023$$

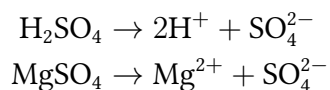
Συνεπώς, ο μέσος συντελεστής ενεργότητας είναι $\gamma_{\pm} = 0.79$.

2. Να υπολογισθεί η ιοντική ισχύς ενός διαλύματος $0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ και 0.02 M MgSO_4 θεωρώντας πλήρη διάσταση του οξέος και του άλατος. Να υπολογισθεί ο μέσος συντελεστής ενεργότητας του άλατος στο διάλυμα στους 25°C . Δίνονται: $A = 0.5115$ στους 25°C .

(Βοήθεια: Να χρησιμοποιηθεί ο οριακός τύπος Debye - Hückel.)

Λύση:

Από την διάσταση των ηλεκτρολυτών έχουμε,



Η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου είναι $2 \times 0.01 \text{ M}$, των θεικών $0.01 \text{ M} + 0.02 \text{ M}$ και των ιόντων μαγνησίου 0.02 M . Η ιοντική ισχύς του διαλύματος είναι,

$$I = \frac{1}{2} \sum z_k^2 c_k^\infty = \frac{1}{2} (1^2 \times 2 \times 0.01 + 2^2 \times 0.01 + 2^2 \times 0.02 + 2^2 \times 0.02) = 0.11$$

Ο συντελεστής ενεργότητας του άλατος MgSO_4 στο διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.11 είναι,

$$\log \gamma_{\pm} = -A z_+ |z_-| I^{1/2} = -0.5115 \times 2 \times 2 \times \sqrt{0.11} = -0.67$$

Άρα, $\gamma_{\pm} = 0.21$.

3. Εάν ο μέσος συντελεστής ενεργότητας του Na_3PO_4 σε υδατικό διάλυμα και θερμοκρασία 25°C είναι 0.877, να βρεθεί η συγκέντρωση του άλατος στο διάλυμα θεωρώντας πλήρη διάσταση. Δίνονται: $A = 0.5115$ στους 25°C .
(Βοήθεια: Να χρησιμοποιηθεί ο οριακός τύπος Debye - Hückel.)

Λύση:

Η διάσταση του άλατος είναι,



Ο μέσος συντελεστής ενεργότητας είναι 0.877 άρα $\log \gamma_{\pm} = -0.057$. Από τον οριακό τύπο Debye - Hückel, η ιοντική ισχύς του διαλύματος θα είναι,

$$I = \left(-\frac{\log \gamma_{\pm}}{A z_+ |z_-|} \right)^2 = \left(\frac{0.057}{0.5115 \times 1 \times 3} \right)^2 = 0.00138$$

Αλλά, η ιοντική ισχύς είναι,

$$I = \frac{1}{2} \sum z_k^2 c_k^\infty = \frac{1}{2} (1^2 \times 3 \times c + 3^2 \times c) = 6c$$

Άρα, η συγκέντρωση είναι $c = I/6 = 0.23 \times 10^{-3} \text{ M}$.

4. 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 την πτώση τάσης στο διάλυμα όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι 5 mA/cm² (Βοήθ. Θεωρείστε ότι (α) ισχύει ο νόμος του Ohm και (β) $\Lambda^* \approx \Lambda_\infty^*$).

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

(Βοήθεια: Από τις ιοντικές αγωγιμότητες υπολογίστε την ισοδύναμη αγωγιμότητα, Λ^* . Από την ισοδύναμη αγωγιμότητα υπολογίστε την ειδική αγωγιμότητα, σ . Η πτώση τάσης υπολογίζεται από το νόμο του Ohm, $\Delta\phi = IR$.)

Λύση:

Η ισοδύναμη αγωγιμότητα (σε άπειρη αραιώση) είναι,

$$\Lambda^* = \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-} = 50.11 + 76.34 = 126.45 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

Η ειδική αγωγιμότητα για συγκέντρωση 0.00001 mol/cm³ θα είναι,

$$\sigma = \Lambda^* c = 126.45 \times 0.00001 = 0.0012645 \text{ S/cm}$$

Εφόσον ισχύει ο νόμος του Ohm,

$$\Delta\phi = IR = iA\rho_\Omega \frac{l}{A} = \frac{l}{\sigma} i = \frac{10}{0.0012645} 0.005 = 39.541 \text{ V}$$

5. Η αντίσταση ενός διαλύματος 0.1 mol·l⁻¹ KCl μετρήθηκε χρησιμοποιώντας δύο παράλληλα επίπεδα ηλεκτρόδια Pt επιφάνειας 1 cm². Να βρεθεί η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων Pt αν η ισοδύναμη αγωγιμότητα του διαλύματος είναι $\Lambda^* = 140 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$.

(Βοήθεια: Από την ισοδύναμη αγωγιμότητα και τη συγκέντρωση υπολογίζεται η ειδική αγωγιμότητα. Από την ειδική αγωγιμότητα υπολογίζεται η ειδική αντίσταση. Από τη σχέση μεταξύ ειδικής αντίστασης και αντίστασης υπολογίζεται η απόσταση των ηλεκτροδίων.)

Λύση:

Η ειδική αγωγιμότητα του διαλύματος είναι,

$$\sigma = \Lambda^* c = 140 \times 0.0001 = 0.014 \text{ S/cm}$$

Άρα η ειδική αντίσταση είναι $\rho_\Omega = 1/\sigma = 71.43 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$. Από τη σχέση ειδικής αντίστασης και αντίστασης,

$$l = \frac{AR_\Omega}{\rho_\Omega} = \frac{1 \times 71.43}{71.43} = 1 \text{ cm}$$

6. Η ειδική αγωγιμότητα ενός 1 : 1 ηλεκτρολύτη δίνεται από τη σχέση,

$$\sigma = F(\bar{u}_+c_+ + \bar{u}_-c_-)$$

όπου $\bar{u}_+$, $\bar{u}_-$ οι (συμβατικές) ευκινησίες των ιόντων και c_+ , c_- οι συγκεντρώσεις των ιόντων.

(α') Δείξτε ότι η σχέση που συνδέει την ειδική αγωγιμότητα σ με τις ιοντικές αγωγιμότητες λ_+ και λ_- είναι η εξής,

$$\sigma = \alpha c(\lambda_+ + \lambda_-)$$

όπου α ο βαθμός διάστασης του ηλεκτρολύτη και c η συγκέντρωση του.

(β') Υπολογίστε την αγωγιμότητα του καθαρού νερού στους 25 °C λαμβάνοντας υπόψη ότι η σταθερά ιοντισμού του νερού είναι $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$ (δίνονται $\lambda_{\text{H}^+} = 350 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ και $\lambda_{\text{OH}^-} = 200 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. Προσοχή, η τιμή της K_w αντιστοιχεί σε συγκεντρώσεις κανονικοποιημένες ως προς mol/l.)

(Βοήθεια: Από την K_w και τη διάσταση του νερού υπολογίζεται το γινόμενο αc . Στη συνέχεια, υπολογίζεται η ειδική αγωγιμότητα από τη σχέση του ερωτήματος (α).)

Λύση:

Έστω ένας ηλεκτρολύτης AB. Η διάσταση του είναι,



Αν η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη είναι c και ο βαθμός διάστασης α τότε η συγκέντρωση των κατιόντων είναι $c_+ = \alpha c$ και των ανιόντων $c_- = \alpha c$. Επίσης, οι ιοντικές αγωγιμότητες του κατιόντος και ανιόντος είναι $\lambda_+ = F\bar{u}_+$ και $\lambda_- = F\bar{u}_-$. Συνεπώς,

$$\sigma = F(\bar{u}_+c_+ + \bar{u}_-c_-) = \alpha c(F\bar{u}_+ + F\bar{u}_-) = \alpha c(\lambda_+ + \lambda_-)$$

Η διάσταση του νερού είναι,



Από τη σταθερά ιοντισμού του νερού,

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = \alpha^2 c^2$$

Συνεπώς,

$$\alpha c = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

ή $10^{-10} \text{ mol/cm}^3$. Τέλος, από τη σχέση που αποδείχθηκε στο (α) ερώτημα,

$$\sigma = 10^{-10} \times (350 + 200) = 5.5 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$$

7. 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_+ των ιόντων H^+ σε διάλυμα HCl 0.1 M. Ποια θα είναι η μεταβολή του αριθμού μεταφοράς t_+ αν το διάλυμα είναι 0.2 M; (θεωρείστε ότι το οξύ διίσταται πλήρως).
 (β') Υπολογίστε την συμβατική ευκινησία $\bar{u}_-$ των ιόντων Cl^- αν 83% του συνολικού ρεύματος οφείλεται στην κίνηση των ιόντων H^+ που έχουν ευκινησία $\bar{u}_+ = 30 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

(Βοήθεια: Θεωρήστε ότι $i_{\text{migr}} = i_{\text{migr},\text{H}^+} + i_{\text{migr},\text{Cl}^-}$. Ο αριθμός μεταφοράς των ιόντων χλωρίου είναι $t_- = 1 - t_+$.)

Λύση:

Η διάσταση του υδροχλωρικού οξέος είναι,



άρα $c = c_+ = c_-$. Ο αριθμός μεταφοράς των ιόντων υδρογόνου θα είναι,

$$t_+ = \frac{-z_+^2 F^2 c_+ u_+ \frac{\partial \phi}{\partial x}}{-z_+^2 F^2 c_+ u_+ \frac{\partial \phi}{\partial x} - z_-^2 F^2 c_- u_- \frac{\partial \phi}{\partial x}} = \frac{\bar{u}_+}{\bar{u}_+ + \bar{u}_-}$$

Ο αριθμός μεταφοράς είναι ανεξάρτητος της συγκέντρωσης c .

Ο αριθμός μεταφοράς των ιόντων χλωρίου είναι,

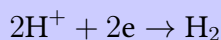
$$t_- = \frac{\bar{u}_-}{\bar{u}_+ + \bar{u}_-} = 1 - t_+ = 0.17$$

Διαιρώντας κατά μέλη τις εκφράσεις των αριθμών μεταφοράς,

$$\frac{t_-}{t_+} = \frac{\bar{u}_-}{\bar{u}_+} = \frac{0.17}{0.83}$$

Συνεπώς, $\bar{u}_- = 0.2\bar{u}_+ = 0.2 \times 30 \times 10^{-4} = 6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

8. Έστω ένα υδατικό διάλυμα 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 NO_3^- , αν από το ηλεκτροχημικό κελί πέρασε φορτίο 579000 C και η μεταβολή των γραμμομορίων κατιόντων υδρογόνου στην καθοδική περιοχή ήταν 1 mol.

(Βοήθεια: Η μείωση των ιόντων υδρογόνου στην καθοδική περιοχή είναι $n_+ = q/F$. Η αύξηση τους, λόγω της ηλεκτρομεταφοράς τους προς την καθοδική περιοχή είναι $n_+^{(c)} = (1 - t_-)q/F$. Η μεταβολή των γραμμομορίων στην καθοδική περιοχή είναι $n_+^{(c)} - n_+$.)

Λύση:

Από το νόμο του Faraday στην κάθοδο καταναλώθηκαν τα παρακάτω γραμμομόρια ιόντων υδρογόνου λόγω της αναγωγής τους,

$$n_+ = \frac{q}{F} = \frac{579000}{96500} = 6 \text{ mol}$$

Στην καθοδική περιοχή εισήλθαν (λόγω της ηλεκτρομεταφοράς τους) $n_+^{(c)}$ γραμμομόρια υδρογονοκατιόντων. Για τη δεδομένη μεταβολή,

$$n_+^{(c)} = n_+ - \Delta n^{(c)} = 6 - 1 = 5 \text{ mol}$$

Αλλά για τα γραμμομόρια που εισήλθαν ισχύει,

$$t_+ = \frac{n_+^{(c)} F}{q} = \frac{5 \times 96500}{579000} = 0.83$$

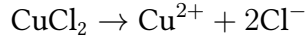
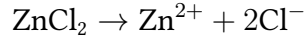
Άρα, ο αριθμός μεταφοράς των νιτρικών κατιόντων είναι $t_- = 1 - t_+ = 0.16$.

9. Να υπολογισθεί το δυναμικό του στοιχείου $\text{Zn}_{(\text{στ})} | \text{ZnCl}_2 (c = 0.01 \text{ M}) || \text{CuCl}_2 (c = 0.005 \text{ M}) | \text{Cu}_{(\text{στ})}$, λαμβάνοντας υπόψη ότι συγκεντρώσεις των ιόντων δεν ταυτίζονται με τις ενεργότητες και ότι $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.337 \text{ V}$, $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.7618 \text{ V}$. (Θεωρήστε πλήρη διάσταση των αλάτων και χρησιμοποιήστε τον οριακό τύπο Debye-Hückel).

(Βοήθεια: Από τον οριακό τύπο Debye-Hückel προσδιορίζεται ο μέσος συντελεστής ενεργότητας και από αυτόν οι ενεργότητες των ιόντων. Στη συνέχεια, το δυναμικό προσδιορίζεται από την εξίσωση Nernst.)

Λύση:

Τα άλατα διίστανται πλήρως,



Συνεπώς, για τις συγκεντρώσεις των ιόντων ισχύει, $c_{\text{Zn}^{2+}} = 0.01 \text{ M}$, $c_{\text{Cu}^{2+}} = 0.005 \text{ M}$ και $c_{\text{Cl}^-} = 2 \times 0.01 = 0.02 \text{ M}$ στο διάλυμα του αριστερού ηλεκτροδίου (ανόδου) και $c_{\text{Cl}^-} = 2 \times 0.005 = 0.01 \text{ M}$ στο διάλυμα του δεξιού ηλεκτροδίου (καθόδου).

Η ιοντική ισχύς στο διάλυμα της ανόδου (αρνητικός πόλος) είναι,

$$\begin{aligned} I_{\text{anode}} &= \frac{1}{2} \sum_k z_k^2 c_k = \frac{1}{2} (z_{\text{Zn}^{2+}}^2 c_{\text{Zn}^{2+}} + z_{\text{Cl}^-}^2 c_{\text{Cl}^-}) \\ &= \frac{1}{2} (2^2 \times 0.01 + (-1)^2 \times 0.02) = 0.03 \end{aligned}$$

Η ιοντική ισχύς στο διάλυμα της καθόδου (θετικός πόλος) είναι,

$$\begin{aligned} I_{\text{cathode}} &= \frac{1}{2} \sum_k z_k^2 c_k = \frac{1}{2} (z_{\text{Cu}^{2+}}^2 c_{\text{Cu}^{2+}} + z_{\text{Cl}^-}^2 c_{\text{Cl}^-}) \\ &= \frac{1}{2} (2^2 \times 0.005 + (-1)^2 \times 0.01) = 0.015 \end{aligned}$$

Ο μέσος συντελεστής ενεργότητας το διάλυμα της ανόδου βρίσκεται από τον οριακό τύπο Debye-Hückel,

$$\log \gamma_{\pm}^{(a)} = -A z_{\text{Zn}^{2+}} |z_{\text{Cl}^-}| I_{\text{anode}}^{1/2} = -0.5115 \times 2 \times 1 \times \sqrt{0.03} = -0.177$$

άρα, μέσος συντελεστής ενεργότητας είναι, $\gamma_{\pm}^{(a)} = 0.665$ στο διάλυμα της ανόδου.

Ο μέσος συντελεστής ενεργότητας το διάλυμα της καθόδου βρίσκεται από τον οριακό τύπο Debye-Hückel,

$$\log \gamma_{\pm}^{(c)} = -A z_{\text{Cu}^{2+}} |z_{\text{Cl}^-}| I_{\text{anode}}^{1/2} = -0.5115 \times 2 \times 1 \times \sqrt{0.015} = -0.039$$

άρα, μέσος συντελεστής ενεργότητας είναι, $\gamma_{\pm}^{(c)} = 0.912$ στο διάλυμα της καθόδου.

Το δυναμικό του κελιού θα υπολογισθεί από την εξίσωση Nernst,

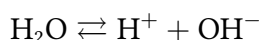
$$\begin{aligned} E &= E_+ - E_- = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} - (E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}) \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \gamma_{\pm}^{(c)} c_{\text{Cu}^{2+}} - (E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \gamma_{\pm}^{(a)} c_{\text{Zn}^{2+}}) \\ &= (E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_{\pm}^{(c)} c_{\text{Cu}^{2+}}}{\gamma_{\pm}^{(a)} c_{\text{Zn}^{2+}}} \\ &= (0.337 + 0.7618) + \frac{8.314 \times 293}{2 \times 96500} \ln \frac{0.912 \times 0.005}{0.665 \times 0.01} \\ &= 1.094 \text{ V} \end{aligned}$$

10. Η ειδική αγωγιμότητα του καθαρού νερού είναι $\sigma = 55 \cdot 10^{-7} \text{ S/m}$ και οι ιοντικές αγωγιμότητες των ιόντων υδρογόνου και υδροξυλίων $\lambda_{\text{H}^+} = 349.65 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2\text{S/mol}$ και $\lambda_{\text{OH}^-} = 198 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2\text{S/mol}$. Να υπολογισθεί η σταθερά ιοντισμού του νερού K_w . (Θεωρήστε τη διάσταση του νερού στα ιόντα του με βαθμό διάστασης α . Προσοχή στις μονάδες!).

(Βοήθεια: Από την ειδική αγωγιμότητα προσδιορίζεται το γινόμενο αc . Από το γινόμενο αυτό, προσδιορίζεται η K_w .)

Λύση:

Η διάσταση του νερού είναι,



Αν η συγκέντρωση του νερού είναι c τότε $c_+ = \alpha c$ και $c_- = \alpha c$, όπου α ο βαθμός διάστασης.

Η σταθερά ιοντισμού του νερού είναι,

$$K_w = c_+ c_- = \alpha c \alpha c = \alpha^2 c^2$$

Άρα η σταθερά ιοντισμού μπορεί να βρεθεί αν είναι γνωστό το γινόμενο του βαθμού διάστασης α επί την συγκέντρωση του νερού c (σε μονάδες mol/L).

Για την ειδική αγωγιμότητα ισχύει,

$$\begin{aligned} \sigma &= \sum_k z_k^2 F^2 u_k c_k = z_+^2 F^2 u_+ c_+ + z_-^2 F^2 u_- c_- \\ &= z_+ F \bar{u}_+ c_+ + z_- F \bar{u}_- c_- = \lambda_+ c_+ + \lambda_- c_- \\ &= \alpha c (\lambda_+ + \lambda_-) \end{aligned}$$

Συνεπώς, για το γινόμενο αc ισχύει,

$$\alpha c = \frac{\sigma}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{55 \times 10^{-7}}{349.65 \times 10^{-4} + 192 \times 10^{-4}} = 1.02 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^3$$

η αλλιώς $\alpha c = 1.02 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$. Τέλος, η K_w θα είναι,

$$K_w = \alpha^2 c^2 = 1.44 \times 10^{-14}$$

11. Η ειδική αγωγιμότητα διαλύματος 1 M ασθενούς μονοπρωτικού οξέος (βαθμός διάστασης $\alpha_1 \ll 1$) είναι $\sigma_1 = 0.00132 \text{ S/cm}$. Να βρεθεί η ειδική αγωγιμότητα σ_2 του οξέος συγκέντρωσης 0.02 M (βαθμός διάστασης $\alpha_2 \ll 1$). Σημ.: Θεωρείστε ότι ισχύει ο νόμος αραιώσης του Ostwald και ότι η ευκινησία των ιόντων είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης.

(Βοήθεια: Εφόσον ισχύει ο νόμος αραιώσης του Ostwald τότε $\alpha_1 = \sqrt{K/c_1}$ και $\alpha_2 = \sqrt{K/c_2}$. Η αγωγιμότητα για κάθε μία περίπτωση είναι $\sigma = F \alpha c (\bar{u}_1 + \bar{u}_2)$.)

Λύση:

Η διάσταση του οξέος θα είναι,



Αν η συγκέντρωση του οξέος είναι c_1 τότε οι συγκεντρώσεις των ιόντων είναι $c_+ = \alpha_1 c_1$ και $c_- = \alpha_1 c_1$ για βαθμό διάστασης α_1 σε αυτή την συγκέντρωση. Η σταθερά ισορροπίας θα σχετίζεται με το βαθμό διάστασης σύμφωνα με τον νόμο αραιώσης του Ostwald,

$$\alpha_1 = \sqrt{K/c_1}$$

Αν η συγκέντρωση του οξέος είναι c_2 τότε οι συγκεντρώσεις των ιόντων είναι $c_+ = \alpha_2 c_2$ και $c_- = \alpha_2 c_2$ για βαθμό διάστασης α_2 σε αυτή την συγκέντρωση. Η σταθερά ισορροπίας θα σχετίζεται με το βαθμό διάστασης σύμφωνα με τον νόμο αραιώσης του Ostwald,

$$\alpha_2 = \sqrt{K/c_2}$$

Από το λόγο των ειδικών αγωγιμοτήτων έχουμε,

$$\begin{aligned}\sigma_2 &= \sigma_1 \frac{\alpha_2 c_2 F(\bar{u}_+ + \bar{u}_-)}{\alpha_1 c_1 F(\bar{u}_+ + \bar{u}_-)} = \sigma_1 \frac{\alpha_2 c_2}{\alpha_1 c_1} = \sigma_1 \frac{\sqrt{c_1 c_2}}{\sqrt{c_2 c_1}} \\ &= 0.00131 \frac{\sqrt{1} \times 0.02}{\sqrt{0.02 \times 1}} = 1.85 \times 10^{-4} \text{ S/cm}\end{aligned}$$

12. Η ιοντική ισχύς ενός διαλύματος CuSO_4 είναι $I = 0.04 \text{ mol/L}$. Να υπολογισθεί ο μέσος συντελεστής ενεργότητας του ηλεκτρολύτη και το δυναμικό ισορροπίας $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ της δράσης $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$ σε αυτό το διάλυμα. Δίνεται $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.337 \text{ V}$. Ο θευικός χαλκός δίσταται πλήρως.

Λύση:

Η διάσταση του άλατος είναι,



συνεπώς $c_+ = c_- = c$.

Από τη σχέση της ιοντικής ισχύος έχουμε,

$$\begin{aligned}I &= \frac{1}{2} \sum_1^2 z_k^2 c_k = \frac{1}{2} (z_+^2 c_+ + z_-^2 c_-) = \frac{1}{2} c (z_+^2 + z_-^2) \\ &= \frac{1}{2} c (2^2 + 2^2) = 4c\end{aligned}$$

Άρα, η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη είναι $c = I/4 = 0.04/4 = 0.01 \text{ M}$.

Ο μέσος συντελεστής ενεργότητας δίνεται από τον οριακό τύπο Debye-Hückel,

$$\log \gamma_{\pm} = -Az_+|z_-|I^{1/2} = -0.5115 \times 2 \times |-2| \times \sqrt{0.04} = -0.4092$$

άρα $\gamma_{\pm} = 0.39$.

Το δυναμικό της ημιαντίδρασης θα δίνεται από την εξίσωση Nernst,

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \gamma_{\pm} c_{\text{Cu}^{2+}}$$

όπου $c_{\text{Cu}^{2+}} = c_+ = c$. Συνεπώς,

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.337 + \frac{8.314 \times 293}{2 \times 96500} \ln(0.39 \times 0.01) = 0.267 \text{ V}$$

13. Η αντίσταση ενός κελιού που περιέχει 0.02 M KCl είναι 312 Ω και η ειδική αγωγιμότητα του είναι $\sigma = 0.002768 \text{ S/cm}$. Η αντίσταση του ίδιου κελιού όταν περιέχει διάλυμα 0.01 M NiSO_4 είναι 1043 Ω. Να υπολογισθεί η ισοδύναμη αγωγιμότητα του διαλύματος θεικού νικελίου.

Λύση:

Από τη σχέση αντίστασης και ειδικής αντίστασης έχουμε,

$$\rho_{\Omega} = \frac{A}{l} R_{\Omega}$$

επομένως,

$$\frac{A}{l} = \frac{\rho_{\Omega}}{R_{\Omega}} = \frac{1}{\sigma R_{\Omega}} = \frac{1}{0.002768 \times 312} = 1.1579 \text{ cm}$$

Η ειδική αντίσταση του διαλύματος θεικού νικελίου θα είναι,

$$\rho_{\Omega} = \frac{A}{l} R_{\Omega} = 1.1579 \times 1043 = 1207.713 \text{ } \Omega \text{ cm}$$

και η ειδική αγωγιμότητα $\sigma = 1/\rho_{\Omega} = 0.000828 \text{ S/cm}$

Τέλος, η ισοδύναμη αγωγιμότητα του διαλύματος θεικού νικελίου είναι,

$$\Lambda^* = \frac{\sigma}{zc} = \frac{1000 \times 0.000828}{2 \times 0.01} = 41.4 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$$

14. Η ειδική αγωγιμότητα σ_1 διαλύματος 0.1 M ασθενούς οξέος HA είναι $1.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$. Να βρεθεί η ειδική αγωγιμότητα σ_2 διαλύματος του οξέος HA συγκέντρωσης 0.01 M. (Ισχύει ο νόμος αραίωσης του Ostwald. Προσοχή, ο βαθμός διάστασης α εξαρτάται από την συγκέντρωση!).

Λύση:

Τα δύο διαλύματα έχουν ίδες ισοδύναμες αγωγιμότητες σε άπειρη αραιώση καθώς περιέχουν τον ίδιο ηλεκτρολύτη. Για τις ισοδύναμες αγωγιμότητες των δύο διαλυμάτων ισχύει,

$$\begin{aligned}\Lambda_1^* &= \alpha_1 \Lambda_\infty^* \\ \Lambda_2^* &= \alpha_2 \Lambda_\infty^*\end{aligned}$$

συνεπώς,

$$\frac{\Lambda_1^*}{\Lambda_2^*} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$$

Επίσης, για τις ισοδύναμες αγωγιμότητες των δύο διαλυμάτων ισχύει,

$$\begin{aligned}\Lambda_1^* &= \frac{1000\sigma_1}{c_1} \\ \Lambda_2^* &= \frac{1000\sigma_2}{c_2}\end{aligned}$$

συνεπώς,

$$\frac{\Lambda_1^*}{\Lambda_2^*} = \frac{\sigma_1 c_2}{\sigma_2 c_1}$$

Τέλος, για την σταθερά ισορροπίας του ηλεκτρολύτη ισχύει,

$$\begin{aligned}&= \alpha_1^2 c_1 \\ &= \alpha_2^2 c_2\end{aligned}$$

δεδομένου ότι ο ηλεκτρολύτης είναι ασθενής άρα $\alpha \ll 1$. Συνεπώς,

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \sqrt{\frac{c_2}{c_1}}$$

Από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει,

$$\sigma_2 = \sigma_1 \sqrt{\frac{c_2}{c_1}} \quad (8.1)$$

Άρα, η ειδική αγωγιμότητα του δεύτερου διαλύματος είναι $\sigma_2 = 0.379 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$.

15. Υπολογίστε τη μέγιστη συγκέντρωση για την οποία η ενεργότητα μπορεί να αντικατασταθεί από τη συγκέντρωση σε (α) διάλυμα NaCl και (β) διάλυμα CaSO₄, θεωρώντας ότι η αντικατάσταση αυτή μπορεί να γίνει αν $\gamma_{\pm} \geq 0.9$. Σχολιάστε το αποτέλεσμα σας.

Λύση:

Ο συντελεστής ενεργότητας μπορεί να προσδιορισθεί από τον οριακό τύπο Debye-Hückel,

$$\log \gamma_{\pm} = -Az_+z_-I^{1/2}$$

ή αλλιώς,

$$\log \gamma_{\pm} = -Az_+z_-[\frac{1}{2} \sum_k z_k^2 c_k^{\infty}]^{1/2}$$

Άρα, και για τα δύο άλατα θα ισχύει,

$$\log \gamma_{\pm} = -Az_+z_-[\frac{1}{2}(z_+^2 c_+ + z_-^2 c_-)]^{1/2}$$

Για την πλήρη διάσταση του NaCl έχουμε,



συνεπώς, αν c είναι η συγκέντρωση του άλατος τότε c είναι και η συγκέντρωση των Na^+ και Cl^- , οπότε,

$$\log \gamma_{\pm} = -Az_+z_-[\frac{1}{2}(z_+^2 c + z_-^2 c)]^{1/2} = -Az_+z_-[\frac{1}{2}c(z_+^2 + z_-^2)]^{1/2}$$

ή, λαμβάνοντας υπόψη τα φορτία,

$$\log \gamma_{\pm} = -Ac^{1/2}$$

Οπότε, η συγκέντρωση του NaCl για την οποία ο συντελεστής ενεργότητας είναι 0.9 θα είναι,

$$c = \left(\frac{\log 0.9}{0.5115}\right)^2 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Για την πλήρη διάσταση του CuSO_4 έχουμε,



συνεπώς, αν c είναι η συγκέντρωση του άλατος τότε c είναι και η συγκέντρωση των Cu^{2+} και SO_4^{2-} , οπότε, λαμβάνοντας υπόψη τα φορτία

$$\log \gamma_{\pm} = -Az_+z_-[\frac{1}{2}c(z_+^2 + z_-^2)]^{1/2} = -A \cdot 2 \cdot 2[\frac{1}{2}c(2^2 + 2^2)]^{1/2} = -8Ac^{1/2}$$

Οπότε, η συγκέντρωση του CuSO_4 για την οποία ο συντελεστής ενεργότητας είναι 0.9 θα είναι,

$$c = \left(\frac{\log 0.9}{8 \cdot 0.5115}\right)^2 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Παρατηρούμε ότι όταν το φορτίο των ιόντων του ηλεκτρολύτη είναι 2 απαιτείται αραιότερο διάλυμα ώστε η συγκέντρωση να ταυτίζεται με την ενεργότητα, σε σχέση με ηλεκτρολύτη όπου το φορτίο των ιόντων είναι 1. Στην πρώτη περίπτωση οι ηλεκτρικές αλληλεπιδράσεις είναι μεγαλύτερες οπότε απαιτείται μεγαλύτερη αρραίωση ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι ηλεκτρικές αλληλεπιδράσεις.

16. Το κατιόν του αργύρου Ag^+ έχει ιοντική αγωγιμότητα $61.9 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$. Πόση είναι η οριακή ταχύτητα που θα αποκτήσει αν κινείται υπό την επίδραση πεδίου 1 V/cm ;

Λύση:

Η ιοντική αγωγιμότητα συνδέεται με τη συμβατική ευκινησία από τη σχέση, $\lambda_k = |z_k|F\bar{u}_k$. Συνεπώς, για τον άργυρο, η συμβατική ευκινησία είναι,

$$\bar{u}_{\text{Ag}} = \frac{\lambda_{\text{Ag}}}{z_{\text{Ag}}F} = \frac{61.9}{1 \times 96500} = 0.00064 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Αλλά, η συμβατική ευκινησία εκφράζει την οριακή ταχύτητα του ιόντος σε πεδίο 1 V/s συνεπώς η οριακή ταχύτητα του ιόντος αργύρου είναι 0.00064 cm/s .

17. Έστω ένας ασθενής ηλεκτρολύτης AB. Ναδειχθεί ότι η σχέση που συνδέει τη φαινόμενη σταθερά διάστασης K' με την πραγματική K είναι $K' = K \cdot 10^{\sqrt{I}}$, όπου I η ιοντική ισχύς του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Θεωρείστε ότι ισχύει ο οριακός τύπος Debye-Hückel και ότι $A = 0.5 \text{ L}^{3/2}\text{mol}^{-1/2}$, $\gamma_{\pm} = \gamma_{\text{A}^+} = \gamma_{\text{B}^-}$ και $\gamma_{\text{AB}} = 1$.

Λύση:

Η διάσταση του ασθενούς ηλεκτρολύτη είναι,



Η πραγματική σταθερά διάστασης γράφεται,

$$K = \frac{a_{\text{A}^+}a_{\text{B}^-}}{a_{\text{AB}}}$$

ενώ η φαινόμενη,

$$K' = \frac{c_{\text{A}^+}c_{\text{B}^-}}{c_{\text{AB}}}$$

Η ενεργότητα σωματιδίων τύπου k δίνεται από τη σχέση $a_k = \gamma_k c_k$, συνεπώς,

$$K = \frac{\gamma_{\text{A}^+}\gamma_{\text{B}^-}}{\gamma_{\text{AB}}} \frac{c_{\text{A}^+}c_{\text{B}^-}}{c_{\text{AB}}} = \frac{\gamma_{\text{A}^+}\gamma_{\text{B}^-}}{\gamma_{\text{AB}}} K'$$

Από τον οριακό τύπο Debye-Hückel για μονοσθενή ιόντα, $\log \gamma_k = -A\sqrt{I}$, προκύπτει,

$$\gamma_k = 10^{-A\sqrt{I}} = 10^{-0.5\sqrt{I}}$$

Οπότε, μετά από αντικατάσταση,

$$K' = K \cdot 10^{\sqrt{I}}$$

18. Η ιοντική αγωγιμότητα των ιόντων ασβεστίου είναι $\lambda(1/2\text{Ca}^{2+}) = 59.47 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ και των υδροξυλίωντων $\lambda(\text{OH}^-) = 198 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. Να βρεθεί η ισοδύναμη αγωγιμότητα σε άπειρη αραιώση $\Lambda_\infty^*(\text{Ca}(\text{OH})_2)$, η γραμμομοριακή αγωγιμότητα σε άπειρη αραιώση $\Lambda_\infty(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ και ο βαθμός διάστασης του σε συγκέντρωση 0.01 M αν σε αυτή τη συγκέντρωση $\Lambda(1/2\text{Ca}(\text{OH})_2) = 226 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$.

Λύση:

Από το νόμο του Kohlraush έχουμε,

$$\begin{aligned}\Lambda_\infty^*(\text{Ca}(\text{OH})_2) &= \Lambda_\infty(1/2\text{Ca}(\text{OH})_2) = \lambda(1/2\text{Ca}^{2+}) + \lambda(\text{OH}^-) \\ &= 59.47 + 198 = 257.46 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Επίσης, από τη σχέση που συνδέει ισοδύναμη με γραμμομοριακή αγωγιμότητα,

$$\Lambda_\infty(1/2\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{1}{2}\Lambda_\infty(\text{Ca}(\text{OH})_2)$$

συνεπώς, $\Lambda_\infty(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 514.94 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$.

Ο βαθμός διάστασης προκύπτει από την σχέση μεταξύ ισοδύναμης αγωγιμότητας σε άπειρη αραιώση και ισοδύναμης αγωγιμότητας σε συγκέντρωση 0.01 M ,

$$\Lambda^*(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \alpha\Lambda_\infty^*(\text{Ca}(\text{OH})_2)$$

από την οποία προκύπτει $\alpha = 0.87$.

19. Να υπολογισθεί η συγκέντρωση του H_2SO_4 που απαιτείται ώστε ο αριθμός μεταφοράς των ιόντων χαλκού διαλύματος 0.05 M CuSO_4 να γίνει 0.1 . Δίνονται: $D_{\text{Cu}^{2+}} = 0.714 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{\text{SO}_4^{2-}} = 1.065 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{\text{H}^+} = 9.311 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Οι ηλεκτρολύτες δίστανται πλήρως.

Λύση:

Ο θεϊκός χαλκός δίσταται πλήρως,



Ο αριθμός μεταφοράς των ιόντων χαλκού σε διάλυμα 0.05 M είναι,

$$t_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{z_{\text{Cu}^{2+}}^2 u_{\text{Cu}^{2+}} c_{\text{Cu}^{2+}}}{z_{\text{Cu}^{2+}}^2 u_{\text{Cu}^{2+}} c_{\text{Cu}^{2+}} + z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 u_{\text{SO}_4^{2-}} c_{\text{SO}_4^{2-}}}$$

Αλλά, $c_{\text{Cu}^{2+}} = c_{\text{SO}_4^{2-}} = c$ και $u_{\text{Cu}^{2+}} = D_{\text{Cu}^{2+}}/RT$, $u_{\text{SO}_4^{2-}} = D_{\text{SO}_4^{2-}}/RT$. Συνεπώς,

$$t_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{z_{\text{Cu}^{2+}}^2 D_{\text{Cu}^{2+}} c}{z_{\text{Cu}^{2+}}^2 D_{\text{Cu}^{2+}} c + z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 D_{\text{SO}_4^{2-}} c} = \frac{2^2 \times 0.714}{2^2 \times 0.714 + 2^2 \times 1.065} = 0.401$$

Το θειικό οξύ διίσταται πλήρως,



Αν $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ είναι η απαιτούμενη συγκέντρωση του οξέος, τότε η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου είναι $c_{\text{H}^+} = 2c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ και η συγκέντρωση των θειικών $c_{\text{SO}_4^{2-}} = c + c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$. Ο νέος αριθμός μεταφοράς είναι,

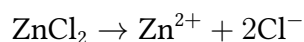
$$t'_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{z_{\text{Cu}^{2+}}^2 D_{\text{Cu}^{2+}} c}{z_{\text{Cu}^{2+}}^2 D_{\text{Cu}^{2+}} c + z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 D_{\text{SO}_4^{2-}} (c + c_{\text{H}_2\text{SO}_4}) + 2z_{\text{H}^+}^2 D_{\text{H}^+} c_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$$

Λύνοντας ως προς την συγκέντρωση του οξέος, προκύπτει $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.047 \text{ M}$.

20. Δίνεται το στοιχείο $\text{Zn}_{(\text{στ.})} | \text{ZnCl}_2(0.01 \text{ M}) || \text{CuCl}_2(0.005 \text{ M}) | \text{Cu}_{(\text{στ.})}$ με δυναμικό E_{cell} . Ζητούνται οι μέσοι συντελεστές ενεργότητας στα διαλύματα της ανόδου και της καθόδου και το δυναμικό του κελιού, αν είναι γνωστή η ιοντική ισχύς της ανόδου $I_{\text{ανόδ.}} = 0.03$ και λαμβάνοντας υπόψη ότι οι συγκεντρώσεις των ιόντων δεν ταυτίζονται με τις ενεργότητες. Δίνονται $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.337 \text{ V}$ και $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.7618 \text{ V}$.

Λύση:

Ο χλωριούχος ψευδάργυρος διίσταται πλήρως,



Η συγκέντρωση των ιόντων ψευδαργύρου είναι 0.01 M ενώ των ιόντων χλωρίου είναι $2 \times 0.01 = 0.02 \text{ M}$.

Από τον οριακό τύπο Debye-Huckel στην ανοδική περιοχή έχουμε,

$$\log \gamma_{\pm} = -Az_+z_-I^{1/2} = -0.5115 \times 2 \times 1 \times \sqrt{0.03} \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0.665$$

Άρα, η ενεργότητα των ιόντων ψευδαργύρου στην ανοδική περιοχή είναι, $a_{\text{Zn}^{2+}} = \gamma_{\pm} c = 0.665 \times 0.01 = 0.0066$.

Στην καθοδική περιοχή,



Για την καθοδική περιοχή, η ιοντική ισχύς είναι,

$$I = \frac{1}{2}(2^2 \times 0.005 + (-1)^2 \times 2 \times 0.005) = 0.015$$

Και από τον οριακό τύπο Debye-Huckel,

$$\log \gamma_{\pm} = -0.5115 \times 2 \times 1 \sqrt{0.015} = 0.749$$

Άρα η ενεργότητα των ιόντων χαλκού είναι, $a_{\text{Cu}^{2+}} = 0.00375$.

Από την εξίσωση Nernst που ισχύει για το δυναμικό του κελιού έχουμε,

$$E = E_c - E_a = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} - (E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}) =$$

$$(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} = 1.092 \text{ V}$$

21. Σύμφωνα με τη θεωρία Debye-Hückel, ο συντελεστής ενεργότητας ενός ιόντος τύπου i δίνεται από τη σχέση,

$$\ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 e_0^2 N_A}{8\pi\epsilon RT} \kappa$$

- (α') Να παραχθεί μία σχέση που να συνδέει το συντελεστή ενεργότητας ενός ιόντος τύπου i από την ιοντική ισχύ του διαλύματος (όπου η ιοντική ισχύ εκφρασμένη σε $[\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}]$). Δίνεται: $1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ dm}^3$.
- (β') Να προσδιορισθεί ο συντελεστής ενεργότητας των ιόντων χαλκού και των θεικών ιόντων σε ένα διάλυμα CuSO_4 συγκέντρωσης $1 \times 10^{-4} \text{ M}$.
- (γ') Να προσδιορισθεί το ηλεκτροδιακό δυναμικό της αντίδρασης $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$ στο παραπάνω διάλυμα.
- (δ') Να προσδιορισθεί το ηλεκτροδιακό δυναμικό της ίδιας αντίδρασης αν στο διάλυμα υπάρχει και θεικό οξύ, H_2SO_4 , συγκέντρωσης $1 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Δίνονται: $N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$, $e_0 = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$, $\epsilon = 7.1 \times 10^{-10} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.337 \text{ V}$, $F = N_A e_0$.

Λύση:

- (α') Το αντίστροφο του μήκους Debye δίνεται από τη σχέση,

$$\kappa = \sqrt{\frac{F^2}{\epsilon RT} \sum z_i^2 c_i}$$

και η ιοντική ισχύς,

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i$$

Συνεπώς, το αντίστροφο του μήκους Debye γράφεται,

$$\kappa = \sqrt{\frac{2F^2}{\epsilon RT} I}$$

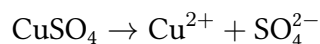
Αντικαθιστώντας στη σχέση του συντελεστή ενεργότητας,

$$\ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 e_0^2 N_A}{8\pi\epsilon RT} \sqrt{\frac{2F^2}{\epsilon RT} I} \Rightarrow \ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 e_0^2 N_A F}{4\sqrt{2\pi}(\epsilon RT)^{3/2}} \sqrt{1000[\text{dm}^3\cdot\text{m}^{-3}] I [\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}]}$$

όπου η ιοντική ισχύς είναι εκφρασμένη σε γραμμομόρια ανά λίτρο. Κάνοντας τις πράξεις στον πολλαπλασιαστή, έχουμε,

$$\ln \gamma_i = -1.165 z_k^2 \sqrt{I}$$

(β') Ο θειικός χαλκός διίσταται πλήρως ως εξής,



Συνεπώς, οι συγκεντρώσεις των ιόντων είναι $c_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-4} \text{ M}$ και $c_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-4} \text{ M}$. Η ιοντική ισχύς του διαλύματος αυτού είναι,

$$I = \frac{1}{2} (z_{\text{Cu}^{2+}}^2 c_{\text{Cu}^{2+}} + z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 c_{\text{SO}_4^{2-}}) = 0.5 \times (2^2 \times 10^{-4} [\text{M}] + (-2)^2 \times 10^{-4} [\text{M}]) = 0.0004 \text{ M}$$

Συνεπώς, ο συντελεστής ενεργότητας των ιόντων χαλκού είναι,

$$\ln \gamma_{\text{Cu}^{2+}} = -1.165 \times 2^2 \times \sqrt{0.0004} = -0.0932$$

Άρα $\gamma_{\text{Cu}^{2+}} = 0.911$. Τα θειικά ιόντα έχουν τον ίδιο συντελεστή ενεργότητας.

(γ') Το ηλεκτροδιακό δυναμικό θα προσδιορισθεί από την εξίσωση Nernst,

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}}}$$

Ο καθαρός χαλκός, ως στερεό, έχει ενεργότητα μονάδα, $a_{\text{Cu}} = 1$. Η ενεργότητα των ιόντων χαλκού είναι,

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = \gamma_{\text{Cu}^{2+}} c_{\text{Cu}^{2+}} = 0.911 \times 10^{-4} = 9.11 \times 10^{-5}$$

Συνεπώς, από την εξίσωση Nernst,

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.337 [\text{V}] + \frac{8.314 [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}] \times 293 [\text{K}]}{2 \times 96500 [\text{C mol}^{-1}]} \ln \frac{9.11 \times 10^{-5}}{1} = 0.220 \text{ V}$$

(δ') Εφόσον στο διάλυμα προστίθεται ένας ακόμα ηλεκτρολύτης, η ιοντική ισχύς θα αλλάξει. Ας θεωρήσουμε πλήρη διάσταση του θειικού οξέος,



Η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου είναι, $c_{\text{H}^+} = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$ και των θειικών ιόντων θα είναι $c_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-4} + 10^{-4} = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$ (τα θειικά προκύπτουν τόσο από τον θειικό χαλκό όσο και από το θειικό οξύ). Συνεπώς, η ιοντική ισχύς είναι,

$$I = 0.5 \times (2^2 \times 10^{-4} [\text{M}] + (-2)^2 \times 2 \times 10^{-4} [\text{M}] + 1^2 \times 2 \times 10^{-4} [\text{M}]) = 0.0007 \text{ M}$$

Ο συντελεστής ενεργότητας των ιόντων χαλκού θα είναι,

$$\ln \gamma_{\text{Cu}^{2+}} = -1.165 \times 2^2 \times \sqrt{0.0007} = -0.123$$

άρα ο συντελεστής ενεργότητας είναι 0.884. Η ενεργότητα των ιόντων χαλκού είναι,

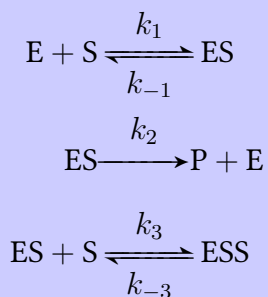
$$a_{\text{Cu}^{2+}} = \gamma_{\text{Cu}^{2+}} c_{\text{Cu}^{2+}} = 0.884 \times 10^{-4} = 8.84 \times 10^{-5}$$

Συνεπώς, από την εξίσωση Nernst,

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.337 [\text{V}] + \frac{8.314 [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}] \times 293 [\text{K}]}{2 \times 96500 [\text{C mol}^{-1}]} \ln \frac{8.84 \times 10^{-5}}{1} = 0.219 \text{ V}$$

Ομογενής κατάλυση

1. Κατά την ενζυμική κατάλυση του υποστρώματος S παρατηρείται δέσμευση του ενδιαμέσου ES καθώς αυτό αντιδρά με το υπόστρωμα. Ο μηχανισμός είναι ο εξής:



Να προσδιορισθεί η κινητική σχέση που διέπει το ρυθμό της αντίδρασης και η συγκέντρωση του υποστρώματος όπου ο ρυθμός είναι μέγιστος.

Λύση:

Ο ρυθμός του κάθε σταδίου είναι,

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 c_E c_S - k_{-1} c_{ES} \\ r_2 &= k_2 c_{ES} \\ r_3 &= k_3 c_{ES} c_S - k_{-3} c_{ESS} \end{aligned}$$

Επίσης, για την αρχική συγκέντρωση του ενζύμου ισχύει,

$$c_E^0 = c_E(t) + c_{ES}(t) + c_{ESS}(t)$$

Υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης $r_1 = r_2$, συνεπώς,

$$c_{ES} = \frac{k_1 c_E^0 c_S - k_1 c_{ESS} c_S}{k_1 c_S + k_{-1} + k_2} = \frac{c_E^0 c_S - c_{ESS} c_S}{c_S + K_M}$$

Εφόσον η τρίτη αντίδραση είναι σε ιονική-ισορροπία, για τη συγκέντρωση του δεσμευμένου ενδιαμέσου ισχύει,

$$c_{\text{ESS}} = \frac{k_3 c_{\text{ES}} c_{\text{S}}}{k_{-3}} = K_3 c_{\text{ES}} c_{\text{S}}$$

Αντικαθιστώντας στην έκφραση της συγκέντρωσης του ενδιαμέσου, προκύπτει,

$$c_{\text{ES}} = \frac{c_{\text{E}}^0}{1 + \frac{K_{\text{M}}}{c_{\text{S}}} + K_3 c_{\text{S}}}$$

Συνεπώς, ο ρυθμός της αντίδρασης είναι $r = r_2$,

$$r = k_2 \frac{c_{\text{E}}^0}{1 + \frac{K_{\text{M}}}{c_{\text{S}}} + K_3 c_{\text{S}}}$$

Παρατηρούμε ότι για υψηλή συγκέντρωση του υποστρώματος, η τιμή του παρονομαστή αυξάνει, συνεπώς ο ρυθμός της αντίδρασης μειώνεται λόγω της δέσμευσης του ενδιαμέσου προς ESS, δηλαδή το ένζυμο απενεργοποιείται.

Η συγκέντρωση του υποστρώματος όπου ο ρυθμός καθίσταται μέγιστος μπορεί να προσδιορισθεί εφόσον βρεθεί η τιμή του c_{S} όπου ο παρονομαστής παρουσιάζει ελάχιστο. Άρα,

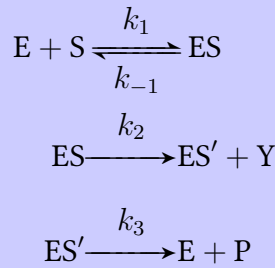
$$\frac{d}{dc_{\text{S}}} \left(1 + \frac{K_{\text{M}}}{c_{\text{S}}} + K_3 c_{\text{S}} \right) = 0$$

δηλαδή,

$$K_3 - \frac{K_{\text{M}}}{c_{\text{S}}^2} = 0$$

Άρα, η τιμή της συγκέντρωσης του υποστρώματος όπου ρυθμός είναι μέγιστος είναι $c_{\text{S}} = \sqrt{\frac{K_{\text{M}}}{K_3}}$.

2. Έστω η ενζυμική αντίδραση,



Να δειχθεί ότι ο μέγιστος ρυθμός είναι,

$$r_{\text{max}} = \frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3} c_{\text{E}}^0$$

και ότι η παρατηρούμενη σταθερά Michaelis είναι,

$$K_{\text{M}} = \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \right) \left(\frac{k_3}{k_2 + k_3} \right)$$

Λύση:

Ο ρυθμός κάθε σταδίου είναι,

$$r_1 = k_1 c_S c_E - k_{-1} c_{ES}$$

$$r_2 = k_2 c_{ES}$$

$$r_3 = k_3 c_{ES'}$$

Επίσης, για την αρχική ποσότητα του ενζύμου θα ισχύει,

$$c_E^0 = c_E(t) + c_{ES}(t) + c_{ES'}(t)$$

Υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης $r_2 = r_3$. Άρα,

$$c_{ES'} = \frac{k_2}{k_3} c_{ES}$$

Επίσης, υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης $r_1 = r_2$, άρα,

$$c_{ES} = \frac{\frac{k_3}{k_3+k_2} c_E^0 c_S}{\left(\frac{k_{-1}+k_2}{k_1}\right) \left(\frac{k_3}{k_3+k_2}\right) + c_S}$$

Άρα, για τον συνολικό ρυθμό $r = r_2$,

$$r = \frac{\frac{k_2 k_3}{k_3+k_2} c_E^0 c_S}{\left(\frac{k_{-1}+k_2}{k_1}\right) \left(\frac{k_3}{k_3+k_2}\right) + c_S}$$

Ο μέγιστος ρυθμός είναι,

$$r_{\max} = \frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3} c_E^0$$

και ότι η παρατηρούμενη σταθερά Michaelis είναι,

$$K_M = \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1}\right) \left(\frac{k_3}{k_2 + k_3}\right)$$

3. Μία ενζυμική αντίδραση υπακούει στην κινητική Michaelis-Menten, $r = r_{\max} c_S / (K_M + c_S)$. Η σταθερά Michaelis είναι $K_M = 1.5 \text{ mM}$, η αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος είναι $c_S = 0.25 \text{ M}$ και η αρχική συγκέντρωση του προϊόντος c_P είναι μηδέν. Μετά από τα πρώτα 45 s, το διάλυμα περιέχει 25 μM προϊόντος.

- Να βρεθεί ο αρχικός ρυθμός της αντίδρασης, r_0
- Να βρεθεί ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης, $r_{\max}$
- Να βρεθεί η συγκέντρωση του προϊόντος μετά από χρόνο 2 min.

Λύση:

- Η αρχική συγκέντρωση του προϊόντος είναι $c_p^0 = 0$. Μετά από 45 s η συγκέντρωση του προϊόντος είναι $c_p = 25 \mu\text{M}$. Άρα ο αρχικός ρυθμός είναι,

$$r_0 = \frac{c_p - c_p^0}{\Delta t} = \frac{25}{45} = 0.55 \mu\text{M}\cdot\text{s}^{-1}$$

- Εφαρμόζοντας την κινητική σχέση για τον αρχικό ρυθμό μπορεί να προσδιορισθεί ο μέγιστος ρυθμός,

$$r_0 = \frac{r_{\max} c_S^0}{K_M + c_S^0}$$

δηλαδή,

$$r_{\max} = r_0 \left(\frac{K_M}{c_S^0} + 1 \right) = r_0 \left(\frac{1.5 \cdot 10^{-3}}{0.25} + 1 \right) \approx r_0 = 0.55 \mu\text{M}\cdot\text{s}^{-1}$$

Παρατηρούμε ότι ο αρχικός ρυθμός είναι περίπου ίσος με το μέγιστο ρυθμό.

- Εφόσον ο αρχικός ρυθμός είναι ίσος με τον μέγιστο ρυθμό, η αντίδραση βαίνει με ρυθμό $r_{\max}$ σε όλη τη διάρκεια των 2 min. Άλλα, όταν ο ρυθμός είναι $r_{\max}$, η κινητική είναι μηδενικής τάξης ως προς το υπόστρωμα. Άρα,

$$\frac{dc_p}{dt} = r_{\max} \Rightarrow c_p = r_{\max} t = 0.55 \times 2 \times 60 = 66 \mu\text{M}$$

4. Μία ενζυμική αντίδραση υπακούει στην κινητική Michaelis-Menten, $r = k_2 c_E^0 c_S s / (K_M + c_S)$, όπου $K_M = (k_{-1} + k_2) / k_1$. Οι κινητικές σταθερές k_i ακολουθούν την εξίσωση Arrhenius, $k_i = A_i e^{-E_{a,i}/RT}$.

- Να προσδιοριστεί η εξάρτηση του ρυθμού από τη θερμοκρασία για υψηλές συγκεντρώσεις του υποστρώματος και να διαπιστωθεί αν ακολουθεί σχέση αντίστοιχη της εξάρτησης Arrhenius. Να διαπιστωθεί ποιου σταδίου η ενέργεια ενεργοποίησης προσδιορίζεται από το διάγραμμα $\ln r$ ως προς $1/T$ και να γραφεί η αντίστοιχη αντίδραση.
- Να προσδιοριστούν οι συνθήκες που ισχύουν για τις σταθερές k_2 και k_{-1} υπό τις οποίες η εξάρτηση του ρυθμού από τη θερμοκρασία ακολουθεί σχέση αντίστοιχη με την εξάρτηση Arrhenius για χαμηλές συγκεντρώσεις υποστρώματος. Να διαπιστωθεί ποιου σταδίου η ενέργεια ενεργοποίησης προσδιορίζεται από το διάγραμμα $\ln r$ ως προς $1/T$, και να γραφεί η αντίστοιχη αντίδραση.
- Αν η σταθερά Michaelis ακολουθεί την θερμοκρασιακή σχέση $K_M = B e^{-H_m/RT}$, να προσδιοριστεί η σχέση των a_i και H_m υπό την οποία ο ρυθμός της αντίδρασης εμφανίζει μέγιστο συναρτήσει της θερμοκρασίας, για οποιαδήποτε συγκέντρωση υποστρώματος.

Λύση:

- Η κινητική σχέση είναι,

$$r = \frac{k_2 c_E^0 c_S}{K_M + c_S}$$

Όταν $c_S \gg K_M$ τότε,

$$r = k_2 c_E^0$$

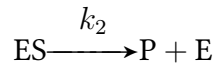
Εφόσον για την k_2 ισχύει η σχέση Arrhenius, η εξάρτηση του ρυθμού από τη θερμοκρασία θα είναι,

$$r = c_E^0 A_2 e^{-E_{a,2}/RT}$$

Σε λογαριθμική μορφή,

$$\ln r = \ln A_2 c_E^0 - \frac{E_{a,2}}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Συνεπώς, από το διάγραμμα του λογαρίθμου του ρυθμού ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας προκύπτει η ενέργεια ενεργοποίησης του 2ου σταδίου,



- Για χαμηλές συγκεντρώσεις υποστρώματος $c_S \ll K_M$, η κινητική σχέση γράφεται,

$$r = \frac{k_2 c_E^0 c_S}{K_M} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} c_E^0 c_S$$

Διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις. Αν $k_2 \gg k_{-1}$ τότε,

$$r = k_1 c_E^0 c_S$$

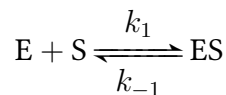
Εφόσον για την k_1 ισχύει η σχέση Arrhenius,

$$r = A_1 c_E^0 c_S e^{-E_{a,1}/RT}$$

ή, σε λογαριθμική μορφή,

$$\ln r = \ln A_1 c_E^0 c_S - \frac{E_{a,1}}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Συνεπώς, από το διάγραμμα του λογαρίθμου του ρυθμού ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας προκύπτει η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης από τα αριστερά προς τα δεξιά του πρώτου σταδίου,



Στην περίπτωση που $k_2 \ll k_{-1}$, η κινητική σχέση γράφεται,

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c_E^0 c_S$$

Εφόσον για όλες τις σταθερές ταχύτητας ισχύει η σχέση Arrhenius, ισχύει ότι,

$$r = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} c_E^0 c_S \frac{e^{-E_{a,1}/RT} e^{-E_{a,2}/RT}}{e^{-E_{a,-1}/RT}}$$

ή, ισοδύναμα,

$$r = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} c_E^0 c_S e^{-(E_{a,1} + E_{a,2} - E_{a,-1})/RT}$$

Σε λογαριθμική μορφή,

$$\ln r = \ln \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} c_E^0 c_S - \frac{E_{a,1} + E_{a,2} - E_{a,-1}}{RT}$$

Συνεπώς, η ενέργεια ενεργοποίησης που προδιορίζεται είναι η $E_{a,1} + E_{a,2} - E_{a,-1}$.

- Εφόσον και η K_M ακολουθεί μία σχέση τύπου Arrhenius, η κινητική σχέση γράφεται,

$$r = \frac{k_2 c_E^0 c_S}{K_M + c_S} = \frac{A_2 e^{-E_{a,2}/RT} c_E^0 c_S}{B e^{-H_M/RT} + c_S}$$

Παρατηρούμε ότι αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της τιμής του παρονομαστή (μείωση του ρυθμού), αλλά και σε αύξηση της τιμής του αριθμητή (αύξηση του ρυθμού).

Η παραπάνω σχέση μπορεί να γραφεί,

$$r = \frac{A_2 c_E^0 c_S}{B e^{-(H_M - E_{a,2})/RT} + c_S e^{E_{a,2}/RT}}$$

Συνεπώς, ο ρυθμός θα παρουσιάζει μέγιστο αν ο παρονομαστής παρουσιάζει ελάχιστο. Ο παρονομαστής θα παρουσιάσει ελάχιστο όταν η παράγωγος του ως προς την θερμοκρασία γίνει μηδέν, δηλαδή,

$$\frac{e^{E_{a,2}/RT}}{RT^2} \left(B(H_M - E_{a,2}) e^{-H_M/RT} - c_S E_{a,2} \right) = 0$$

Η σχέση αυτή μηδενίζεται όταν,

$$T = \frac{H_M/R}{\ln \frac{B(H_M - E_{a,2})}{E_{a,2} c_S}}$$

Συνεπώς, για να παρατηρηθεί μέγιστο θα πρέπει $H_M > E_{a,2}$.

5. Έστω η ενζυμική αντίδραση $E + S \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} ES, ES \xrightarrow{k_2} EI, EI \xrightarrow{k_3} E + P$. Να δειχθεί ότι ο μηχανισμός αυτός ακολουθεί κινητική τύπου Michaelis-Menten και οι συνθήκες υπό τις οποίες οι παρατηρούμενες κινητικές σταθερές ταυτίζονται με αυτές της “γνήσιας” Michaelis-Menten.

Λύση: Σύμφωνα με το μηχανισμό,

$$\begin{aligned}r_1 &= k_1 c_E c_S - k_{-1} c_{ES} \\r_2 &= k_2 c_{ES} \\r_3 &= k_3 c_{EI}\end{aligned}$$

Για το ένζυμο θα ισχύει,

$$c_E^0 = c_E(t) + c_{ES}(t) + c_{EI}(t)$$

Υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης $r_1 = r_2$,

$$k_1 c_E c_S - k_{-1} c_{ES} - k_2 c_{ES} = 0 \Rightarrow k_1 (c_E^0 - c_{ES} - c_{EI}) c_S - k_{-1} c_{ES} - k_2 c_{ES} = 0$$

Αλλά, υπό μόνιμη κατάσταση, $r_2 = r_3$, άρα,

$$c_{EI} = \frac{k_2}{k_3} c_{ES}$$

οπότε, αντικαθιστώντας και λύνοντας ως προς c_{ES} έχουμε,

$$c_{ES} = \frac{k_1 c_E^0 c_S}{k_1 c_S + \frac{k_1 k_2}{k_3} c_S + k_{-1} + k_2}$$

Για το συνολικό ρυθμό, $r = r_2$, άρα,

$$r = \frac{k_1 k_2 c_E^0 c_S}{k_1 c_S + \frac{k_1 k_2}{k_3} c_S + k_{-1} + k_2}$$

Διαιρούμε αριθμητή και παρονομαστή με k_1 ,

$$r = \frac{k_2 c_E^0 c_S}{\frac{k_3 + k_2}{k_3} c_S + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}} = \frac{k_2 c_E^0 c_S}{\frac{k_3 + k_2}{k_3} c_S + K_M}$$

Διαιρούμε αριθμητική και παρονομαστή με $(k_3 + k_2)/k_3$,

$$r = \frac{\frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3} c_E^0 c_S}{c_S + \frac{k_3}{k_2 + k_3} K_M}$$

Αν θέσουμε,

$$\begin{aligned}k'_2 &= \frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3} \\K'_M &= \frac{k_3}{k_2 + k_3} K_M\end{aligned}$$

η παραπάνω σχέση είναι τύπου Michaelis-Menten,

$$r = \frac{k'_2 c_E^0 c_S}{K'_M + c_S}$$

Η σχέση καθίσταται μία “γνήσια” Michaelis-Menten αν το 3ο στάδιο είναι πολύ ταχύτερο από το δεύτερο, $k_3 \gg k_2$. Στην περίπτωση αυτή,

$$\begin{aligned} k'_2 &= k_2 \\ K'_M &= K_M \end{aligned}$$

6. Μία ενζυμική αντίδραση υπακούει στην κινητική Michaelis-Menten, $r = k_2 c_E^0 c_S / (K_M + c_S)$. Μεταβολή της θερμοκρασίας από τους 20 στους 25 °C αυξάνει το ρυθμό της αντίδρασης 10 φορές, για υψηλές συγκεντρώσεις υποστρώματος. Να υπολογισθεί η ενέργεια ενεργοποίησης και να διαπιστωθεί σε ποιο στάδιο αντιστοιχεί η ενέργεια αυτή. Να γραφεί το στάδιο αυτό.

Λύση:

Για υψηλή συγκέντρωση υποστρώματος, ο ρυθμός γράφεται,

$$r = k_2 c_E^0$$

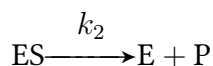
Οι σχέσεις Arrhenius είναι,

$$\begin{aligned} r_1 &= A e^{-\frac{E_a}{RT_1}} c_E^0 \\ r_2 &= A e^{-\frac{E_a}{RT_2}} c_E^0 \end{aligned}$$

Διαιρώντας κατά μέλη και λογαριθμώντας,

$$\ln \frac{r_2}{r_1} = E_a \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1 R} \right) \Rightarrow E_a = \frac{T_1 T_2 R}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{293 \times 273 \times 8.314}{293 - 273} \ln 10 = 334.3 \text{ kJ}$$

Η ενέργεια ενεργοποίησης αντιστοιχεί σε αυτή του σταδίου,



7. Μία ενζυμική αντίδραση ακολουθεί το μηχανισμό Michaelis-Menten υπό συνθήκες μόνιμης (στατικής) κατάστασης. Η αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος είναι $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.

(α') Να γραφεί η ολοκληρωτική σχέση (εξάρτηση από το χρόνο) για το υπόστρωμα S.

- (β') Να προταθεί μία γραμμική σχέση για τον προσδιορισμό του $r_{\max}$ και K_M , βασισμένη στην ολοκληρωτική σχέση.
- (γ') Να προσδιορισθεί ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης στους 298 K αν η συγκέντρωση του υποστρώματος μετά από χρόνο 10 min είναι 1×10^{-3} mol/L και η K_M σε αυτή τη θερμοκρασία είναι 3×10^{-4} M.
- (δ') Να βρεθεί η ενέργεια ενεργοποίησης για μεγάλη συγκέντρωση υποστρώματος αν η ο μέγιστος ρυθμός στους 330 K είναι 8×10^{-4} mol/L s.

Λύση:

Υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης,

$$-\frac{dc_S}{dt} = r = \frac{r_{\max}c_S}{K_M + c_S}$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω σχέση προκύπτει,

$$K_M \ln \frac{c_S^0}{c_S} + c_S^0 - c_S = r_{\max} t$$

Η παραπάνω σχέση μπορεί να γραφεί ως εξής (δεν είναι η μοναδική αποδεκτή μορφή, υπάρχουν τουλάχιστον άλλες δύο!!),

$$\frac{c_S^0 - c_S}{t} = r_{\max} - K_M \frac{\ln \frac{c_S^0}{c_S}}{t}$$

Συνεπώς, από την κλίση του διαγράμματος του παράγοντα $\frac{c_S^0 - c_S}{t}$ ως προς τον παράγοντα $\frac{\ln \frac{c_S^0}{c_S}}{t}$ προκύπτει η K_M και από την αποτέμνουσα ο $r_{\max}$.

Από την τελευταία σχέση υπολογίζεται ο μέγιστος ρυθμός στους 298 K,

$$r_{\max} = \frac{c_S^0 - c_S}{t} + K_M \frac{\ln \frac{c_S^0}{c_S}}{t} = \frac{10^{-2} - 10^{-3}}{10 \times 60} + 3 \times 10^{-4} \frac{\ln \frac{10^{-2}}{10^{-3}}}{10 \times 60} = 1.61 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Για μεγάλη συγκέντρωση υποστρώματος,

$$r = \frac{r_{\max}c_S}{K_M + c_S} \approx r_{\max}c_S = k_2c_E^0c_S$$

δηλαδή είναι αυτή που αντιστοιχεί στο 2ο στάδιο του μηχανισμού.

Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι,

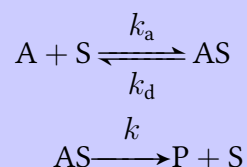
$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{2,2}}{k_{2,1}} = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{2,2}c_E^0}{k_{2,1}c_E^0} = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{r_{\max,2}}{r_{\max,1}}$$

Άρα,

$$E_a = 8.314 \times \frac{330 \times 298}{330 - 298} \ln \frac{8 \times 10^{-4}}{1.61 \times 10^{-5}} = 99.8 \text{ kJ/mol}$$

Κινητική ετερογενών αντιδράσεων

1. Έστω η μονομοριακή ετερογενής αντίδραση,



Να προσδιορισθούν οι συνθήκες όπου η παρατηρούμενη ενέργεια ενεργοποίησης ταυτίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης του δεύτερου σταδίου (του σταδίου της αντίδρασης).

Λύση:

Ο ρυθμός της αντίδρασης υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης είναι,

$$r = \frac{kKc_A}{1 + Kc_A}$$

Η ενέργεια ενεργοποίησης του δεύτερου σταδίου, E_2 θα υπακούει την εξίσωση Arrhenius,

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_2}{RT^2}$$

ενώ η θερμοκρασιακή εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας της προσρόφησης K θα υπακούει την εξίσωση van't Hoff,

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2}$$

όπου ΔU^0 η μεταβολή της πρότυπης εσωτερικής ενέργειας της προσρόφησης και η K είναι εκφραζόμενη ως προς τις συγκεντρώσεις.

Για χαμηλή συγκέντρωση του αντιδρώντος A, δηλαδή όταν $Kc_A \ll 1$ ο ρυθμός της αντίδρασης είναι,

$$r = kKc_A$$

δηλαδή η παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης είναι kK και η εξάρτηση της από τη θερμοκρασία,

$$\frac{d \ln kK}{dT} = \frac{d \ln k}{dT} + \frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_2 + \Delta U^0}{RT^2}$$

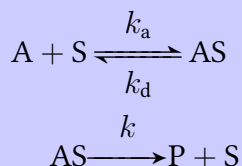
Άρα, για χαμηλή συγκέντρωση του A, η παρατηρούμενη ενέργεια ενεργοποίησης είναι $E_a = E_2 + \Delta U^0$.

Για υψηλή συγκέντρωση του αντιδρώντος A, δηλαδή όταν $Kc_A \gg 1$ ο ρυθμός της αντίδρασης είναι,

$$r = k$$

δηλαδή η παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης είναι k . Άρα, για υψηλή συγκέντρωση του A, η παρατηρούμενη ενέργεια ενεργοποίησης είναι $E_a = E_2$.

2. Έστω η μονομοριακή ετερογενής αντίδραση,



Να προσδιορισθεί το κλάσμα κάλυψης και ο ρυθμός παραγωγής του προϊόντος (σε $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), αν ο όγκος του αντιδραστήρα είναι $V = 1 \text{ L}$, το εμβαδόν της επιφάνειας του στερεού είναι $A = 10 \text{ cm}^2$ και η συγκέντρωση του αντιδρώντος $c_A = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Δίνονται $K = 40$ και $k = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Λύση:

Ο ρυθμός του πρώτου σταδίου είναι,

$$r_1 = k_a c_A (1 - \theta) - k_d \theta$$

και το δεύτερου σταδίου,

$$r_2 = k\theta$$

Υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης και $k_d \gg k$, το κλάσμα κάλυψης είναι,

$$\theta = \frac{Kc_A}{1 + Kc_A} = \frac{40 \times 0.5 \cdot 10^{-3}}{1 + 40 \times 0.5 \cdot 10^{-3}} = 0.019$$

Ο ρυθμός παραγωγής του προϊόντος θα είναι,

$$\frac{dc_P}{dt} = \frac{A}{V} k \theta = \frac{10}{1000} \times 10^{-2} \times 0.019 = 1.9 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Συνεπώς, ο ρυθμός παραγωγής του προϊόντος είναι $1.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

3. Έστω μία ετερογενής αντίδραση που ακολουθεί τον μηχανισμό Langmuir - Hinshelwood, όπου η συγκέντρωση του αντιδρώντος A διατηρείται σταθερή. Να βρεθεί η συγκέντρωση του B όπου ο ρυθμός γίνεται μέγιστος, και να βρεθεί η έκφραση του ρυθμού για αυτή τη συγκέντρωση.

Λύση:

Ο ρυθμός της αντίδρασης θα είναι,

$$r = \frac{kK_A K_B c_A c_B}{(1 + K_A c_A + K_B c_B)^2}$$

Η συγκέντρωση του B για την οποία ο ρυθμός γίνεται μέγιστος θα βρεθεί παραγωγίζοντας την εξίσωση του ρυθμού ως προς τη συγκέντρωση του B και θέτοντας την παράγωγο ίση με το μηδέν, δηλαδή,

$$\frac{dr}{dc_B} = 0 \Rightarrow -\frac{c_A k K_A K_B (K_B c_B - K_A c_A - 1)}{(K_B c_B + K_A c_A + 1)^3} = 0$$

Συνεπώς η συγκέντρωση του B για την οποία παρατηρείται ο μέγιστος ρυθμός είναι,

$$c_B = \frac{1 + K_A c_A}{K_B}$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση του ρυθμού προκύπτει ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης,

$$r_{\max} = \frac{k K_A c_A}{4(1 + K_A c_A)}$$

4. Έστω μία μονομοριακή ετερογενής αντίδραση που ακολουθεί κινητική 1ης τάξης και υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης έχει ρυθμό μετατροπής του αερίου αντιδρώντος $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Η παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας είναι $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

- Πόση θα είναι η παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας και ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος αν:
 - Αυξηθεί η επιφάνεια του στερεού 10 φορές.
 - Αυξηθεί η ποσότητα του αερίου αντιδρώντος υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία.
- Αν οι τιμές των r και k_{obs} παρατηρούνται σε σφαιρικό αντιδραστήρα ακτίνας 10 cm, όπου το στερεό βρίσκεται στα τοιχώματα του αντιδραστήρα τότε,
 - Ποιος ο ρυθμός και η σταθερά ταχύτητας αν η ακτίνα του αντιδραστήρα γίνει 100 cm, στην ίδια πίεση και θερμοκρασία.
 - Ποια είναι η έκφραση της σταθεράς του ρυθμού που είναι ανεξάρτητη του όγκου του αντιδραστήρα και της επιφάνειας.

Λύση:

Ο ρυθμός του σταδίου της προσρόφησης είναι,

$$r_1 = k_a c_A (1 - \theta) - k_d \theta$$

Εφόσον ο ρυθμός μετράται σε $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, οι μονάδες της k_a είναι $\text{dm} \cdot \text{s}^{-1}$ και της k_d είναι $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Ο ρυθμός του σταδίου της αντίδρασης είναι,

$$r_2 = k \theta$$

Εφόσον ο ρυθμός μετράται σε $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, οι μονάδες της k είναι $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης και εφόσον το στάδιο της προσρόφησης είναι σε ισορροπία, ο ρυθμός της αντίδρασης εκφρασμένος σε $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ είναι,

$$r = k \frac{K c_A}{1 + K c_A}$$

όπου $K = k_a/k_d$. Η αντίδραση ακολουθεί κινητική 1ης τάξης, άρα $K c_A \ll 1$, οπότε ο ρυθμός της αντίδρασης είναι,

$$r = k K c_A$$

όπου η πειραματικά παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας kK έχει μονάδες $\text{dm} \cdot \text{s}^{-1}$ και ο ρυθμός παραμένει εκφρασμένος σε $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Ο ρυθμός μετατροπής του αερίου αντιδρώντος εκφρασμένος σε $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ είναι,

$$r_A = \frac{A}{V} r = k K \frac{A}{V} c_A = k \frac{k_A}{k_d} \frac{A}{V} c_A$$

Συνεπώς, η παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης είναι $k_{\text{obs}} = kK A/V$, εφόσον ο ρυθμός εκφράζεται σε $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, και έχει μονάδες s^{-1} .

- Αν δεκαπλασιασθεί η επιφάνεια του στερεού $A' = 10A$ τότε η παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας είναι,

$$k'_{\text{obs}} = kK \frac{A'}{V} = 10kK \frac{A}{V} = 10 \times k_{\text{obs}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Ο ρυθμός της αντίδρασης θα γίνει κι αυτός δεκαπλάσιος,

$$r' = kK \frac{A'}{V} c_A = 10kK \frac{A}{V} c_A = 10 \times r = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

- Αν δεκαπλασιαστεί η ποσότητα του A υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία, ο όγκος του αερίου θα πρέπει να δεκαπλασιασθεί. Συνεπώς, για την παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας έχουμε,

$$k'_{\text{obs}} = kK \frac{A}{V'} = kK \frac{A}{10V} = k_{\text{obs}}/10 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Εφόσον η πίεση και η θερμοκρασία είναι σταθερές, η συγκέντρωση του Α παραμένει σταθερή ($p_A/RT = c_A$), συνεπώς για το ρυθμό της αντίδρασης θα ισχύει,

$$r' = kK \frac{A}{V'} c_A = kK \frac{A}{10V} c_A = r/10 = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

- Η επιφάνεια του 1ου αντιδραστήρα είναι $A = 4\pi r^2$ και του 2ου είναι $A' = 4\pi r'^2$. Αντίστοιχα για τον όγκο, $V = 4\pi r^3/3$ και $V' = 4\pi r'^3/3$. Συνεπώς, για τον 1ο αντιδραστήρα ο λόγος $A/V = 3/r$ και για τον 2ο $A'/V' = 3/r'$. Άρα,

$$k'_{\text{obs}}/k_{\text{obs}} = r/r' = 0.1$$

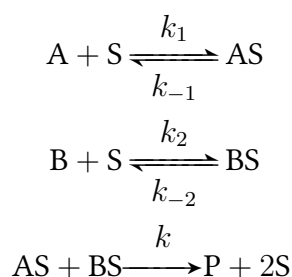
δηλαδή, η σταθερά ταχύτητας του 2ου αντιδραστήρα είναι $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Για τον ίδιο λόγο, ο ρυθμός θα γίνει $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

- Η έκφραση της σταθεράς της ταχύτητας που είναι ανεξάρτητη των γεωμετρικών χαρακτηριστικών είναι, προφανώς η kK με μονάδες $\text{dm} \cdot \text{s}^{-1}$. Για δεδομένη k_{obs} , η σταθερά ταχύτητας που είναι ανεξάρτητη της γεωμετρίας είναι η $k_{\text{obs}}V/A$.

5. Έστω μία διμοριακή ετερογενής αντίδραση που ακολουθεί τον μηχανισμό Langmuir - Hinshelwood, όπου η συγκέντρωση του αντιδρώντος Α διατηρείται σταθερή, $c_A = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. (α) Να γραφεί ο μηχανισμός της αντίδρασης. (β) Να βρεθούν οι εκφράσεις των κλασμάτων κάλυψης θ_A και θ_B , όταν τα στάδια της προσρόφησης βρίσκονται σε οιονεί-ισορροπία. (γ) Να βρεθεί η έκφραση του ρυθμού της αντίδρασης υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης και η τιμή του για $c_A/c_B = 0.05$. (δ) Να βρεθεί η συγκέντρωση του Β όπου ο ρυθμός γίνεται μέγιστος, η έκφραση του ρυθμού για αυτή τη συγκέντρωση και η τιμή του. Δίνονται: $K_A = 10$, $K_B = 40$, $k = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ L}$.

Λύση:

- Ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι,



- Υπό συνθήκες οιονεί-ισορροπίας $r_1 = 0$, συνεπώς,

$$\theta_A = \frac{K_A c_A}{1 + K_A c_A + K_B c_B}$$

και $r_2 = 0$, συνεπώς,

$$\theta_B = \frac{K_B c_A}{1 + K_B c_B + K_A c_A}$$

- Υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης $r = k\theta_A\theta_B$, άρα, ο ρυθμός της αντίδρασης θα είναι,

$$r = \frac{kK_A K_B c_A c_B}{(1 + K_A c_A + K_B c_B)^2}$$

Όταν $c_A \ll c_B$ η παραπάνω σχέση γίνεται,

$$r = \frac{kK_A K_B c_A c_B}{(1 + K_B c_B)^2} \approx \frac{kK_A c_A}{K_B c_B} = \frac{0.01 \times 10}{40} \times 0.05 = 1.25 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-2} \text{s}^{-1}$$

- Η συγκέντρωση του B για την οποία ο ρυθμός γίνεται μέγιστος θα βρεθεί παραγωγίζοντας την εξίσωση του ρυθμού ως προς τη συγκέντρωση του B και θέτοντας την παράγωγο ίση με το μηδέν, δηλαδή,

$$\frac{dr}{dc_A} = 0 \Rightarrow -\frac{c_A k K_A K_B (K_B c_B - K_A c_A - 1)}{(K_B c_B + K_A c_A + 1)^3} = 0$$

Συνεπώς η συγκέντρωση του B για την οποία παρατηρείται ο μέγιστος ρυθμός είναι,

$$c_B = \frac{1 + K_A c_A}{K_B} = \frac{1 + 10 \times 0.1}{40} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

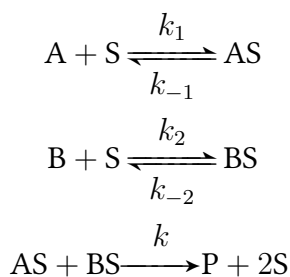
Αντικαθιστώντας στην εξίσωση του ρυθμού προκύπτει ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης,

$$r_{\max} = \frac{kK_A c_A}{4(1 + K_A c_A)} = \frac{0.01 \times 10 \times 0.1}{4 \times (1 + 10 \times 0.1)} = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-2} \text{s}^{-1}$$

6. Μία ετερογενής διμοριακή αντίδραση $A + B \xrightarrow{S} P$ εμφανίζει μέγιστο ρυθμό για ορισμένη τιμή της συγκέντρωσης του B και σταθερή συγκέντρωση του A. Να διαπιστωθεί αν η ετερογενής αντίδραση ακολουθεί το μηχανισμό Langmuir-Hinshelwood ή τον μηχανισμό Langmuir-Rideal.

Λύση:

Έστω ότι η αντίδραση ακολουθεί το μηχανισμό Langmuir-Hinshelwood,



Τα δύο πρώτα στάδια είναι σε ισορροπία,

$$r_1 = k_1(1 - \theta_A - \theta_B)c_A - k_{-1}\theta_A = 0$$

$$r_2 = k_2(1 - \theta_A - \theta_B)c_B - k_{-2}\theta_B = 0$$

ή, αλλιώς,

$$\theta_A = K_A(1 - \theta_A - \theta_B)c_A$$

$$\theta_B = K_B(1 - \theta_A - \theta_B)c_B$$

όπου $K_A = k_1/k_{-1}$ και $K_B = k_2/k_{-2}$. Διαιρώντας κατά μέλη,

$$\frac{\theta_A}{\theta_B} = \frac{K_A c_A}{K_B c_B}$$

Αντικαθιστώντας στις εκφράσεις των θ_A και θ_B έχουμε,

$$\theta_A = \frac{K_A c_A}{1 + K_A c_A + K_B c_B}$$

$$\theta_B = \frac{K_B c_B}{1 + K_A c_A + K_B c_B}$$

Ο ρυθμός της αντίδρασης είναι $r = k\theta_A\theta_B$, δηλαδή,

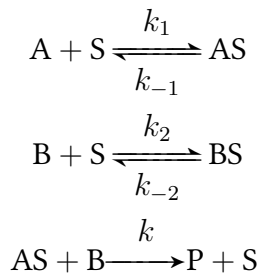
$$r = k \frac{K_A K_B c_A c_B}{(1 + K_A c_A + K_B c_B)^2}$$

Διαφορίζοντας ως προς τη συγκέντρωση του B, και θεωρώντας σταθερή τη συγκέντρωση του A,

$$\frac{dr}{dc_B} = k \frac{K_A K_B c_A (1 + K_A c_A - K_B c_B)}{(1 + K_A c_A + K_B c_B)^3}$$

Η συνάρτηση μηδενίζεται (δηλ. ο ρυθμός γίνεται μέγιστος) όταν $c_B = (1 + K_A c_A)/K_B$.

Στην περίπτωση του μηχανισμού Langmuir-Rideal,



Τα δύο πρώτα στάδια είναι σε ισορροπία και οι εκφράσεις των θ_A και θ_B είναι οι ίδιες με την προηγούμενη περίπτωση. Ο ρυθμός της αντίδρασης είναι,

$$r = k\theta_A c_B = k \frac{K_A c_A c_B}{1 + K_A c_A + K_B c_B}$$

Διαφορίζοντας ως προς τη συγκέντρωση του B, και θεωρώντας σταθερή τη συγκέντρωση του A,

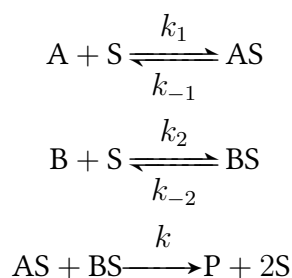
$$\frac{dr}{dc_B} = \frac{kK_Ac_A(K_Ac_A + 1)}{(1 + K_Ac_A + K_Bc_B)^2}$$

Παρατηρούμε ότι η συνάρτηση δεν μηδενίζεται, συνεπώς στην περίπτωση αυτή δεν παρατηρείται μέγιστο. Η αντίδραση ακολουθεί τον μηχανισμό Langmuir-Hinshelwood.

7. Μία ετερογενής διμοριακή αντίδραση $A + B \xrightarrow{S} P$ όπου οι συγκεντρώσεις των A και B είναι σχεδόν ίσες, ακολουθεί το μηχανισμό Langmuir-Hinshelwood. Το είδος A προσροφάται ασθενώς στο στερεό υπόστρωμα ($K_A \ll 1$) ενώ το B ισχυρά. Να διερευνηθεί αν το B δρα παρεμποδιστικά ή όχι σε δύο περιπτώσεις: όταν η συγκέντρωση του B είναι μικρή και όταν η συγκέντρωση του B είναι μεγάλη.

Λύση:

Έστω ότι η αντίδραση ακολουθεί το μηχανισμό Langmuir-Hinshelwood,



Τα δύο πρώτα στάδια είναι σε ισορροπία,

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1(1 - \theta_A - \theta_B)c_A - k_{-1}\theta_A = 0 \\ r_2 &= k_2(1 - \theta_A - \theta_B)c_B - k_{-2}\theta_B = 0 \end{aligned}$$

ή, αλλιώς,

$$\begin{aligned} \theta_A &= K_A(1 - \theta_A - \theta_B)c_A \\ \theta_B &= K_B(1 - \theta_A - \theta_B)c_B \end{aligned}$$

όπου $K_A = k_1/k_{-1}$ και $K_B = k_2/k_{-2}$. Διαιρώντας κατά μέλη,

$$\frac{\theta_A}{\theta_B} = \frac{K_Ac_A}{K_Bc_B}$$

Αντικαθιστώντας στις εκφράσεις των θ_A και θ_B έχουμε,

$$\begin{aligned} \theta_A &= \frac{K_Ac_A}{1 + K_Ac_A + K_Bc_B} \\ \theta_B &= \frac{K_Bc_B}{1 + K_Ac_A + K_Bc_B} \end{aligned}$$

Ο ρυθμός της αντίδρασης είναι $r = k\theta_A\theta_B$, δηλαδή,

$$r = k \frac{K_A K_B c_A c_B}{(1 + K_A c_A + K_B c_B)^2}$$

Αν το A προσροφάται ασθενώς, η σχέση του ρυθμού γράφεται,

$$r = k \frac{K_A K_B c_A c_B}{(1 + K_B c_B)^2}$$

Για μικρή συγκέντρωση του B, δηλ. $K_B c_B \ll 1$, ο ρυθμός είναι,

$$r = k K_A K_B c_A c_B$$

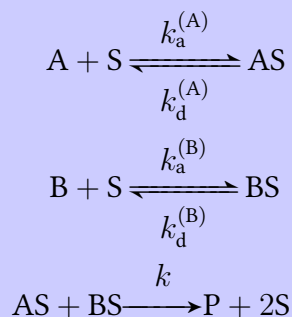
Παρατηρούμε ότι για μικρή συγκέντρωση του B, ο ρυθμός αυξάνει αυξανόμενης της συγκέντρωσης αυτής.

Αντίθετα, για μεγάλη συγκέντρωση του B, δηλ. $K_B c_B \gg 1$, ο ρυθμός είναι,

$$r = k \frac{K_A c_A}{K_B c_B}$$

δηλαδή, ο ρυθμός μειώνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση. Το B δρα παρεμποδιστικά.

8. Μία ετερογενής αντίδραση ακολουθεί τον μηχανισμό Langmuir - Hinshelwood,



Τα δύο πρώτα στάδια βρίσκονται σε οιονεί ισορροπία και ακολουθούν τις αντίστοιχες ισόθερμες Langmuir. (α) Να γραφούν οι σχέσεις που καθορίζουν το κλάσμα κάλυψης θ_A και θ_B αν $K_A = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$, $K_B = 1 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ και $c_A^0 = c_B^0 = 0.1 \text{ mol/dm}^3$. (β) Να γραφεί η σχέση που καθορίζει το ρυθμό της αντίδρασης υπό τις παραπάνω συνθήκες και να προσδιορισθεί η συνολική τάξη της αντίδρασης καθώς και η τάξη ως προς το A και B. Ποια είναι η τιμή της παρατηρούμενης σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης και οι μονάδες της αν $k = 2 \times 10^2 \text{ mol dm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. (γ) Να προσδιορισθούν οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων μετά από 600 s αντίδρασης αν ο όγκος του αντιδραστήρα είναι 1 dm^3 και η επιφάνεια του στερεού 10 dm^2 .

Λύση:

Οι ρυθμοί των σταδίων είναι,

$$\begin{aligned} r_1 &= k_a^{(A)} c_A (1 - \theta_A - \theta_B) - k_d^{(A)} \theta_A \\ r_2 &= k_a^{(B)} c_B (1 - \theta_A - \theta_B) - k_d^{(B)} \theta_B \\ r_3 &= k \theta_A \theta_B \end{aligned}$$

Εφόσον οι δύο πρώτες αντιδράσεις είναι σε οιονεί ισορροπία, $r_1 = 0$, $r_2 = 0$,

$$\begin{aligned} k_a^{(A)} c_A (1 - \theta_A - \theta_B) &= k_d^{(A)} \theta_A \Rightarrow K_A c_A (1 - \theta_A - \theta_B) = \theta_A \\ k_a^{(B)} c_B (1 - \theta_A - \theta_B) &= k_d^{(B)} \theta_B \Rightarrow K_B c_B (1 - \theta_A - \theta_B) = \theta_B \end{aligned}$$

δηλαδή,

$$\frac{\theta_A}{\theta_B} = \frac{K_A c_A}{K_B c_B}$$

όπου $K_A = k_a^{(A)} / k_d^{(A)}$ και $K_B = k_a^{(B)} / k_d^{(B)}$. Μετά από αντικατάσταση,

$$\begin{aligned} \theta_A &= \frac{K_A c_A}{1 + K_A c_A + K_B c_B} \\ \theta_B &= \frac{K_B c_B}{1 + K_A c_A + K_B c_B} \end{aligned}$$

Από τις τιμές των σταθερών ισορροπίας και των συγκεντρώσεων που δίνονται ισχύει $K_A c_A \ll 1$ και $K_B c_B \ll 1$, συνεπώς για τα κλάσματα κάλυψης έχουμε,

$$\begin{aligned} \theta_A &= K_A c_A \\ \theta_B &= K_B c_B \end{aligned}$$

Υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης $r = r_3$ συνεπώς,

$$r = k K_A K_B c_A c_B$$

Η παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας είναι $k_{\text{obs}} = k K_A K_B = 2 \times 10^{-5}$ με μονάδες $\text{dm}^4 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ και ο ρυθμός είναι εκφρασμένος σε $\text{mol dm}^3 \text{s}^{-1}$.

Για να προσδιορισθούν τα κλάσματα κάλυψης θα πρέπει να προσδιορισθούν οι συγκεντρώσεις των A και B μετά από 600 s. Το μείγμα είναι στοιχειομετρικό, οπότε,

$$\frac{dc_A}{dt} = -\frac{A}{V} r = -\frac{A}{V} k_{\text{obs}} c_A^2$$

Η συγκέντρωση θα προκύψει από ολοκλήρωση,

$$\int \frac{dc_A}{c_A^2} = -\frac{A}{V} k_{\text{obs}} \int dt$$

Η λύση είναι,

$$c_A(t) = \frac{c_A^0}{1 + A k_{\text{obs}} c_A^0 t / V}$$

Συνεπώς, μετά από 600 s αντίδρασης $c_A = c_B = 0.0892 \text{ mol dm}^{-3}$.

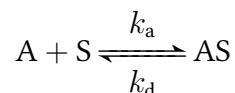
9. Σε έναν αντιδραστήρα όπου τα εσωτερικά τοιχώματα του είναι καλυμμένα από στερεό S, εισέρχεται ιδανικό αέριο A. Το αέριο προσροφάται στην επιφάνεια του στερεού, υπό θερμοκρασία 300 K. Μετά το πέρας της αντίδρασης (όταν η αντίδραση φτάσει στην ισορροπία), το κλάσμα κάλυψης είναι 0.8 και η πίεση του αερίου 2 atm.

- (α') Να υπολογισθεί σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης, $K = \frac{k_a}{k_d}$ [L mol⁻¹].
- (β') Να δειχθεί η σχέση της εξάρτησης της καλυπτικότητας από το χρόνο, υπό σταθερή πίεση του αερίου.
- (γ') Να προταθεί μία γραμμική σχέση για τον προσδιορισμό των σταθερών ταχύτητας, k_a και k_d , της αντίδρασης, βασισμένη στην ολοκληρωτική σχέση του προηγούμενου ερωτήματος.
- (δ') Να υπολογιστούν οι σταθερές ταχύτητας της αντίδρασης, k_a [Lmol⁻¹s⁻¹] και k_d [s⁻¹], αν το κλάσμα κάλυψης μετά από χρόνο 100 s είναι 0.5 και η πίεση παραμένη σταθερή ίση με 2 atm.
- (ε') Να υπολογισθεί η ενέργεια ενεργοποίησης της προσρόφησης (της αντίδρασης από τα αριστερά προς τα δεξιά), αν σε θερμοκρασία 310 K η τιμή της k_a είναι 1.2 Lmol⁻¹s⁻¹.

Δεδομένα: $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $1 \text{ atm} = 101325 \text{ pa}$, $1 \text{ mol/m}^3 = 0.001 \text{ mol/L}$.

Λύση:

Η αντίδραση προσρόφησης - εκρόφησης είναι η εξής:



Η κινητική σχέση για την καλυπτικότητα είναι,

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a c_A (1 - \theta) - k_d \theta$$

Μετά το πέρας της αντίδρασης $\frac{d\theta}{dt} = 0$, συνεπώς,

$$K = \frac{k_a}{k_d} = \frac{\theta_{eq}}{c_A (1 - \theta_{eq})}$$

Εφόσον η πίεση παραμένει σταθερή και το αέριο είναι ιδανικό,

$$c_A = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT} = \frac{2 \times 101325}{8.314 \times 300} = 81.8 \text{ mol/m}^3 = 0.0818 \text{ mol/L}$$

Συνεπώς η σταθερά ισορροπίας είναι,

$$K = \frac{0.8}{0.0818 \times (1 - 0.8)} = 48.9 \text{ [L mol}^{-1}\text{]}$$

Η εξάρτηση της καλυπτικότητας από το χρόνο προκύπτει από την ολοκλήρωση της κινητικής σχέσης. Θα αντιμετωπίσουμε την αντίδραση ως μία αμφίδρομη αντίδραση 1ης τάξης καθώς η συγκέντρωση του A είναι σταθερή. Χρησιμοποιώντας τη σχέση στην ισορροπία,

$$k_a c_A (1 - \theta_{eq}) = k_d \theta_{eq}$$

και αντικαθιστώντας στην κινητική σχέση προκύπτει,

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{k_a c_A}{\theta_{eq}} (\theta_{eq} - \theta)$$

Η λύση της εξίσωσης αυτής είναι,

$$\theta(t) = \theta_{eq} \left(1 - e^{-\frac{c_A k_a}{\theta_{eq}} t} \right)$$

Η τελευταία σχέση μπορεί να γραφεί,

$$\frac{\theta_{eq}}{c_A} \ln \left(\frac{\theta_{eq}}{\theta_{eq} - \theta} \right) = k_a t$$

Η σταθερά k_a προκύπτει από την κλίση του διαγράμματος του παράγοντα $\frac{\theta_{eq}}{c_A} \ln \left(\frac{\theta_{eq}}{\theta_{eq} - \theta} \right)$ ως προς τον χρόνο. Η k_d προκύπτει από τη σχέση $K = \frac{k_a}{k_d}$, εφόσον η k_a έχει προσδιορισθεί από το διάγραμμα.

Εφόσον, μετά από 100 s η καλυπτικότητα είναι 0.5, από την τελευταία σχέση,

$$k_a = \frac{\theta_{eq}}{c_A t} \ln \left(\frac{\theta_{eq}}{\theta_{eq} - \theta} \right) = \frac{0.8}{0.0818 \times 100} \ln \left(\frac{0.8}{0.8 - 0.5} \right) = 0.096 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

και για την k_d ,

$$k_d = \frac{k_a}{K} = \frac{0.096}{48.9} = 0.0019 \text{ s}^{-1}$$

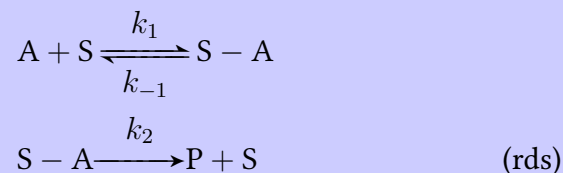
Η ενέργεια ενεργοποίησης της προσρόφησης είναι,

$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{a,2}}{k_{a,1}} = 8.314 \frac{310 \times 300}{310 - 300} \ln \frac{1.2}{0.096} = 195.3 \text{ kJ/mol}$$

10. Μία ετερογενής αντίδραση, $A \xrightarrow{k} P$, συμβαίνει σε ένα κυλινδρικό αντιδραστήρα σταθερής ακτίνας $r = 15 \text{ cm}$ και ρυθμιζόμενου ύψους h . Το στερεό S επί του οποίου γίνεται η αντίδραση βρίσκεται στα κοίλα τοιχώματα του αντιδραστήρα ενώ το A είναι ιδανικό αέριο.

(α') Να βρεθεί η τάξη της αντίδρασης και η τιμή της παρατηρούμενης ειδικής ταχύτητας της αντίδρασης αν ο αρχικός ρυθμός της αντίδρασης για $c_A = 0.1 \text{ M}$ είναι $2.52 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ και για $c_A = 0.01 \text{ M}$ είναι $2.20 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

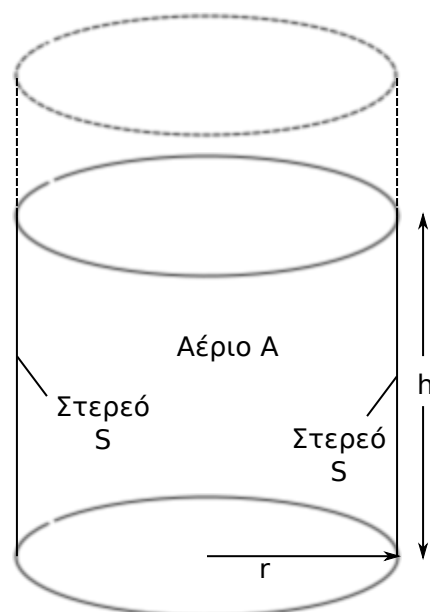
(β') Αν ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι:



να βρεθεί υπό ποιες συνθήκες ο μηχανισμός αυτός συμφωνεί με την τάξη που προσδιορίστηκε και η έκφραση της παρατηρούμενης ειδικής ταχύτητας.

(γ') Να βρεθεί ο αρχικός ρυθμός κατανάλωσης του A, εκφρασμένος σε $[\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}]$ όταν η αρχική συγκέντρωση του είναι $c_A = 0.1 \text{ M}$ και το ύψος του αντιδραστήρα είναι $h = 25 \text{ cm}$. Ποιος θα είναι ο ρυθμός κατανάλωσης σε $[\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}]$ αν τα γραμμομόρια του A δεκαπλασιαστούν, υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία;

(δ') Υπό ποιες συνθήκες η κινητική της αντίδρασης γίνεται μηδενικής τάξης, ποια είναι τότε η έκφραση της παρατηρούμενης ειδικής ταχύτητας; Να υπολογιστεί η ενέργεια ενεργοποίησης αν ο αρχικός ρυθμός της στους 230°C είναι δύο φορές μεγαλύτερος από αυτόν στο 220°C .



Λύση:

- (α') Προς το παρόν, δεν μας έχει προταθεί κάποιος μηχανισμός. Θα πρέπει να υποθέσουμε μία εμπειρική κινητική σχέση για την αντίδραση $A \xrightarrow{k} P$. Υποψήφια εμπειρική κινητική σχέση είναι αυτή της μορφής,

$$r = kc_A^\alpha$$

Αν λογαριθμίσουμε,

$$\ln r = \ln k + \alpha \ln c_A$$

Άρα, ο αρχικός ρυθμός θα δίνεται από τη σχέση,

$$\ln r_0 = \ln k + \alpha \ln c_A^0$$

Για διαφορετική αρχική συγκέντρωση, ο αρχικός ρυθμός θα είναι,

$$\ln r'_0 = \ln k + \alpha \ln c_A'^0$$

Αφαιρώντας κατά μέλη,

$$\ln \frac{r_0}{r'_0} = \alpha \ln \frac{c_A^0}{c_A'^0}$$

Άρα, η τάξη της αντίδρασης θα είναι,

$$\alpha = \frac{\ln(r_0/r'_0)}{\ln(c_A^0/c_A'^0)} = 1.06 \approx 1$$

Άρα, από τα δεδομένα που δίνονται, η αντίδραση είναι 1ης τάξης.

- (β') Ο μηχανισμός που προτείνεται είναι ένας απλός μηχανισμός προσρόφησης και εκφόρησης που ακολουθείται από μία μονομοριακή αντίδραση.

Εφόσον το 2ο στάδιο είναι αυτό που καθορίζει το ρυθμό, το 1ο είναι σε οιονεί ισορροπία. Άρα,

$$r_1 = k_1 c_A (1 - \theta) - k_{-1} \theta = 0$$

Συνεπώς, η καλυπτικότητα κάθε χρονική στιγμή θα δίνεται από τη σχέση,

$$\theta = \frac{K c_A}{K c_A + 1}$$

όπου $K = k_1/k_{-1}$, η σταθερά ισορροπίας. Ο ρυθμός της συνολικής αντίδρασης δίνεται από το 2ο στάδιο, συνεπώς,

$$r = r_2 = k_2 \theta = k_2 \frac{K c_A}{K c_A + 1}$$

Η αντίδραση λειτουργεί ως πρώτης τάξης όταν $K c_A \ll 1$, οπότε η κινητική σχέση γράφεται,

$$r = k_2 K c_A$$

και η παρατηρούμενη ειδική ταχύτητα είναι $k_{\text{obs}} = k_2 K$.

(γ') Ο ρυθμός της αντίδρασης μας δίνεται σε γραμμομόρια ανά μονάδα επιφάνειας ανά μονάδα χρόνου. Για να υπολογισθεί ο ρυθμός σε γραμμομόρια ανά μονάδα χρόνου, θα πρέπει απλά να πολλαπλασιασθεί ο ρυθμός που είναι εκφρασμένος σε γραμμομόρια ανά μονάδα επιφάνειας ανά μονάδα χρόνου, με την επιφάνεια του στερεού. Δεδομένου ότι αυτό βρίσκεται στα κοίλα τοιχώματα του αντιδραστήρα, το εμβαδόν της επιφάνειας είναι,

$$A = 2\pi rh = 2 \times 3.14 \times 15[\text{cm}] \times 25[\text{cm}] = 2355 \text{ cm}^2 = 23.55 \text{ dm}^2$$

Άρα, ο αρχικός ρυθμός σε γραμμομόρια ανά μονάδα χρόνου είναι,

$$r = 2.52 \times 10^{-4} [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] \times 23.55 [\text{dm}^2] = 5.93 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

Αν τα γραμμομόρια του Α δεκαπλασιαστούν, υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία, θα πρέπει να δεκαπλασιασθεί κι ο όγκος, δεδομένου ότι η συγκέντρωση θα πρέπει να παραμείνει σταθερή,

$$p = \frac{n}{V}RT$$

Ο όγκος του κυλίνδρου είναι,

$$V = \pi r^2 h$$

Δεδομένου ότι η ακτίνα είναι σταθερή και το ύψος μπορεί να ρυμισθεί, προκειμένου να αυξηθεί ο όγκος 10 φορές θα πρέπει να αυξηθεί το ύψος 10 φορές. Άρα, το νέο ύψος είναι $h = 250 \text{ cm}$. Η νέα επιφάνεια του στερεού είναι, $A = 235.5 \text{ dm}^2$. Οπότε, ο ρυθμός σε γραμμομόρια ανά μονάδα χρόνου είναι, $r = 5.93 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$.

(δ') Αν $K_{CA} \gg 1$ τότε η κινητική σχέση γίνεται,

$$r = k_2$$

δηλαδή, μηδενικής τάξης. Η παρατηρούμενη ειδική ταχύτητα είναι αυτή του 2ου σταδίου.

Εφόσον ισχύει η εξίσωση Arrhenius, η ρυθμός θα έχει την παρακάτω θερμοκρασιακή εξάρτηση,

$$\ln r = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

Ενώ σε διαφορετική θερμοκρασία,

$$\ln r' = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T'}$$

Αφαιρώντας κατά μέλη και λύνοντας ως προς την ενέργεια ενεργοποίησης,

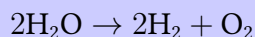
$$E_a = R \frac{\ln(r/r')}{\frac{T-T'}{TT'}}$$

Συνεπώς,

$$E_a = 8.314 [\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}] \frac{\ln(2)}{\frac{503[\text{K}] - 493[\text{K}]}{503[\text{K}] \times 493[\text{K}]}} = 142.91 \text{ kJmol}^{-1}$$

Κινητική ηλεκτροχημικών αντιδράσεων

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



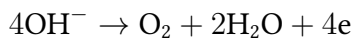
(α') Να γραφούν οι αντιδράσεις που γίνονται στην άνοδο και στην κάθοδο. Να ληφθεί υπόψη ότι σε διάλυμα 5 M KOH η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου είναι πολύ χαμηλή.

(β') Υπολογίστε το ελάχιστο φορτίο που απαιτείται για την παραγωγή 1 kg υδρογόνου.

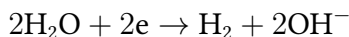
(Βοήθεια: Στην άνοδο τα υδροξύλια οξειδώνονται προς οξυγόνο και νερό. Στην κάθοδο το νερό ανάγεται προς υδρογόνο και υδροξύλια. Το φορτίο θα υπολογισθεί από τον νόμο του Faraday)

Λύση:

Η αντίδραση που συμβαίνει στην άνοδο είναι η οξείδωση των υδροξυλίων προς αέριο οξυγόνο,



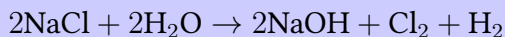
ενώ στην κάθοδο γίνεται η αναγωγή του νερού προς αέριο υδρογόνο και υδροξύλια,



Το φορτίο που απαιτείται για την παραγωγή 1000 g αερίου υδρογόνου δίνεται από το νόμο του Faraday,

$$Q = \frac{nFm_{\text{H}_2}}{\nu_{\text{H}_2}M_{\text{r}}(\text{H}_2)} = \frac{2 \times 96500 \times 1000}{1 \times 2} = 96500 \text{ kC}$$

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:

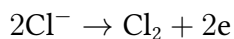


- (α') Προσδιορίστε τις αντιδράσεις που συμβαίνουν σε κάθε ηλεκτρόδιο.
(β') Προσδιορίστε ποιο ηλεκτρόδιο είναι η άνοδος και ποιο η κάθοδος, τη φορά των ιόντων και τη φορά του ηλεκτρικού ρεύματος.

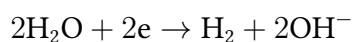
(Βοήθεια: Στην άνοδο τα ιόντα χλωρίου - που προκύπτουν από την πλήρη διάσταση του χλωριούχου νατρίου - οξειδώνονται προς χλώριο. Στην κάθοδο, το νερό ανάγεται προς υδρογόνο.)

Λύση:

Στην άνοδο τα ιόντα χλωρίου οξειδώνονται προς αέριο χλώριο,



Στην κάθοδο το νερό ανάγεται προς αέριο υδρογόνο,



Λόγω της παραγωγής υδροξυλίων στην κάθοδο, ως παραπροϊόν λαμβάνεται το καυστικό νάτριο (στο διάλυμα).

Η φορά των ανιόντων χλωρίου και των υδροξυλίων είναι από τον κύριο όγκο του διαλύματος προς την άνοδο, η φορά των κατιόντων νατρίου είναι προς την κάθοδο. Η φορά του ηλεκτρικού ρεύματος είναι αυτή του θετικού φορτίου, δηλαδή των κατιόντων νατρίου.

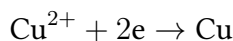
3. Μία μονάδα παραγωγής χαλκού από διάλυμα ιόντων χαλκού περιλαμβάνει σειρά 180 ηλεκτροχημικών κελιών που εργάζονται με ένταση ρεύματος 12.1 kA. Η παραγωγή ανέρχεται σε 20000 tn τον χρόνο.

- (α') Να γραφεί η αντίδραση παραγωγής χαλκού.
(β') Να υπολογιστεί η ωριαία παραγωγή κάθε κελιού και η απόδοση του ρεύματος. Δίνεται $A_r(\text{Cu}) = 63.54$.

(Βοήθεια: Η παραγωγή κάθε κελιού και η απόδοση υπολογίζεται από το νόμο του Faraday.)

Λύση:

Η αντίδραση παραγωγής χαλκού είναι η αναγωγή ιόντων δισθενούς χαλκού προς στοιχειακό χαλκό,



Η θεωρητική ωριαία παραγωγή χαλκού μπορεί να βρεθεί από το νόμο του Faraday λαμβάνοντας υπόψη ότι το ίδιο ρεύμα περνά από όλα τα κελιά, εφόσον αυτά είναι σε σειρά,

$$m_{\text{Cu}} = 180 \times \frac{\nu_{\text{Cu}} I t A_r(\text{Cu})}{nF} = \frac{180 \times 1 \times 12100 \times 3600 \times 63.54}{2 \times 96500} = 2581.37 \text{ kg}$$

Η πραγματική ωριαία παραγωγή χαλκού είναι,

$$m_{\text{Cu,real}} = \frac{20000 \times 1000}{365 \times 24} = 2283.1 \text{ kg}$$

Συνεπώς, η απόδοση είναι,

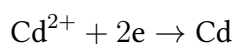
$$\varepsilon_c = \frac{m_{\text{Cu,real}}}{m_{\text{Cu}}} = 2283.1/2581.37 \approx 0.884$$

4. Για την ηλεκτρολυτική παραγωγή καδμίου ηλεκτρολύεται διάλυμα κατάλληλης συγκέντρωσης 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 $A_r(\text{Cd}) = 112.4$.

(Βοήθεια: Το ρεύμα για την παραγωγή 200 tn καδμίου υπολογίζεται από το νόμο του Faraday. Το ρεύμα που πέρασε από το κελί υπολογίζεται διαιρώντας το ρεύμα με την απόδοση. Η ενέργεια υπολογίζεται από τη σχέση $W = I \cdot E \cdot 1(\text{h})$.)

Λύση:

Η αντίδραση αναγωγής στην κάθοδο είναι,



Το φορτίο που πέρασε από τον αντιδραστήρα ώστε να παραχούν 200 τόνοι καδμίου είναι,

$$q = \frac{m_{\text{Cd}} n F}{\varepsilon_c \nu_{\text{Cd}} A_r(\text{Cd})} = \frac{200 \times 10^6 \times 2 \times 96500}{0.85 \times 1 \times 112.4} = 4.04 \times 10^{11} \text{ C}$$

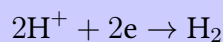
Το ρεύμα που αντιστοιχεί στο φορτίο αυτό ανά ώρα είναι,

$$I = \frac{q}{t} = \frac{4.04 \times 10^{11}}{3600} = 1.12 \times 10^8 \text{ A}$$

και η ενέργεια σε κιλοβατώρες,

$$W = IE = 1.12 \times 10^8 \times 2.8 = 3.14 \times 10^5 \text{ kWh}$$

5. Σε ένα αδρανές ηλεκτρόδιο που είναι εμβαπτισμένο σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα με pH 5 λαμβάνει χώρα έκλυση υδρογόνου,



Η μέτρηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου γίνεται με ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς κορεσμένου καλομέλανα (SCE) στους 25°C και προέκυψαν τα εξής:

$E(\text{V})$	-0.91	-0.79	-0.71	-0.66
$i(\text{mA}/\text{cm}^2)$	-10	-0.09	-0.0035	-0.0005

(α') Υπολογίστε την καθοδική υπέρταση η_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 $i = i_0 \left[e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta} - e^{\frac{-\alpha nF}{RT}\eta} \right]$

(Βοήθεια: Από το pH υπολογίζουμε τη συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου. Από την εξίσωση Nernst το δυναμικό ισορροπίας ως προς πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Από την τιμή αυτή, αφαιρώντας το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς, βρίσκουμε το δυναμικό ισορροπίας ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Υπολογίζουμε την υπέρταση ως τη διαφορά των δυναμικών του πίνακα μείον το δυναμικό ισορροπίας. Η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής υπολογίζεται γραφικά - σε ημιλογαριθμικό διάγραμμα - ως την πυκνότητα ρεύματος για υπέρταση ίση με το μηδέν.)

Λύση:

Η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου για pH 5 είναι,

$$c_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5} \text{ M}$$

Το δυναμικό ισορροπίας της αντίδρασης ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (SHE) είναι,

$$E_{\text{eq(SHE)}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} = 0 + \frac{8.314 \times 298}{2 \times 96500} \ln \frac{(10^{-5})^2}{1} = -0.295 \text{ V}$$

Το δυναμικό ισορροπίας ως προς καλομέλανα (SCE) είναι,

$$E_{\text{eq(SCE)}} = E_{\text{eq(SHE)}} - E_{\text{SCE}} = -0.295 - 0.244 = -0.539 \text{ V}$$

Η υπέρταση ορίζεται ως η διαφορά του δυναμικού του ηλεκτροδίου ως προς το δυναμικό ισορροπίας, $\eta_c = E - E_{\text{eq(SCE)}}$. Συνεπώς, οι υπερτάσεις είναι,

$\eta_c(\text{V})$	-0.37	-0.25	-0.17	-0.12
$i(\text{mA}/\text{cm}^2)$	-10	-0.09	-0.0035	-0.0005

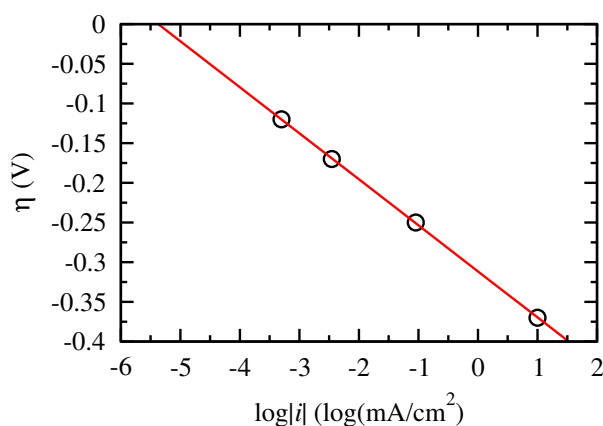
Η καθοδική εξίσωση Tafel είναι,

$$\eta_c = \beta_c \log i_0 - \beta_c \log |i|$$

Άρα, για να βρούμε γραφικά την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής i_0 θα πρέπει να καταστρώσουμε του διάγραμμα υπέρτασης ως προς τον λογάριθμο της απόλυτης τιμής του ρεύματος,

$\eta_c(\text{V})$	-0.37	-0.25	-0.17	-0.12
$\log i (\text{mA}/\text{cm}^2)$	1	-1.05	-2.45	-3.3

οπότε προκύπτει,



Από την τιμή όπου η ευθεία τέμνει τον άξονα x βρίσκουμε τον λογάριθμο της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής $\log i_0 \approx -5.4$ συνεπώς το ρεύμα ανταλλαγής είναι $i_0 \approx 4 \times 10^{-6} \text{ mA}/\text{cm}^2$.

6. Κατά την μελέτη της αντίδρασης $\text{Ox} + e \rightleftharpoons \text{Red}$ έγινε επιβολή ανοδικών υπερτάσεων η και καταγράφηκαν οι παρακάτω τιμές πυκνότητας ρεύματος,

$\eta (\text{V})$	$i (\text{mA}/\text{cm}^2)$
0.01	4.3×10^{-5}
0.03	1.27×10^{-4}
0.05	2.35×10^{-4}
0.07	3.81×10^{-4}
0.09	5.88×10^{-4}
0.11	8.91×10^{-4}
0.13	1.34×10^{-3}
0.15	2.00×10^{-3}
0.17	2.99×10^{-3}
0.19	4.47×10^{-3}
0.21	6.67×10^{-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: $F = 96500 \text{ C/mol}$, $R = 8.314 \text{ J/K}$, $T = 293 \text{ K}$.

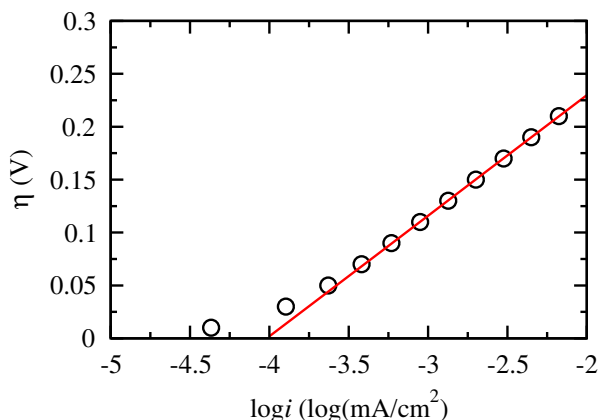
(Βοήθεια: Κατασκευάζουμε ημιλογαριθμικό διάγραμμα η ως προς $\ln i$. Εντοπίζουμε τη γραμμική περιοχή για πολύ θετικές υπερτάσεις - στην περιοχή αυτή ισχύει η εξίσωση Tafel. Από την κλίση βρίσκουμε τον παράγοντα συμμετρίας. Από την προέκταση της ευθείας στην τιμή μηδενικής υπέρτασης βρίσκουμε την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής.)

Λύση:

Θα πρέπει να κατασκευασθεί διάγραμμα υπέρτασης ως προς τον λογάριθμο του ρεύματος. Οι τιμές είναι,

$\eta \text{ (V)}$	$\log i$
0.01	-4.36
0.03	-3.89
0.05	-3.62
0.07	-3.41
0.09	-3.23
0.11	-3.05
0.13	-2.87
0.15	-2.69
0.17	-2.52
0.19	-2.34
0.21	-2.17

Το αντίστοιχο διάγραμμα είναι,



Παρατηρούμε ότι για υψηλές υπερτάσεις, η εξάρτηση είναι γραμμική, οπότε για τις τιμές αυτές ισχύει η ανοδική εξίσωση Tafel,

$$\eta_a = -\beta_a \log i_0 + \beta_a \log i$$

Από την τιμή όπου η ευθεία τέμνει τον άξονα x βρίσκουμε τον λογάριθμο της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής $\log i_0 \approx -4$ συνεπώς το ρεύμα ανταλλαγής είναι $i_0 \approx 1 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$. Από την κλίση βρίσκουμε τον ανοδικό συντελεστή Tafel, $\beta_a = 0.12 \text{ V}$. Αλλά από τον ορισμό του ανοδικού συντελεστή Tafel,

$$\alpha = \frac{2.303RT}{n\beta_a F} = \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{1 \times 0.12 \times 96500} = 0.49$$

δεδομένου ότι η αντίδραση είναι ενός ηλεκτρονίου $n = 1$.

7. Κατά τη μελέτη της αντίδρασης $A + 3e \rightleftharpoons X$ βρέθηκε η παρακάτω εξάρτηση πυκνότητας ρεύματος - υπέρτασης:

$\eta \text{ (V)}$	$i \text{ (mA/cm}^2\text{)}$
0.01	8.48×10^{-4}
0.03	1.76×10^{-3}
0.05	2.69×10^{-3}
0.07	4.00×10^{-3}
0.09	5.95×10^{-3}
0.11	8.84×10^{-3}
0.13	1.31×10^{-2}
0.15	1.95×10^{-2}
0.17	2.90×10^{-2}
0.19	4.31×10^{-2}
0.21	6.40×10^{-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 $\vec{\gamma}$ 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 $a = 0.5$.

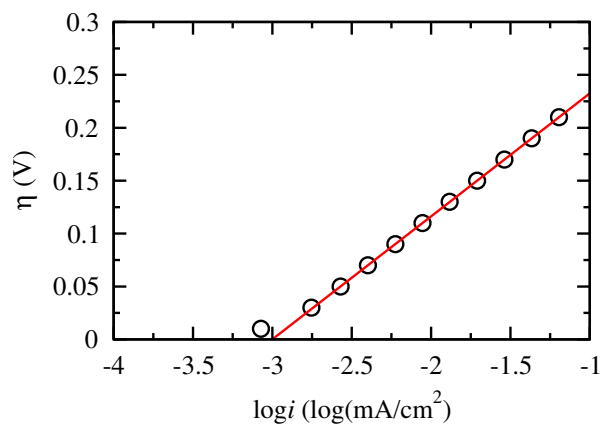
(Βοήθεια: Κατασκευάζουμε ημιλογαριθμικό διάγραμμα η ως προς $\ln i$. Εντοπίζουμε τη γραμμική περιοχή για πολύ θετικές υπερτάσεις - στην περιοχή αυτή ισχύει η εξίσωση Tafel. Βρίσκουμε την κλίση. Από την κλίση προσδιορίζουμε το $\vec{\gamma}$.)

Λύση:

Θα πρέπει να κατασκευασθεί διάγραμμα υπέρτασης ως προς τον λογάριθμο του ρεύματος,

η (V)	$\log i$ (mA/cm ²)
0.01	-3.01
0.03	-2.75
0.05	-2.57
0.07	-2.40
0.09	-2.22
0.11	-2.05
0.13	-1.88
0.15	-1.71
0.17	-1.54
0.19	-1.36
0.21	-1.19

Το αντίστοιχο διάγραμμα είναι,



Από τις τιμές που αντιστοιχούν σε υψηλές υπερτάσεις βρίσκουμε την κλίση του διαγράμματος, η οποία αντιστοιχεί στον ανοδικό συντελεστή Tafel. Άρα $\beta_a = 0.116$ V. Αλλά, ο ανοδικός συντελεστής Tafel είναι ίσος με,

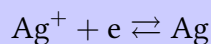
$$\beta_a = \frac{2.303RT}{(n - \overrightarrow{\gamma} - \alpha)F}$$

συνεπώς,

$$\overrightarrow{\gamma} = n - \alpha - \frac{2.303RT}{\beta_a F} = 3 - 0.5 - \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{0.116 \times 96500} = 1.99$$

Άρα, δύο στάδια προηγούνται του rds συνεπώς το αργό στάδιο είναι η τρίτη αντίδραση.

8. Σε ένα ηλεκτροχημικό κελί που περιέχει ηλεκτρολυτικό διάλυμα 0.1 M AgNO_3 , λαμβάνει χώρα η παρακάτω δράση, υπό στατική κατάσταση,



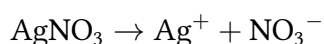
Ας θεωρήσουμε ότι η οξειδοαναγωγή είναι ταχύτατη και ότι η ταχύτητα της δράσης καθορίζεται αποκλειστικά από τη διάχυση των ιόντων στο διάλυμα.

- (α') Ποιο είναι το δυναμικό ισορροπίας E_{eq} του ηλεκτροδίου στο οποίο συμβαίνει η παραπάνω δράση; (δίνεται $E^0 = 0.80 \text{ V}$, $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$, $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$)
- (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 Ag^+ στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου όταν το δυναμικό του ηλεκτροδίου είναι $E = 0.50 \text{ V}$ (Βοήθεια: χρησιμοποιείστε την έννοια της υπέρτασης συγκέντρωσης η_c)

(Βοήθεια: Από την εξίσωση Nernst υπολογίζουμε το δυναμικό ισορροπίας. Αν το εφαρμοζόμενο δυναμικό είναι θετικότερο από το δυναμικό ισορροπίας, γίνεται οξείδωση. Αν το εφαρμοζόμενο δυναμικό είναι αρνητικότερο από το δυναμικό ισορροπίας, γίνεται αναγωγή. Η επιφανειακή συγκέντρωση υπολογίζεται από την υπέρταση συγκέντρωσης $\eta = E - E_{\text{eq}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{c}{c^*}$.)

Λύση:

Ο νιτρικός άργυρος δίσταται πλήρως,



συνεπώς $c_{\text{Ag}^+} = c^* = 0.1 \text{ M}$.

Το δυναμικό ισορροπίας δίνεται από την εξίσωση Nernst,

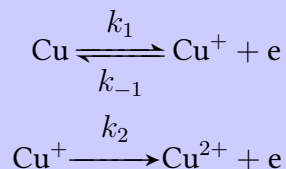
$$E_{\text{eq}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{Ag}^+} = 0.80 + \frac{8.314 \times 293}{1 \times 96500} \ln 0.1 = 0.74 \text{ V}$$

Εφόσον το δυναμικό που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο αργύρου είναι αρνητικότερο του δυναμικού ισορροπίας, το ηλεκτρόδιο θα λειτουργεί ως κάθοδος. Συνεπώς, ιόντα αργύρου από το διάλυμα θα ανάγονται προς στοιχειακό άργυρο.

Η υπέρταση στην κάθοδο θα είναι $\eta_c = E - E_{\text{eq}} = 0.5 - 0.74 = -0.24 \text{ V}$. Εφόσον, η ταχύτητα της δράσης καθορίζονται από τη διάχυση, η υπέρταση είναι υπέρταση συγκέντρωσης. Η συγκέντρωση στην κάθοδο θα είναι,

$$c = c^* e^{\frac{F}{RT} \eta_c} = 0.1 \times e^{-\frac{96500}{8.314 \times 293} \times 0.24} = 8.7 \times 10^{-6} \text{ M}$$

9. Κατά την ηλεκτροδιάλυση ηλεκτροδίου χαλκού λαμβάνει χώρα η οξείδωση του στοιχειακού χαλκού Cu σε ιόντα δισθενούς χαλκού 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,

$$i_m = nF(k_m C_{R,m} e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E} - k_{-m} C_{Ox,m} e^{-\frac{\alpha nF}{RT} E})$$

Δίνονται: $\alpha = 0.5$, $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$ και $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

(Βοήθεια: Θεωρούμε ότι το ρεύμα που αντιστοιχεί στην πρώτη αντίδραση είναι μηδέν. Προσδιορίζουμε την συγκέντρωση των ιόντων μονοσθενούς χαλκού από την αντίδραση αυτή. Χρησιμοποιούμε τη συγκέντρωση που βρήκαμε στην Butle-Volmer της δεύτερης.)

Λύση:

Η αντίδραση του πρώτου σταδίου είναι σε ισορροπία ($i_1 = 0$). Συνεπώς,

$$F k_1 e^{\frac{(1-\alpha)F}{RT} E} = F k_{-1} c_{\text{Cu}^+} e^{-\frac{\alpha F}{RT} E}$$

άρα, η συγκέντρωση των ιόντων μονοσθενούς χαλκού είναι,

$$c_{\text{Cu}^+} = \frac{k_1}{k_{-1}} e^{\frac{F}{RT} E}$$

Η αντίδραση του δεύτερου σταδίου είναι μονόδρομη. Συνεπώς, για αυτήν θα ισχύει,

$$i_2 = F k_2 c_{\text{Cu}^+} e^{\frac{(1-\alpha)F}{RT} E}$$

Μετά από αντικατάσταση της συγκέντρωσης των ιόντων μονοσθενούς χαλκού προκύπτει,

$$i_2 = F \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} e^{\frac{(2-\alpha)F}{RT} E}$$

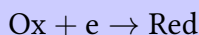
Συνεπώς το συνολικό ρεύμα $i = n i_2$ θα είναι,

$$i = 2F \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} e^{\frac{(2-\alpha)F}{RT} E}$$

Ο συντελεστής Tafel για την εξίσωση αυτή είναι ($n = 2$),

$$\beta_a = \frac{2.303RT}{(2 - \alpha)F} = \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{(2 - 0.5) \times 96500} = 0.039 \text{ V}$$

10. 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 $\text{mol/cm}^2\text{s}$ όταν το εφαρμοζόμενο δυναμικό είναι, (α) $E = -0.1 \text{ V}$, (β) $E = -0.4 \text{ V}$ και (γ) $E = -0.6 \text{ V}$. Να ερμηνευθεί το αποτέλεσμα συγκρίνοντας τις περιπτώσεις (β) και (γ).

Δίνονται: $E_{1/2} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{\text{Ox}} \delta_{\text{Red}}}{D_{\text{Red}} \delta_{\text{Ox}}} = -0.1 \text{ V}$, $i_{\text{lim}} = -10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$

(Βοήθεια: Βρίσκουμε την πυκνότητα ρεύματος σε κάθε περίπτωση. Από τις πυκνότητες ρεύματος βρίσκουμε το ρυθμό παραγωγής, χρησιμοποιώντας το νόμο του Faraday.)

Λύση:

Μετασχηματίζουμε την σχέση που μας δίνεται,

$$i = i_{\text{lim}} (e^{\frac{nF}{RT}(E - E_{1/2})} + 1)^{-1}$$

Ο ρυθμός παραγωγής του Red προκύπτει από το νόμο του Faraday,

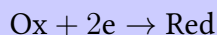
$$v = \frac{i}{F}$$

Για τις τιμές που μας δίνονται, καταστρώνουμε τον παρακάτω πίνακα,

$E \text{ (V)}$	$E - E_{1/2} \text{ (V)}$	$i \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	$v \text{ (mol/cm}^2\text{s)}$
-0.1	0	-5×10^{-4}	5.18×10^{-9}
-0.4	-0.3	-1×10^{-3}	1.04×10^{-8}
-0.6	-0.5	-1×10^{-3}	1.04×10^{-8}

Παρατηρούμε ότι καθώς το δυναμικό καθίσταται αρνητικότερο (καθοδικότερο) το ρεύμα παύει να αυξάνεται αλλά λαμβάνει την τιμή του οριακού ρεύματος i_{lim} . Το ίδιο συμβαίνει και με το ρυθμό παραγωγής που τείνει σε μία οριακή τιμή, ανεξάρτητη του εφαρμοζόμενου δυναμικού. Διαπιστώνουμε ότι όταν η ρυθμός της ηλεκτροχημικής διεργασίας καθορίζεται από τη διάχυση, ο ρυθμός παραγωγής δεν αυξάνεται αυξανόμενου του (καθοδικού) δυναμικού, αλλά λαμβάνει οριακή τιμή.

11. Έστω η αναγωγή ενός οξειδωτικού Ox,



η ταχύτητα της οποίας καθορίζεται από την εξίσωση Tafel,

$$\eta = a - b \log |i|$$

(α) Πόση υπέρταση η πρέπει να εφαρμοσθεί στο ηλεκτρόδιο ώστε να παραχθεί 1 g προϊόντος μετά από 1 h αν η επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι $A = 2 \text{ cm}^2$; (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: $a = -0.236 \text{ V}$ και $b = 0.059 \text{ V}$ και το μοριακό βάρος του αναγωγικού $M_r(\text{Red}) = 80 \text{ g/mol}$. Θεωρήστε απόδοση ρεύματος 100%.

(Βοήθεια: Από το νόμο του Faraday βρίσκουμε το ρεύμα που απαιτείται και στη συνέχεια την πυκνότητα ρεύματος. Από την εξίσωση Tafel υπολογίζουμε την υπέρταση.)

Λύση:

Από το νόμο του Faraday, για να είναι ο ρυθμός παραγωγής 1 g ανα 3600 s, δηλαδή $2.78 \times 10^{-4} \text{ g/s}$ θα πρέπει το ρεύμα να είναι,

$$I = -\frac{nFv}{M_r} = \frac{2 \times 96500 \times 2.78 \times 10^{-4}}{80} = -0.67 \text{ A}$$

Συνεπώς, για τη δεδομένη επιφάνεια ηλεκτροδίου, η πυκνότητα ρεύματος πρέπει να είναι $i = -I/A = 0.67/2 = -0.33 \text{ A/cm}^2$. Η υπέρταση, για αυτή την πυκνότητα ρεύματος υπολογίζεται από την εξίσωση Tafel,

$$\eta = a - b \log i = -0.236 - 0.059 \log 0.33 = -0.207 \text{ V}$$

Για δεδομένη υπέρταση, η πυκνότητα ρεύματος θα είναι πάντα -0.33 A/cm^2 . Αν η επιφάνεια διπλασιασθεί το ρεύμα θα γίνει $I = 2Ai = 1.23 \text{ A}$. Συνεπώς, και η ποσότητα που θα παραχθεί στο ίδιο χρόνο θα διπλασιασθεί.

12. Από τη μελέτη της ηλεκτροχημικής αντίδρασης $\text{Ox} + e \rightleftharpoons \text{Red}$ προσδιορίσθηκε αντίσταση μεταφοράς φορτίου $R_{ct} = 3 \Omega$. (α) Ποιο θα είναι το προϊόν όταν η υπέρταση του ηλεκτροδίου είναι $\eta = -0.3 \text{ V}$ και γιατί; (β) Πόση θα είναι η ποσότητα του προϊόντος σε γραμμομόρια, για αυτή την υπέρταση, μετά από χρόνο 2 h; (Σημ. θεωρήστε ότι για αυτή την υπέρταση ισχύει η εξίσωση Tafel.)

(Βοήθεια: Εφόσον $\eta < 0$ θα γίνεται αναγωγή. Το προϊόν θα είναι το Red. Από την R_{ct} βρίσκουμε το ρεύμα ανταλλαγής. Θεωρώντας την Tafel για $a = 0.5$, βρίσκουμε το ρεύμα. Η ποσότητα υπολογίζεται από το νόμο του Faraday.)

Λύση:

Εφόσον $\eta < 0$ αυτό σημαίνει ότι $E < E_{eq}$ άρα θα γίνεται αναγωγή. Το προϊόν της αντίδρασης θα είναι το χημικό είδος Red.

Από την αντίσταση μεταφοράς φορτίου υπολογίζουμε το ρεύμα ανταλλαγής,

$$I^0 = \frac{RT}{nFR_{ct}} = \frac{8.314 \times 293}{1 \times 96500 \times 3} = 8.41 \times 10^{-3} \text{ A}$$

Εφόσον ισχύει η εξίσωση Tafel το ρεύμα που αντιστοιχεί στη δεδομένη υπέρταση θα είναι,

$$I = -I^0 e^{-\frac{\alpha n F}{RT} \eta} = -8.41 \times 10^{-4} \times e^{\frac{0.5 \times 1 \times 96500}{8.314 \times 293} \times 0.3} = -2.9 \text{ A}$$

Η ποσότητα του Red που θα παραχθεί σε 2 ώρες (7200 s) θα δίνεται από το νόμο του Faraday,

$$n_k = \frac{\nu_k I t}{nF} = \frac{1 \times 2.9 \times 7200}{1 \times 96500} = 0.216 \text{ mol}$$

13. Ένα γαλβανικό στοιχείο σε λειτουργία αποτελείται από δύο πολούμενα ηλεκτρόδια εμβαδού 1 m^2 σε απόσταση 0.5 m στα οποία γίνονται οι αντιδράσεις $\text{Ox}_1 + e \rightarrow \text{Red}_1$ και $\text{Red}_2 \rightarrow \text{Ox}_2 + e$, αντίστοιχα. Η αντίσταση πόλωσης για το κάθε ηλεκτρόδιο βρέθηκε $R_{ct,1} = 5 \Omega$ και $R_{ct,2} = 8 \Omega$. Να υπολογισθεί η υπέρταση του γαλβανικού στοιχείου όταν η ειδική αγωγιμότητα του διαλύματος είναι $\sigma = 0.0025 \text{ S/cm}$ και το ρεύμα που αποδίδει το στοιχείο είναι 0.1 A . Θα μεταβληθεί η υπέρταση αν υποδιπλασιασθεί η ειδική αγωγιμότητα; Σημ.: Στα ηλεκτρόδια ισχύει η εξίσωση Tafel.

(Βοήθεια: Από την ειδική αγωγιμότητα και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά βρίσκουμε την αντίσταση του διαλύματος. Από τις αντιστάσεις μεταφοράς φορτίου βρίσκουμε τις πυκνότητες ρεύματος ανταλλαγής. Η υπέρταση υπολογίζεται από την σχέση υπέρτασης - ρεύματος γαλβανικού κελιού σε λειτουργία.)

Λύση:

Η αντίσταση του στοιχείου μπορεί να υπολογισθεί από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του.

$$R = \frac{l}{\sigma A} = \frac{50}{0.0025 \times 10000} = 2 \Omega$$

Από την αντίσταση μεταφοράς φορτίου στο ηλεκτρόδιο (1) που είναι κάθοδος, υπολογίζουμε την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής σε αυτό το ηλεκτρόδιο,

$$i_1^0 = \frac{RT}{nFR_{ct,1}} = \frac{8.314 \times 293}{1 \times 96500 \times 1 \times 5} = 5.05 \times 10^{-3} \text{ A/m}^2$$

Η υπέρταση στο ηλεκτρόδιο (1) θα δίνεται από την καθοδική εξίσωση Tafel,

$$\begin{aligned}\eta_1 &= \frac{RT}{a_1 F} \ln i_1^0 - \frac{RT}{a_1 F} \ln i_1 \\ &= \frac{8.314 \times 293}{0.5 \times 96500} \ln(5.05 \times 10^{-3}) - \frac{8.314 \times 293}{0.5 \times 96500} \ln 0.1 \\ &= -0.151 \text{ V}\end{aligned}$$

Από την αντίσταση μεταφοράς φορτίου στο ηλεκτρόδιο (2) που είναι άνοδος υπολογίζουμε την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής σε αυτό το ηλεκτρόδιο,

$$i_2^0 = \frac{RT}{nFA R_{ct,2}} = \frac{8.314 \times 293}{1 \times 96500 \times 1 \times 8} = 3.16 \times 10^{-3} \text{ A/m}^2$$

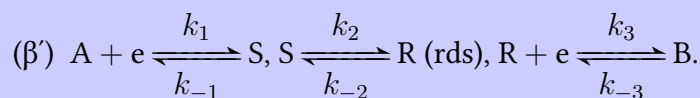
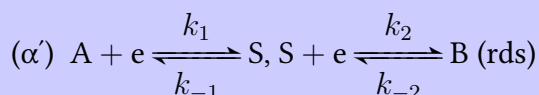
Η υπέρταση στο ηλεκτρόδιο (2) θα δίνεται από την ανοδική εξίσωση Tafel,

$$\begin{aligned}\eta_2 &= \frac{RT}{a_2 F} \ln i_2^0 + \frac{RT}{a_2 F} \ln i_2 \\ &= -\frac{8.314 \times 293}{0.5 \times 96500} \ln(3.16 \times 10^{-3}) + \frac{8.314 \times 293}{0.5 \times 96500} \ln 0.1 \\ &= 0.407 \text{ V}\end{aligned}$$

Η υπέρταση του στοιχείου, όταν διαρέεται από ρεύμα 0.1 A θα είναι,

$$\eta_{\text{cell}} = \eta_1 - \eta_2 - IR = -0.151 - 0.407 - 0.1 \times 2 = -0.758 \text{ V}$$

14. Για την αναγωγή $A + 2e \rightleftharpoons B$ προτάθηκαν οι εξής μηχανισμοί:



Ποιος μηχανισμός είναι σωστός αν η **καθοδική κλίση** της καμπύλης Tafel σε ημιλογαριθμική κλίμακα βρέθηκε 0.039 V. Δίνονται: $F = 96500 \text{ C/mol}$, $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$, $a = 0.5$.

(Βοήθεια: Θεωρούμε ότι όλα τα στάδια, εκτός από το rds, είναι σε ισορροπία. Το αντίστοιχο ρεύμα είναι μηδέν. Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση των ενδιάμεσων την αντικαθιστούμε στην εξίσωση που διέπει το στάδιο rds. Βρίσκουμε τον εκθέτη της εξίσωσης Tafel.)

Λύση:

Για τον πρώτο προτεινόμενο μηχανισμό, δεδομένου ότι η πρώτη αντίδραση είναι σε ισορροπία ($i_1 = 0$), προκύπτει,

$$Fk_{-1}c_S e^{\frac{(1-a)F}{RT}E} = Fk_1c_A e^{-\frac{aF}{RT}E}$$

Συνεπώς η συγκέντρωση του ενδιαμέσου S είναι,

$$c_S = \frac{k_1}{k_{-1}}c_A e^{-\frac{F}{RT}E}$$

Το ρεύμα της δεύτερης αντίδρασης (rds) για αυτόν τον προτεινόμενο μηχανισμό είναι,

$$i_2 = Fk_{-2}c_B e^{\frac{(1-a)F}{RT}E} - Fk_2c_S e^{-\frac{aF}{RT}E} = Fk_{-2}c_B e^{\frac{(1-a)F}{RT}E} - F\frac{k_2k_1}{k_{-1}}c_A e^{-\frac{(1+a)F}{RT}E}$$

Το συνολικό ρεύμα $i = 2i_2$ είναι,

$$i = 2F(k_{-2}c_B e^{\frac{(1-a)F}{RT}E} - \frac{k_2k_1}{k_{-1}}c_A e^{-\frac{(1+a)F}{RT}E})$$

Συνεπώς, ο καθοδικός συντελεστής Tafel είναι,

$$\beta_c = \frac{2.303RT}{(1+a)F} = \frac{2.303 \times 8.314 \times 293}{1.5 \times 96500} = 0.039 \text{ V}$$

Για τον δεύτερο προτεινόμενο μηχανισμό, δεδομένου ότι η πρώτη αντίδραση είναι σε ισορροπία ($i_1 = 0$), προκύπτει,

$$Fk_{-1}c_S e^{\frac{(1-a)F}{RT}E} = Fk_1c_A e^{-\frac{aF}{RT}E}$$

Συνεπώς η συγκέντρωση του ενδιαμέσου S είναι,

$$c_S = \frac{k_1}{k_{-1}}c_A e^{-\frac{F}{RT}E}$$

Δεδομένου ότι η τρίτη αντίδραση είναι σε ισορροπία ($i_3 = 0$), προκύπτει,

$$Fk_{-3}c_B e^{\frac{(1-a)F}{RT}E} = Fk_3c_R e^{-\frac{aF}{RT}E}$$

Συνεπώς η συγκέντρωση του ενδιαμέσου R είναι,

$$c_R = \frac{k_{-3}}{k_3}c_B e^{\frac{F}{RT}E}$$

Ο ρυθμός της δεύτερης αντίδρασης (rds) για αυτόν τον προτεινόμενο μηχανισμό είναι,

$$v_2 = k_{-2}c_R - k_2c_S = \frac{k_{-2}k_{-3}}{k_3}c_B e^{\frac{F}{RT}E} - \frac{k_2k_1}{k_{-1}}c_A e^{-\frac{F}{RT}E}$$

και το συνολικό ρεύμα $i = 2Fv_2$ θα είναι,

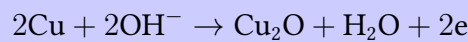
$$i = 2F \left(\frac{k_{-2}k_{-3}}{k_3} c_B e^{\frac{F}{RT}E} - \frac{k_2k_1}{k_{-1}} c_A e^{-\frac{F}{RT}E} \right)$$

Συνεπώς, ο καθοδικός συντελεστής Tafel είναι,

$$\beta_c = \frac{2.303RT}{F} = \frac{2.303 \times 8.314 \times 293}{96500} = 0.058 \text{ V}$$

Διαπιστώνουμε ότι ο σωστός μηχανισμός είναι ο πρώτος.

15. Κατά την ανοδική ανάπτυξη οξειδίου του χαλκού Cu_2O σε επιφάνεια ηλεκτροδίου χαλκού Cu εμβαδού 10 cm^2 , σε αλκαλικό διάλυμα, πέρασε φορτίο $q = 10^{-2} \text{ C}$,



Να υπολογισθεί το πάχος του οξειδίου που αναπτύχθηκε σε nm αν η πυκνότητα του είναι $d = 6 \text{ g/cm}^3$. Μοριακή μάζα οξειδίου του χαλκού $M = 143 \text{ g/mol}$. (Βοήθεια: $1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm}$)

Λύση:

Αν η μάζα του οξειδίου είναι m τότε ο όγκος του θα είναι $V = m/d$. Για δεδομένη επιφάνεια A του ηλεκτροδίου, το πάχος του οξειδίου θα είναι $h = V/A$.

Από το νόμο του Faraday έχουμε $m = \nu q M / nF$, ή χρησιμοποιώντας τις παραπάνω σχέσεις,

$$h = \frac{\nu q M}{nF d A} = \frac{1 \times 10^{-2} \times 143}{2 \times 96500 \times 6 \times 10} = 1.23 \times 10^{-7} \text{ cm}$$

όπου $\nu = 1$ ο στοιχειομετρικός συντελεστής του οξειδίου στην αντίδραση και $n = 2$ ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται. Άρα το πάχος θα είναι 1.23 nm .

16. Ένα γαλβανικό στοιχείο αποτελείται από μία ιδανικά μη πολούμενη άνοδο και μία πολούμενη κάθοδο διαστάσεων 1 cm^2 . Η αντίσταση μεταφοράς φορτίου της καθόδου είναι $R_{\text{ct}} = 10 \Omega \text{ cm}^2$. Να υπολογισθεί το δυναμικό λειτουργίας του στοιχείου, E_{cell} , όταν το στοιχείο διαρέεται από ρεύμα $I = 0.05 \text{ A}$ και το δυναμικό ισορροπίας του στοιχείου είναι $E_{\text{eq}} = 1.6 \text{ V}$. (Προσοχή: Η υπέρταση στην κάθοδο είναι αρνητικός αριθμός.)

Λύση:

Εφόσον, για ρεύμα 0.05 A η αντίσταση μεταφοράς φορτίου είναι $10 \Omega \text{ cm}^2$ τότε για την υπέρταση στην κάθοδο θα ισχύει,

$$\eta_c = -R_{\text{ct}} \frac{I}{A} = 10 \times \frac{0.05}{1} = -0.5 \text{ V}$$

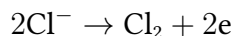
Εφόσον η άνοδος είναι ιδανικά μη πολούμενη, $\eta_a = 0$. Συνεπώς, το δυναμικού του κελιού θα είναι,

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{eq}} + \eta_c - \eta_a - IR_{\Omega} = 1.6 - 0.5 - 0 - 0.05 \times R_{\Omega} = 1.1 - 0.05 \times R_{\Omega}$$

Αν η αγωγιμότητα του ηλεκτρολυτικού διαλύματος είναι πολύ μεγάλη (αν δηλαδή η αντίσταση R_{Ω} του ηλεκτρολύτικού διαλύματος είναι πολύ μικρή) τότε ο τελευταίος όρος μπορεί να αγνοηθεί και το δυναμικό λειτουργίας είναι 1.1 V.

17. Ένας ηλεκτρολυτικός αντιδραστήρας παράγει χλώριο, Cl_2 , από διάλυμα NaCl με ρυθμό 13.24 g/h. Να γραφεί η ημιαντίδραση παραγωγής χλωρίου και να υπολογισθεί το ρεύμα που ρέει από τον αντιδραστήρα αν η απόδοση ρεύματος είναι 80%. $A_r(\text{Cl}) = 35.5$

Λύση: Η αντίδραση παραγωγής χλωρίου στην άνοδο είναι,



Από την σχέση απόδοση του ρεύματος και ρεύματος (νόμος Faraday) έχουμε,

$$I = \frac{\frac{m_{\text{Cl}^-}}{t} nF}{\varepsilon_c \nu_{\text{Cl}^-} A_r(\text{Cl}^-)} = \frac{\frac{13.24}{3600} \times 2 \times 96500}{0.8 \times 2 \times 35.5} = 12.49 \text{ A}$$

18. Από τη μελέτη της ηλεκτροχημικής αντίδρασης $\text{Ox} + ne \rightleftharpoons \text{Red}$ βρέθηκε ότι η κλίση του διαγράμματος E ως προς $\ln |i|$ για $E \gg E_{\text{eq}}$ ήταν 0.051. Ποιος είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται κατά την οξειδοαναγωγή;

Λύση:

Εφόσον η κλίση προσδιορίστηκε για πολύ καθοδικές τιμές δυναμικού, ισχύει η εξίσωση Tafel. Αν θεωρήσουμε ότι η αντίδραση n ηλεκτρονίων είναι ενός σταδίου τότε η κλίση του διαγράμματος θα είναι $b = \frac{RT}{anF}$. Άρα ο αριθμός των ηλεκτρονίων θα είναι

$$n = \frac{RT}{abF} = \frac{8.314 \times 298}{0.5 \times 0.051 \times 96500} = 1$$

Άρα η δράση είναι ενός ηλεκτρονίου.

19. Αποδείξτε ότι η ποσότητα προϊόντος που προκύπτει κατά την ηλεκτρόλυση $A + e \rightarrow B$ με ρεύμα 100 mA για 30 min είναι ίδια με την ποσότητα που προκύπτει κατά την ηλεκτρόλυση με ρεύμα 50 mA για 60 min. Πόσα είναι τα γραμμομόρια προϊόντος που παράγονται;

Λύση:

Από το νόμο του Faraday η ποσότητα το προϊόντος είναι,

$$m_B = \frac{v_B q M_r(B)}{nF}$$

Και στις δύο περιπτώσεις το φορτίο $q = It = 0.1 \times 30 \times 60$ είναι ίσο με 180 C. Άρα η ποσότητα θα είναι η ίδια. Τα γραμμομόρια $n_B = m_B / M_r(B)$ που παράγονται είναι,

$$n_B = \frac{v_B q}{nF} = \frac{1 \times 180}{1 \times 96500} = 1.87 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

20. Κατά την αναγωγή ενός χημικού είδους $A + ne \rightarrow B$ καταγράφηκε οριακό ρεύμα $i_L = -10 \text{ mA/cm}^2$ και οι παρακάτω τιμές ρεύματος - δυναμικού. Να προσδιορισθούν γραφικά το πρότυπο δυναμικό αναγωγής E^0 και ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται n . Ποιος είναι ο ρυθμός παραγωγής του προϊόντος B (σε $\text{mol/cm}^2 \cdot \text{s}$) αν το δυναμικό είναι -0.2 V ;

$E(\text{V})$	0.35	0.28	0.2	0.12	0.04
$i(\text{mA/cm}^2)$	-0.024	-0.474	-5	-9.526	-9.975

Λύση:

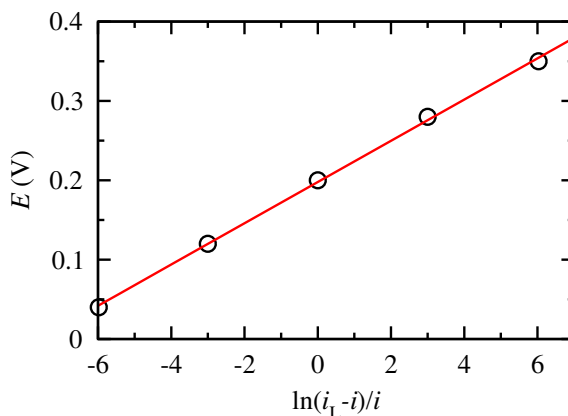
Η σχέση που διέπει την εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό είναι,

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_L - i}{i}$$

Παρατηρούμε ότι η εξάρτηση του δυναμικού E ως προς $\ln \frac{i_L - i}{i}$ είναι γραμμική με κλίση $\frac{RT}{nF}$ και αποτέμνουσα $1/2$. Συνεπώς, καταγράφεται ο παρακάτω πίνακας.

$E(\text{V})$	0.35	0.28	0.2	0.12	0.04
$\ln \frac{i_L - i}{i}$	6.03	3	0	-3	-5.98

Η γραφική παράσταση που προκύπτει είναι η παρακάτω:



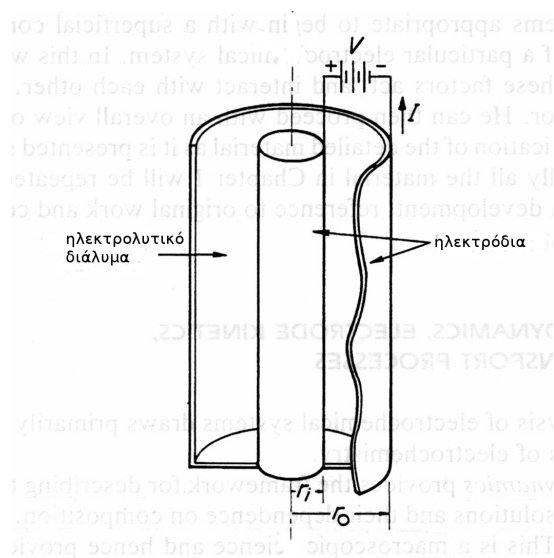
Παρατηρούμε ότι $E^0 \approx E_{1/2} = 0.2 \text{ V}$. Επίσης, η κλίση είναι $RT/nF = 0.025$, συνεπώς $n = 1$.

Όταν το δυναμικό είναι -0.2 V (πολύ καθοδικό) η πυκνότητα ρεύματος θα ταυτίζεται με το οριακό ρεύμα i_L . Συνεπώς, από τον νόμο του Faraday, ο ρυθμός παραγωγής του προϊόντος θα είναι,

$$R_B = \frac{i_L}{F}$$

δεδομένου ότι η δράση είναι ενός ηλεκτρονίου. Συνεπώς, $R_B = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^2\text{s}$.

21. Ένα ηλεκτρολυτικό κελί αποτελείται από δύο ομοαξονικά κυλινδρικά ηλεκτρόδια ύψους h που διαρρέονται από σταθερό ρεύμα I (βλ. σχήμα). Η ακτίνα του εξωτερικού ηλεκτροδίου είναι r_o και του εσωτερικού είναι r_i . Να βρεθεί η σχέση που συνδέει την αντίσταση R του ηλεκτρολυτικού διαλύματος με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του κελιού και την ειδική αγωγιμότητα του διαλύματος σ . Θεωρήστε ότι ισχύει ο νόμος του Ohm. Υπολογίστε την αντίσταση R για $\sigma = 0.00872 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $r_o = 3 \text{ cm}$, $r_i = 2 \text{ cm}$ και $h = 10 \text{ cm}$.



Λύση:

Παρατηρούμε ότι στο κελί υπάρχει κυλινδρική συμμετρία. Ισχύει ο νόμος του Ohm, οπότε,

$$i = -\sigma \frac{\partial \phi}{\partial r}$$

ή αλλιώς, για το ρεύμα I ,

$$I = -2\pi r h \sigma \frac{\partial \phi}{\partial r}$$

δεδομένου ότι $i = I/A$ και $A = 2\pi r h$ το εμβαδό της επιφάνειας κυλίνδρου ακτίνας r και ύψους h .

Ολοκληρώνοντας την Εξ. (11),

$$\int_{r_i}^{r_o} d\phi = -\frac{I}{2\pi h\sigma} \int_{r_i}^{r_o} \frac{dr}{r}$$

προκύπτει,

$$\phi(r_o) - \phi(r_i) = -\frac{I}{2\pi h\sigma} \ln\left(\frac{r_o}{r_i}\right)$$

Αλλά, $V = \phi(r_i) - \phi(r_o)$, οπότε, η Εξ. (11) γράφεται,

$$V = \frac{I}{2\pi h\sigma} \ln\left(\frac{r_o}{r_i}\right)$$

Παρατηρώντας την Εξ. (11) διαπιστώνουμε την ισχύ του νόμου του Ohm, $V = IR$, όπου,

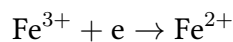
$$R = \frac{\ln(r_o/r_i)}{2\pi h\sigma}$$

Για τις αριθμητικές τιμές που δίνονται, προκύπτει ότι $R = 0.74 \Omega$.

22. Ένα διάλυμα όγκου 100 ml περιεκτικότητας 10^{-2} M ιόντων Fe^{3+} ανάγεται σε ιόντα Fe^{2+} υπό σταθερή πυκνότητα ρεύματος 100 mA/cm^2 σε κάθοδο επιφάνειας 10 cm^2 . Να υπολογισθεί ο χρόνος που απαιτείται ώστε η συγκέντρωση των Fe^{3+} να μειωθεί κατά 10%.

Λύση:

Η αντίδραση που συμβαίνει είναι,



Ο νόμος του Faraday για τα ιόντα Fe^{3+} είναι,

$$\Delta m = \frac{\nu ItAB}{nF}$$

Διαιρώντας και τα δύο σκέλη με το ατομικό βάρος AB και τον όγκο του διαλύματος V,

$$\Delta c = \frac{\nu It}{nFV}$$

Θέτοντας $I = iS$ (όπου S η επιφάνεια του ηλεκτροδίου) και λύνοντας ως προς το χρόνο t,

$$t = \frac{nFV}{\nu iS} \Delta c$$

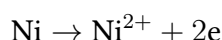
όπου, για τη συγκεκριμένη αντίδραση ο στοιχειομετρικός συντελεστής $\nu = 1$ και ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται $n = 1$. Με αντικατάσταση των δεδομένων του προβλήματος (με κατάλληλη μετατροπή των μονάδων),

$$t = \frac{96500(\text{C/mol}) \cdot 0.1(\text{L})}{0.1(\text{A/cm}^2) \cdot 10(\text{cm}^2)} \cdot 0.1(\text{mol/L}) = 965 \text{ s}$$

23. Ένα ηλεκτρολυτικό κελί επινικέλωσης λειτουργεί υπό συνθήκες σταθερού ρεύματος $I = 2 \text{ A}$ και αποτελείται από μία κάθοδο που επινικελώνεται ($\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$) και μία ηλεκτροδιαλυόμενη άνοδο νικελίου. Το κελί μπορεί να λειτουργεί μέχρις ότου η άνοδος χάσει το 90% της μάζας της. (α) Να γραφεί η αντίδραση που συμβαίνει στην άνοδο. (β) Για πόσες ώρες μπορεί να λειτουργεί το κελί; Διαστάσεις ανόδου: $30 \times 20 \times 0.1 \text{ cm}$, πυκνότητα νικελίου $d_{\text{Ni}} = 8.9 \text{ g/cm}^3$, ατομικό βάρος νικελίου $A_r(\text{Ni}) = 58.7 \text{ g/mol}$.

Λύση:

Η αντίδραση που συμβαίνει στην άνοδο είναι η ηλεκτροδιάλυση του νικελίου,



Ο όγκος της ανόδου είναι $V = 30 \times 20 \times 0.1 = 60 \text{ cm}^3$. Η μάζα της ανόδου είναι,

$$m = d_{\text{Ni}} V = 8.9 \times 60 = 534 \text{ g}$$

Το κελί σταματά να λειτουργεί όταν η μάζα που θα καταναλωθεί θα είναι $m_{\text{Ni}} = 0.9 \times 534 = 480.6 \text{ g}$.

Ο χρόνος που απαιτείται για την ηλεκτροδιάλυση της μάζας αυτής προσδιορίζεται από το νόμο του Faraday,

$$t = \frac{m_{\text{Ni}} n F}{I A_r(\text{Ni})} = \frac{480.6 \times 2 \times 96500}{2 \times 58.7 \times 3600} = 291.46 \text{ h}$$

24. Σε έναν ηλεκτρολυτικό αντιδραστήρα που διαρρέεται από σταθερό ρεύμα $I = 2 \text{ A}$, η άνοδος και η κάθοδος έχουν εμβαδόν 100 cm^2 και απέχουν 1 cm . Ποιο γεωμετρικό χαρακτηριστικό του αντιδραστήρα πρέπει να μεταβληθεί και ποια πρέπει να γίνει η τιμή του ώστε η υπέρταση στην άνοδο να μειωθεί κατά 0.236 V ; Ισχύουν οι εξισώσεις Tafel με ανοδικό συντελεστή $\beta_a = 0.118 \text{ V}$ και καθοδικό συντελεστή $\beta_c = 0.059 \text{ V}$.

Λύση:

Το γεωμετρικό χαρακτηριστικό που πρέπει να μεταβληθεί είναι το εμβαδόν της ανόδου A .

Η υπέρταση στην άνοδο είναι,

$$\eta_a = -\beta_a \log i^0 + \beta_a \log i$$

Αλλά $i = I/A$, συνεπώς,

$$\eta_a = -\beta_a \log i^0 + \beta_a \log \frac{I}{A}$$

Αν το νέο εμβαδόν της ανόδου είναι A' , τότε η νέα υπέρταση θα είναι,

$$\eta'_a = -\beta_a \log i^0 + \beta_a \log \frac{I}{A'}$$

Αλλά $\eta'_a = \eta'_a - 0.263$, άρα,

$$\eta_a - 0.263 = -\beta_a \log i^0 + \beta_a \log \frac{I}{A'}$$

Συνδιάζοντας την Εξ. (11) και (11) προκύπτει,

$$A' = A \times 10^{0.236/\beta_a}$$

Αντικαθιστώντας τις αριθμητικές τιμές,

$$A' = 100 \times 10^{0.236/0.118} = 10000 \text{ cm}^2$$

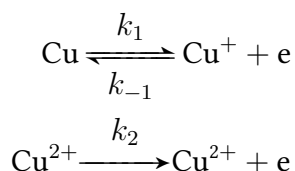
25. Να προταθεί μηχανισμός για την ηλεκτρολυτική οξείδωση Cu σε ιόντα Cu^{2+} αν είναι γνωστά τα εξής: (α) Ένα από τα στάδια βρίσκεται σε ισορροπία και κάποιο άλλο καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης και (β) ο ανοδικός συντελεστής Tafel είναι $\beta_a = 0.039 \text{ V}$.

Λύση:

Κατά την οξείδωση του χαλκού,



ανταλλάσσονται δύο ηλεκτρόνια. Αναμένουμε ο μηχανισμός να είναι δύο σταδίων. Έστω το δεύτερο στάδιο αυτό που καθορίζει την ταχύτητα



Θεωρούμε την 1η αντίδραση σε ισορροπία, $i_1 = 0$, συνεπώς,

$$c_{\text{Cu}^+} = \frac{k_1}{k_{-1}} e^{\frac{F}{RT} E}$$

Το ρεύμα της 2ης αντίδρασης θα είναι,

$$i_2 = F k_2 c_{\text{Cu}^+} e^{\frac{(1-a)F}{RT} E}$$

Συνδιάζοντας τις Εξ. (11) και (11),

$$i_2 = F \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} e^{\frac{(2-a)F}{RT} E}$$

συνεπώς το συνολικό ρεύμα της οξειδωσης του χαλκού είναι,

$$i = 2F \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} e^{\frac{(2-a)F}{RT} E}$$

Διαπιστώνουμε ότι ο συντελεστής Tafel είναι,

$$\beta_a = \frac{2.303RT}{(2-a)F} = \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{(2-0.5) \times 96500} = 0.039 \text{ V}$$

Άρα, ο προτεινόμενος μηχανισμός είναι σωστός.

26. Γίνεται ηλεκτρολυτική ανάκτηση (αναγωγή) αργύρου 3600 kg/h σε συστοιχία 200 κελιών *σε σειρά* συνολικής ισχύος 15 kW, υπό σταθερό ρεύμα. Να βρεθεί η απόδοση ρεύματος αν το δυναμικό στα άκρα της συστοιχίας είναι 3 V. Να υπολογισθεί η απαιτούμενη ισχύς λειτουργίας αν η πτώση τάσης *σε κάθε κελί* αυξηθεί κατά 10 mV. Δίνεται $A_r(\text{Ag}) = 108 \text{ g/mol}$.

Λύση:

Από την ισχύ λειτουργίας $P = E \times I$ μπορεί να βρεθεί το ρεύμα που περνά από τα $k = 200$ κελιά,

$$I = P/E = 15 \times 10^3 / 3 = 5 \times 10^3 \text{ A}$$

Από το νόμο του Faraday,

$$\frac{m}{t} = k \times \frac{\varepsilon I A_r(\text{Ag})}{nF}$$

Άρα, η απόδοση του ρεύματος είναι,

$$\varepsilon = \frac{nF \frac{m}{t}}{k I A_r(\text{Ag})} = \frac{1 \times 96500 \times \frac{3600 \times 10^3}{3600}}{200 \times 5 \times 10^3 \times 108} = 0.89$$

Η πτώση τάσης σε καθέ κελί είναι,

$$\Delta E = E/k = 3/200 = 0.015 \text{ V}$$

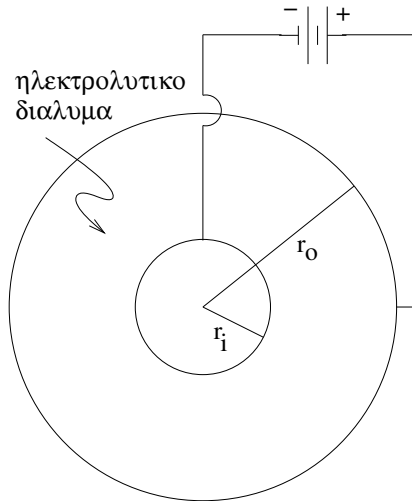
Αν αυξηθεί κατά 0.01 V το συνολικό απαιτούμενο δυναμικό είναι,

$$E' = k \times (\Delta E + 0.01) = 200 \times (0.015 + 0.01) = 5 \text{ V}$$

Δεδομένου ότι το ρεύμα είναι σταθερό, η νέα ισχύς λειτουργίας είναι,

$$P' = E' \times I = 5 \times 5 \times 10^3 = 25 \text{ kW}$$

27. Ένα ηλεκτρολυτικό κελί αποτελείται από δύο ομόκεντρα σφαιρικά ηλεκτρόδια που διαρρέονται από σταθερό ρεύμα I . Η ακτίνα του εσωτερικού ηλεκτροδίου είναι r_i και του εξωτερικού r_o . Να βρεθεί η σχέση που συνδέει την αντίσταση R_s του ηλεκτρολυτικού διαλύματος με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του κελιού και την ειδική αγωγιμότητα σ . Θεωρείστε ότι ισχύει ο νόμος του Ohm. Υπολογίστε την αντίσταση R_s για $\sigma = 0.00796 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, $r_o = 1 \text{ cm}$ και $r_i = 0.1 \text{ cm}$. (Εμβαδόν επιφάνειας σφαίρας $A = 4\pi r^2$).



Λύση:

Από το νόμο του Ohm και λόγω σφαιρικής συμμετρίας έχουμε,

$$i = -\sigma \frac{d\phi}{dr}$$

Αλλά, $i = I/A$, επομένως,

$$I = -4\pi r^2 \sigma \frac{d\phi}{dr}$$

Η εξίσωση αυτή μπορεί να ολοκληρωθεί,

$$\int_{r_i}^{r_o} d\phi = -\frac{I}{4\pi\sigma} \int_{r_i}^{r_o} \frac{dr}{r^2}$$

οπότε, προκύπτει,

$$V = \phi(r_o) - \phi(r_i) = \frac{I}{4\pi\sigma} \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_o} \right)$$

Από τη σχέση αυτή διακρίνουμε ότι η αντίσταση του διαλύματος είναι,

$$R_s = \frac{1}{4\pi\sigma} \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_o} \right)$$

Για τα δεδομένα που μας δίνονται, η αντίσταση είναι $R_s = 90 \Omega$.

28. Έστω μία ηλεκτροχημική αντίδραση $A \xrightleftharpoons[k_c]{k_a} P + 2e$ η οποία γίνεται σε δύο στάδια,



- (α') Να βρεθεί το πρότυπο δυναμικό E^0 της συνολικής αντίδρασης.
 (β') Να βρεθεί το δυναμικό ισορροπίας E_{eq} της συνολικής αντίδρασης αν $c_A^* = 0.01 \text{ M}$ και $c_P^* = 0.005 \text{ M}$.
 (γ') Να βρεθεί ο ανοδικός και καθοδικός συντελεστής Tafel της συνολικής αντίδρασης αν το στάδιο που καθορίζει το ρυθμό είναι το 2ο.
 (δ') Να βρεθεί ο ρυθμός παραγωγής του προϊόντος P (σε $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) σε ανοδική υπέρταση $\eta_a = 0.400 \text{ V}$, αν η πυκνότητα ρεύματος σε υπέρταση 0.200 V είναι $i = 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Θεωρήστε ότι και στις δύο περιπτώσεις ισχύει η ανοδική εξίσωση Tafel.

Λύση:

- (α') Η μεταβολή της ενέργειας Gibbs του 1ου σταδίου είναι,

$$\Delta G_1^0 = -FE_1^0$$

Η μεταβολή της ενέργειας Gibbs του 2ου σταδίου είναι,

$$\Delta G_2^0 = -FE_2^0$$

Η μεταβολή της ενέργειας Gibbs της συνολικής αντίδρασης είναι,

$$\Delta G^0 = -nFE^0 = -2FE^0$$

Αλλά, η συνολική αντίδραση προκύπτει από το άθροισμα των δύο επιμέρους σταδίων, συνεπώς,

$$\Delta G^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0$$

Αντικαθιστώντας τις εκφράσεις της ενέργειας Gibbs,

$$-2FE^0 = -FE_1^0 - FE_2^0 \Rightarrow E^0 = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = \frac{0.120 + 0.060}{2} = 0.09 \text{ V}$$

- (β') Το δυναμικό ισορροπίας της συνολικής αντίδρασης θα δίνεται από την εξίσωση Nernst,

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_P^*}{c_A^*} = 0.09 + \frac{8.314 \times 298}{2 \times 96500} \ln \frac{0.005}{0.01} = 0.081 \text{ V}$$

(γ') Εφόσον το 2ο στάδιο είναι αυτό που καθορίζει το ρυθμό, το 1ο στάδιο θα βρίσκεται σε ισορροπία. Συνεπώς,

$$i_1 = F(k_1 c_A e^{\frac{(1-a)F}{RT} E} - k_{-1} c_B e^{-\frac{aF}{RT} E}) = 0$$

Από τη συνθήκη αυτή προκύπτει η συγκέντρωση του ενδιαμέσου B,

$$c_B = \frac{k_1}{k_{-1}} c_A e^{\frac{F}{RT} E}$$

Η πυκνότητα ρεύματος του 2ου σταδίου είναι,

$$i_2 = F(k_2 c_B e^{\frac{(1-a)F}{RT} E} - k_{-2} c_P e^{-\frac{aF}{RT} E})$$

Αντικαθιστώντας την έκφραση του ενδιαμέσου,

$$i_2 = F\left(\frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c_A e^{\frac{(2-a)F}{RT} E} - k_{-2} c_P e^{-\frac{aF}{RT} E}\right)$$

Η πυκνότητα ρεύματος για την συνολική αντίδραση είναι $i = ni_2 = 2i_2$, συνεπώς η εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος από το δυναμικό για τη συνολική αντίδραση είναι,

$$i = 2F\left(\frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c_A e^{\frac{(2-a)F}{RT} E} - k_{-2} c_P e^{-\frac{aF}{RT} E}\right)$$

Συνεπώς, ο ανοδικός συντελεστής Tafel είναι,

$$\beta_a = \frac{2.303RT}{(2-a)F} = \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{(2-0.5) \times 96500} = 0.039 \text{ V}$$

και ο καθοδικός συντελεστής Tafel είναι,

$$\beta_c = \frac{2.303RT}{aF} = \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{0.5 \times 96500} = 0.118 \text{ V}$$

(δ') Εφόσον ισχύει η ανοδική εξίσωση Tafel,

$$\eta_a = -\beta_a \log i^0 + \beta_a \log i$$

μπορεί να προσδιορισθεί η τιμή της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής i^0 ,

$$\log i^0 = \log i - \frac{\eta_a}{\beta_a} = \log 10^{-5} - \frac{0.200}{0.039} = -10.13 \Rightarrow i^0 = 7.41 \times 10^{-11} \text{ A/cm}^2$$

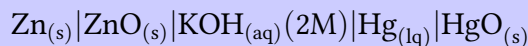
Η πυκνότητα ρεύματος όταν η υπέρταση είναι 0.4 V θα δίνεται και πάλι από την ανοδική εξίσωση Tafel,

$$i = i^0 10^{\frac{\eta_a}{\beta_a}} = 7.41 \times 10^{-11} \times 10^{\frac{0.4}{0.039}} = 1.34 \text{ A/cm}^2$$

Ο ρυθμός παραγωγής του προϊόντος προκύπτει από το νόμο του Faraday,

$$r = -\frac{\nu_P i}{nF} = -\frac{(-1) \times 1.34}{2 \times 96500} = 6.94 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

29. Ένα γαλβανικό κελί αποτελείται από μία κάθοδο HgO και μία άνοδο Zn. Τα υλικά της ανόδου και της καθόδου διαχωρίζονται από χάρτινο διάφραγμα σχήματος δίσκου ακτίνας 0.8 cm και πάχους 0.2 cm εμποτισμένο με διάλυμα 2 M KOH.

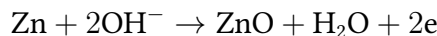


- (α') Να γραφούν οι αντιδράσεις στην άνοδο και στην κάθοδο, η συνολική αντίδραση και η πολικότητα του κελιού
- (β') Να προσδιορισθεί το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος του κελιού.
- (γ') Να περιγραφεί η φορά των ηλεκτρονίων και η φορά των ιόντων όταν το κελί συνδεθεί με εξωτερική αντίσταση και κλείσει το κύκλωμα.
- (δ') Να υπολογισθεί η τάση λειτουργίας του κελιού όταν αυτό διαρρέεται από ρεύμα 50 mA και τα ηλεκτρόδια είναι ιδανικά μη πολούμενα.
- (ε') Να υπολογισθεί ο χρόνος λειτουργίας του κελιού όταν αυτό διαρρέεται από ρεύμα 50 mA και η μάζα του υλικού της ανόδου είναι 2 g και της καθόδου 1 g.

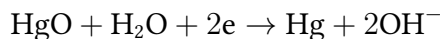
Δεδομένα: $E_{\text{HgO}/\text{Hg}}^0 = 0.0977 \text{ V}$, $E_{\text{ZnO}/\text{Zn}}^0 = -1.260 \text{ V}$, $\lambda_{\text{K}^+} = 73.48 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$, $\lambda_{\text{OH}^-} = 198 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$, $M_{\text{r,HgO}} = 216.591 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A_{\text{r,Zn}} = 65.38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Λύση:

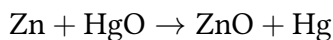
Η αντίδραση στην άνοδο είναι,



Η αντίδραση στην κάθοδο είναι,



Η συνολική αντίδραση που συμβαίνει στο κελί είναι το άθροισμα των παραπάνω,



Η πολικότητα του κελιού είναι εξής: Ο θετικός πόλος στην κάθοδο HgO και ο αρνητικός πόλος στην άνοδο Zn.

Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος θα προκύπτει από τη διαφορά του δυναμικού της καθόδου (+) μείον το δυναμικό της ανόδου (-),

$$E_{\text{eq}} = E_+ - E_-$$

Συνεπώς,

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{HgO}/\text{Hg}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{OH}^-}^2} - \left(E_{\text{ZnO}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{OH}^-}^2} \right)$$

καθώς τα υπόλοιπα χημικά είδη είναι στερεά και η ενεργότητα τους είναι ίση με τη μονάδα. Άρα,

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{HgO/Hg}}^0 - E_{\text{ZnO/Zn}}^0 = 0.0977 + 1.260 = 1.3577 \text{ V}$$

Εφόσον κλείσει το κύκλωμα, στο χάρτινο διάφραγμα θετικά ιόντα (κατιόντα K^+) θα κινούνται από την άνοδο προς την κάθοδο, αρνητικά ιόντα (ανιόντα OH^-) θα κινούνται από την κάθοδο προς την άνοδο και ηλεκτρόνια στο εξωτερικό κύκλωμα θα κινούνται από την άνοδο προς την κάθοδο.

Η τάση λειτουργίας του κελιού είναι,

$$E = \eta_c - \eta_a - IR_s + (E_+ - E_-)$$

Εφόσον τα ηλεκτρόδια είναι ιδανικά μη πολούμενα $\eta_a = \eta_c = 0$.

Η ειδική αγωγιμότητα του διαλύματος στο διάφραγμα είναι,

$$\sigma = F(z_{\text{K}^+} \bar{u}_{\text{K}^+} c_{\text{K}^+} + z_{\text{OH}^-} \bar{u}_{\text{OH}^-} c_{\text{OH}^-}) = \lambda_{\text{K}^+} c_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{OH}^-} c_{\text{OH}^-}$$

καθώς $\lambda_{\text{K}^+} = z_{\text{K}^+} F \bar{u}_{\text{K}^+}$ και $\lambda_{\text{OH}^-} = |z_{\text{OH}^-}| F \bar{u}_{\text{OH}^-}$. Συνεπώς,

$$\sigma = \frac{73.48 \times 2}{1000} + \frac{198 \times 2}{1000} = 0.543 \text{ S/cm}$$

Η αντίσταση του διαφράγματος παχους l και εμβαδού $A = \pi r^2$ είναι,

$$R_s = \frac{l}{A} \frac{1}{\sigma} = \frac{0.2}{\pi \times 0.8^2} \frac{1}{0.543} = 0.183 \Omega$$

Άρα, η τάση λειτουργίας είναι,

$$E = 1.3577 - 10 \times 10^{-3} \times 0.183 = 1.356 \text{ V}$$

Τα γραμμομόρια του υλικού της καθόδου είναι $1/216.591 = 0.0046$ ενώ τα γραμμομόρια του υλικού της ανόδου είναι $2/65.38 = 0.0306$. Συνεπώς, το κελί θα πάψει να λειτουργεί όταν έχουν καταναλωθεί όλα τα γραμμομόρια της καθόδου. Από το νόμο του Faraday,

$$\Delta n_{\text{HgO}} = \frac{It}{nF}$$

άρα, ο χρόνος λειτουργίας θα είναι,

$$t = \frac{nF \Delta n_{\text{HgO}}}{I} = \frac{2 \times 96500 \times 0.0046}{50 \times 10^{-3}} = 17756 \text{ s} = 4.93 \text{ h}$$

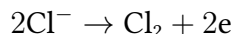
30. Ένα ηλεκτρολυτικό κελί αποτελείται από δύο παράλληλα ηλεκτρόδια, εμβαπισμένα σε διάλυμα 1 M χλωριούχου νατρίου (NaCl). Η επιφάνεια της ανόδου είναι 25 cm^2 και η επιφάνεια της καθόδου 100 cm^2 . Στην άνοδο συμβαίνει η οξείδωση των ιόντων χλωρίου (Cl^-) προς χλώριο (Cl_2) ενώ στην κάθοδο η αναγωγή του νερού (H_2O) προς υδρογόνο (H_2).

- (α') Να γραφούν οι αντιδράσεις στην άνοδο και κάθοδο.
 (β') Να περιγραφεί η συνδεσμολογία της πηγής τάσης με τα ηλεκτρόδια και η φορά των ηλεκτρονίων και των ιόντων στο κελί.
 (γ') Να υπολογισθεί η ελάχιστη τάση που απαιτείται να εφαρμοσθεί μεταξύ ανόδου και καθόδου ώστε να συμβεί η οξείδωση των ιόντων χλωρίου, αν το pH του διαλύματος είναι 7.
 (δ') Να υπολογισθεί ο ρυθμός παραγωγής χλωρίου (σε mol/cm²s) αν η πυκνότητα ρεύματος στην άνοδο είναι 50 mA/cm².
 (ε') Να υπολογισθεί η υπέρταση στην άνοδο, όταν η πυκνότητα ρεύματος στην άνοδο είναι 50 mA/cm².

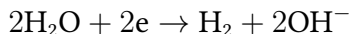
Δεδομένα: $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = 1.358 \text{ V}$, $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = -0.828 \text{ V}$, $\beta_a = 40 \text{ mV}$, $i_a^0 = 6.5 \text{ mA/cm}^2$, $p_{\text{H}_2} = p_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ atm}$.

Λύση:

Η αντίδραση στην άνοδο είναι,



Η αντίδραση στην κάθοδο είναι,



Για να λειτουργήσει το ηλεκτρολυτικό κελί θα πρέπει ο θετικός πόλος της πηγής να συνδεθεί με το ηλεκτρόδιο που επιθυμούμε να παράγει χλώριο ώστε να λειτουργήσει ως άνοδος και ο αρνητικός πόλος της πηγής με το ηλεκτρόδιο που επιθυμούμε να παράγει υδρογόνο ώστε να λειτουργήσει ως κάθοδος. Τα ηλεκτρόνια κινούνται από τον αρνητικό πόλο της πηγής προς την κάθοδο και από την άνοδο προς τον θετικό πόλο της πηγής. Τα κατιόντα νατρίου στο διάλυμα κινούνται από την άνοδο προς την κάθοδο και ανιόντα χλωρίου από την κάθοδο προς την άνοδο.

Το δυναμικό ισορροπίας της ανόδου είναι,

$$E_+ = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{Cl}_2}}{c_{\text{Cl}^-}^2} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln c_{\text{Cl}^-} = 1.358 - \frac{8.314 * 298}{96500} \ln 1 = 1.358 \text{ V}$$

Το δυναμικό ισορροπίας της καθόδου είναι,

$$E_- = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{p_{\text{H}_2} c_{\text{OH}^-}^2} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 - \frac{2.303RT}{F} \log c_{\text{OH}^-} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 + 0.059 \text{pOH}$$

Συνεπώς,

$$E_- = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 + 0.059(14 - \text{pH}) = -0.828 + 0.059 \times 7 = -0.415 \text{ V}$$

Η ελάχιστη τάση για να παραχθεί χλώριο είναι,

$$E = E_+ - E_- = 1.358 - (-0.415) = 1.773 \text{ V}$$

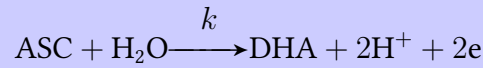
Ο ρυθμός παραγωγής χλωρίου για πυκνότητα ρεύματος 50 mA/cm^2 είναι,

$$r = \frac{i}{nF} = \frac{50 \times 10^{-3}}{2 \times 96500} = 2.59 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2\text{s}$$

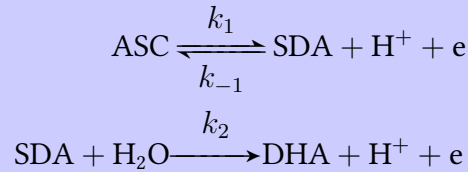
Η υπέρταση στην άνοδο υπολογίζεται από την ανοδική εξίσωση Tafel

$$\eta_a = -\beta_a \log i_a^0 + \beta_a \log i = -0.04 \log 6.5 \times 10^{-3} + 0.04 \log 50 \times 10^{-3} = 0.0354 \text{ V}$$

31. Η οξείδωση του ασκορβικού οξέος (ASC, βιταμίνη C) προς δέυδρο-ασκορβικό οξύ (DHA),



είναι μία αντίδραση δύο σταδίων



όπου το ημι-δέυδρο-ασκορβικό οξύ (SDA) είναι χημικό ενδιάμεσο. Να προσδιορισθεί ο ανοδικός συντελεστής Tafel και η έκφραση της παρατηρούμενης σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης, k , αν το στάδιο που καθορίζει το ρυθμό είναι το 2ο.

Λύση:

Εφόσον το στάδιο που καθορίζει το ρυθμό είναι το 2ο, το 1ο στάδιο θα είναι σε ισορροπία,

$$i_1 = Fk_1c_{\text{ASC}}e^{\frac{(1-a)F}{RT}E} - Fk_{-1}c_{\text{SDA}}e^{-\frac{aF}{RT}E} = 0$$

Συνεπώς η συγκέντρωση του ενδιαμέσου θα είναι,

$$c_{\text{SDA}} = \frac{k_1}{k_{-1}}c_{\text{ASC}}e^{\frac{F}{RT}E}$$

Το ρεύμα που αντιστοιχεί το 2ο στάδιο είναι,

$$i_2 = Fk_2c_{\text{SDA}}e^{\frac{(1-a)F}{RT}E}$$

Αντικαθιστώντας την έκφραση της συγκέντρωσης του ενδιαμέσου,

$$i_2 = F \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c_{\text{ASC}} e^{\frac{(2-a)F}{RT} E}$$

Το συνολικό ρεύμα είναι $i = ni_2$. Δεδομένου ότι η αντίδραση είναι 2 ηλεκτρονίων, $n = 2$,

$$i = 2F \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c_{\text{ASC}} e^{\frac{(2-a)F}{RT} E}$$

Άρα, η παρατηρούμενη k είναι,

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

και ο ανοδικός συντελεστής Tafel,

$$\beta_a = \frac{2.303RT}{(2-a)F} = \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{(2-0.5) \times 96500} = 0.039 \text{ V}$$

32. Κατά την επινικέλωση ενός μεταλλικού αντικειμένου, $\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}$, σε ουδέτερο διάλυμα NiSO_4 υπό σταθερό ρεύμα $I = 5 \text{ A}$ για χρόνο 7200 s , αποτέθηκαν 9 g νικελίου Ni . Ποια η απόδοση του ρεύματος και ποιο το pH μετά το πέρας της ηλεκτρόλυσης, αν η παράλληλη αντίδραση που συμβαίνει στο ηλεκτρόδιο είναι η αναγωγή του νερού $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$. Δίνονται: $A_{\text{r,Ni}} = 58.7 \text{ g/mol}$ και όγκος διαλύματος 1 L (Θεωρήστε ότι τα υδροξυλικά δεν αντιδρούν ούτε ηλεκτρολύονται στα ηλεκτρόδια).

Λύση:

Ο νόμος του Faraday για την απόθεση του νικελίου είναι,

$$m_{\text{Ni}} = \frac{\epsilon_c I t A_{\text{r,Ni}}}{nF}$$

Συνεπώς, η απόδοση ρεύματος είναι,

$$\epsilon_c = \frac{n m_{\text{Ni}} F}{I t A_{\text{r,Ni}}} = \frac{2 \times 9 \times 96500}{5 \times 7200 \times 58.7} = 0.82$$

Το ρεύμα που αντιστοιχεί στην αναγωγή του νερού νερού είναι $(1 - \epsilon_c) \times I$. Συνεπώς, από το νόμο του Faraday για την παραγωγή υδροξυλίων έχουμε,

$$x_{\text{OH}^-} = \frac{(1 - \epsilon_c) \nu_{\text{OH}^-} I t}{nF} = \frac{0.18 \times 2 \times 5 \times 7200}{2 \times 96500} = 0.067 \text{ mol}$$

Εφόσον ο όγκος του διαλύματος είναι 1 L , η συγκέντρωση των υδροξυλίων είναι 0.067 M . Το pH το διαλύματος μετά το πέρας της ηλεκτρόλυσης θα είναι,

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log c_{\text{OH}^-} = 14 + \log 0.067 = 13.83$$

33. Έστω το γαλβανικό κελί (μπαταρία Leclanché), $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{H}^+|\text{Mn}_2\text{O}_3|\text{MnO}_2$, σε πρότυπες συνθήκες. Να προσδιοριστεί αν μπορεί να λειτουργήσει με τη μπαταρία αυτή μία συσκευή που απαιτεί 0.25 A και 1 V, αν η συνολική αντίσταση λόγω υπερτάσεων και της αντίστασης του ηλεκτρολύτη είναι 2 Ω. Δίνονται: $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.76 \text{ V}$ και $E_{\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2}^0 = 0.8 \text{ V}$.

Λύση:

Το δυναμικό της μπαταρίας είναι

$$E_{\text{cell}} = E_+ - E_- = 0.8 - (-0.76) = 1.56 \text{ V}$$

Εφόσον από την μπαταρία περνούν 0.25 A και η εσωτερική της αντίσταση είναι 2 Ω, η τάση της εν λειτουργία θα είναι,

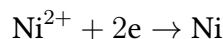
$$V = E_{\text{cell}} - IR_{\Omega} = 1.56 - 0.25 \times 2 = 1.06 \text{ V}$$

Παρατηρούμε ότι το δυναμικό της μπαταρίας εν λειτουργία επαρκεί για τη λειτουργία της συσκευής.

34. Μία μονάδα επινικέλωσης αποτελείται από δέκα ηλεκτρολυτικά κελιά σε σειρά και λειτουργεί με ρεύμα 1 A. (α) Να γραφεί η αντίδραση αναγωγής του νικελίου. (β) Να υπολογιστεί ο χρόνος που απαιτείται για την επινικέλωση δέκα όμοιων τετράγωνων μεταλλικών πλακών πλευράς 0.1 m η κάθε μία, με μεταλλική επικάλυψη 2 μm. Πυκνότητα νικελίου $d_{\text{Ni}} = 8.9 \text{ g/cm}^3$, ατομικό βάρος $A_{\text{r,Ni}} = 58.69 \text{ g/mol}$.

Λύση:

Η αντίδραση αναγωγής του νικελίου είναι,



Η μάζα του παραγόμενου νικελίου σε ένα από τα κελιά δίνεται από το νόμο του Faraday,

$$m = \frac{\nu_{\text{Ni}^{2+}} It A_{\text{r,Ni}}}{nF}$$

Αλλά,

$$m = d_{\text{Ni}} V = d_{\text{Ni}} a^2 h$$

όπου a το μήκος της πλευράς και h το πάχος της επικάλυψης. Συνεπώς, ο χρόνος που απαιτείται για την επικάλυψη της μίας πλάκας με νικέλιο πάχους h είναι,

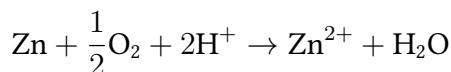
$$t = \frac{nF d_{\text{Ni}} a^2 h}{\nu_{\text{Ni}^{2+}} I A_{\text{r,Ni}}} = \frac{2 \times 96500 \times 8.9 \times 10^2 \times 2 \cdot 10^{-4}}{1 \times 1 \times 58.69} = 583.26 \text{ s} \approx 9.72 \text{ h}$$

Δεδομένου ότι τα κελιά είναι σε σειρά, διαρρέονται από το ίδιο ρεύμα συνεπώς στον παραπάνω χρόνο θα έχουν επαλυφθεί και τα 10 κελιά.

35. Έστω ένα γαλβανικό κελί όπου στην άνοδο συμβαίνει η οξείδωση του ψευδαργύρου $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ και στην κάθοδο η αναγωγή του οξυγόνου, $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. (α) Να γραφεί η συνολική αντίδραση που συμβαίνει στο κελί. (β) Να υπολογιστεί το θεωρητικά προβλεπόμενο δυναμικό του κελιού. (γ) Να υπολογιστεί το δυναμικό λειτουργίας όταν το κελί διαρρέεται από ρεύμα $I = 100 \text{ mA}$ και οι υπερτάσεις σε άνοδο και κάθοδο είναι πρακτικά μηδενικές. (δ) Να προταθούν τρόποι αύξησης του δυναμικού λειτουργίας υπό τις παραπάνω συνθήκες. Ειδική αγωγιμότητα διαλύματος $\sigma = 0.1 \text{ S/cm}$, απόσταση ηλεκτροδίων $l = 1 \text{ cm}$, εμβαδόν ηλεκτροδίων $A = 1 \text{ cm}^2$, $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1.229 \text{ V}$, $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.762 \text{ V}$.

Λύση:

Η συνολική αντίδραση προκύπτει αθροίζοντας τις δύο ημι-αντιδράσεις,



Το θεωρητικά προβλεπόμενο δυναμικό του κελιού θα είναι,

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{c}}^0 - E_{\text{a}}^0 = 1.229 - (-0.762) = 1.991 \text{ V}$$

Η τάση λειτουργίας του κελιού είναι,

$$V = \eta_{\text{a}} - \eta_{\text{c}} - IR_{\Omega} + E_{\text{cell}}$$

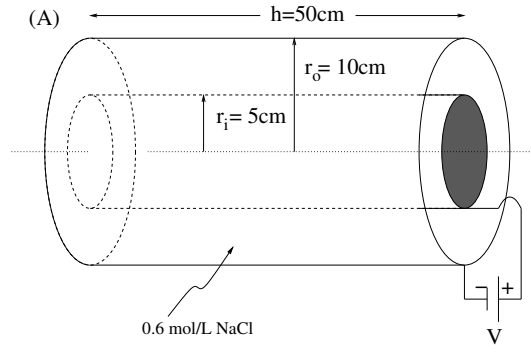
Εφόσον οι υπερτάσεις είναι μηδέν, η τάση λειτουργίας είναι,

$$V = -I \frac{l}{A} \frac{1}{\sigma} + E_{\text{eq}} = -0.1 \times \frac{1}{1} \frac{1}{0.1} + 1.991 = 0.991 \text{ V}$$

Για να αυξηθεί το δυναμικό λειτουργίας υπό τις παραπάνω συνθήκες θα πρέπει:

(α) να αυξηθεί η επιφάνεια των ηλεκτροδίων, A , (β) να μειωθεί η απόσταση των ηλεκτροδίων l , (γ) να αυξηθεί η αγωγιμότητα του διαλύματος σ .

36. Στον ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα του σχήματος εισέρχεται ουδέτερο υδατικό διάλυμα NaCl συγκέντρωσης $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Στην άνοδο συμβαίνει οξείδωση των ιόντων χλωρίου, $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$, με απόδοση ρεύματος $\varepsilon_{\text{c}}^{(\text{a})} = 0.965$, και στην κάθοδο αναγωγή του νερού, $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ με απόδοση ρεύματος $\varepsilon_{\text{c}}^{(\text{c})} = 1$. Να υπολογισθούν: (α) η απαιτούμενη διαφορά δυναμικού V μεταξύ των ηλεκτροδίων, ώστε ο ρυθμός παραγωγής χλωρίου να είναι $1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$, (β) το pH μετά από 1 min ηλεκτρόλυσης. Οι κινητικές ακολουθούν τις αντίστοιχες εξισώσεις Tafel. Δίνονται: $\beta_{\text{a}} = 0.06 \text{ V}$, $\beta_{\text{c}} = 0.118 \text{ V}$, $i_{\text{a}}^0 = 6.47 \times 10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, $i_{\text{c}}^0 = 1.14 \times 10^{-5} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, $E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^0 = 1.36 \text{ V}$, $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = -0.83 \text{ V}$, $\lambda_{\text{Na}^+} = 50.08 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, $\lambda_{\text{Cl}^-} = 76.31 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$.



Λύση:

Εφόσον ο ρυθμός παραγωγής χλωρίου είναι $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$, το απαιτούμενο ρεύμα θα υπολογισθεί από το νόμο του Faraday,

$$\frac{dn_{\text{Cl}_2}}{dt} = \frac{\nu_{\text{Cl}_2} \varepsilon_c^{(a)} I}{nF}$$

δηλαδή,

$$I = \frac{nF}{\nu_{\text{Cl}_2} \varepsilon_c^{(a)}} \frac{dn_{\text{Cl}_2}}{dt} = \frac{2 \times 96500}{1 \times 0.965} \times 1 \times 10^{-4} = 20 \text{ A}$$

Το εμβαδόν της ανόδου είναι $A_a = 2\pi r_i h = 2 \times 3.14 \times 5 \times 50 = 1570 \text{ cm}^2$. Άρα, η πυκνότητα ρεύματος στην άνοδο είναι $i_a = I/A_a = 20/1570 = 0.0127 \text{ A/cm}^2$. Η υπέρταση στην άνοδο δίνεται από την ανοδική εξίσωση Tafel,

$$\eta_a = -\beta_a \log i_a^0 + \beta_a \log i_a = -0.06 \log(6.47 \times 10^{-3}) + 0.06 \log(0.0127) = 0.0175 \text{ V}$$

Το εμβαδόν της καθόδου είναι $A_c = 2\pi r_o h = 2 \times 3.14 \times 10 \times 50 = 3140 \text{ cm}^2$. Άρα, η πυκνότητα ρεύματος στην κάθοδο είναι $i_c = I/A_c = 20/3140 = 0.0064 \text{ A/cm}^2$. Η υπέρταση στην κάθοδο δίνεται από την καθοδική εξίσωση Tafel,

$$\eta_c = \beta_c \log i_c^0 - \beta_c \log i_c = 0.118 \log(1.14 \times 10^{-5}) - 0.118 \log(0.0064) = -0.324 \text{ V}$$

Η ειδική αγωγιμότητα του διαλύματος είναι,

$$\sigma = F^2 z_{\text{Na}^+}^2 u_{\text{Na}^+} c_{\text{Na}^+} + F^2 z_{\text{Cl}^-}^2 u_{\text{Cl}^-} c_{\text{Cl}^-} = F z_{\text{Na}^+} \bar{u}_{\text{Na}^+} c + F |z_{\text{Cl}^-}| \bar{u}_{\text{Cl}^-} c = c(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})$$

Άρα,

$$\sigma = \frac{0.6 \times (50.08 + 76.31)}{1000} = 0.076 \text{ S/cm}$$

Η πτώση τάσης στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα καθορίζεται από το νόμο του Ohm,

$$i = -\sigma \frac{d\Phi}{dr} \Rightarrow \frac{d\Phi}{dr} = -\frac{I}{A\sigma}$$

όπου $A = 2\pi r h$. Άρα η πτώση τάσης στο διάλυμα είναι,

$$\Delta\Phi_s = \Phi_a - \Phi_c = \frac{I}{2\pi\sigma h} \ln \frac{r_o}{r_i} = \frac{20}{2 \times 3.14 \times 0.076 \times 50} \ln \frac{10}{5} = 0.581 \text{ V}$$

Το δυναμικό ισορροπίας στην άνοδο δίνεται από την εξίσωση Nernst,

$$E_{\text{eq,a}} = E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \frac{1}{c_{\text{Cl}^-}^2} = 1.36 - \frac{8.314 \times 298}{96500} \ln 0.6 = 1.373 \text{ V}$$

Το δυναμικό ισορροπίας στην κάθοδο δίνεται από την εξίσωση Nernst,

$$E_{\text{eq,c}} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+}^0 + \frac{RT}{2F} \frac{1}{c_{\text{OH}^-}^2} = -0.83 - \frac{8.314 \times 298}{96500} \ln(1 \times 10^{-7}) = -0.416 \text{ V}$$

δεδομένου ότι το διάλυμα είναι αρχικά ουδέτερο, άρα η συγκέντρωση των υδροξυλίων είναι 10^{-7} M .

Το απαιτούμενο δυναμικό θα είναι,

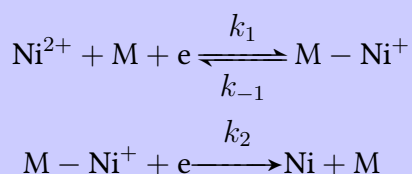
$$V = \eta_a - \eta_c + \Delta\Phi_s + (E_{\text{eq,a}} - E_{\text{eq,c}}) = 0.0175 + 0.324 + 0.581 + (1.373 + 0.416) = 2.711 \text{ V}$$

Τα γραμμομόρια των υδροξυλίων που παράγονται στην κάθοδο μετά από 1 min ηλεκτρόλυσης υπολογίζονται από το νόμο του Faraday,

$$\Delta n_{\text{OH}^-} = \frac{\nu_{\text{OH}^-} It}{nF} = \frac{2 \times 20 \times 60}{2 \times 96500} = 0.012 \text{ mol}$$

Ο όγκος του ηλεκτρολυτικού διαλύματος είναι $V_s = \pi r_o^2 h - \pi r_i^2 h = 11775 \text{ cm}^3$. Άρα η συγκέντρωση των υδροξυλίων είναι $c_{\text{OH}^-} = 0.012/11775 = 1 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$, δηλαδή 0.001 M. Το pOH το διαλύματος είναι 3, δηλαδή το pH = 14 - pOH = 11.

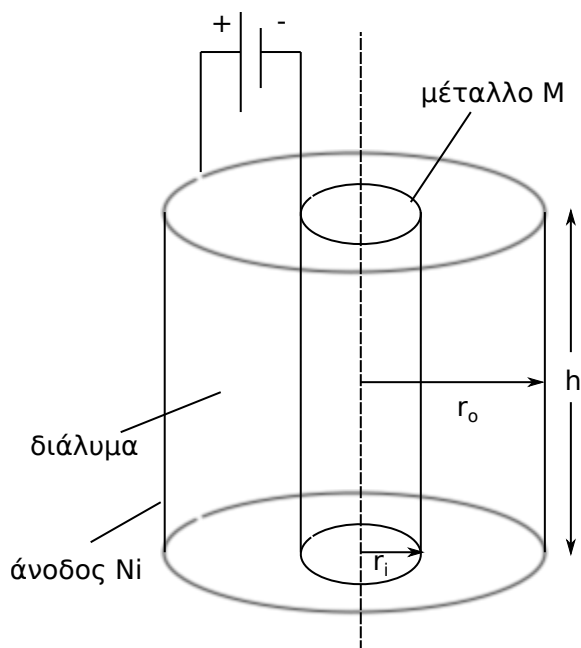
37. Ένα ηλεκτρολυτικό κελί επινικέλωσης ενός κυλίνδρου μετάλλου M διάστασης $h = 20 \text{ cm}$ και $r_i = 5 \text{ cm}$ χρησιμοποιεί άνοδο νικελίου σωληνοειδούς σχήματος διάστασης $h = 20 \text{ cm}$ και $r_o = 10 \text{ cm}$ τοποθετημένη ομοαξονικά γύρω από τον μεταλλικό κύλινδρο. Ο μηχανισμός αναγωγής του νικελίου στην κάθοδο (μέταλλο M) έχει ως ενδιάμεσο το μονοσθενές νικέλιο προσροφημένο στο μέταλλο (M-Ni⁺),



- (α') Να βρεθεί η εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος από το δυναμικό του μετάλλου M, υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης.
- (β') Να προσδιορισθεί ο καθοδικός συντελεστής Tafel για πολύ αρνητικές τιμές του δυναμικού του μετάλλου M.
- (γ') Να υπολογισθεί η απαιτούμενη τάση V ώστε το κελί να διαρρέεται από ρεύμα $I = 10 \text{ A}$ αν η ειδική αγωγιμότητα του διαλύματος είναι $\sigma = 0.05 \text{ S/cm}$, η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής στην κάθοδο είναι $i^0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ και η υπέρταση στην άνοδο είναι πρακτικά μηδέν. Ισχύει η εξίσωση Tafel και το διάλυμα φέρεται ως ωμικός αγωγός.

(δ') Να υπολογισθεί ο χρόνος που απαιτείται ώστε να σχηματισθεί 1 g νικελίου, αν η απόδοση ρεύματος είναι 96%.

Δίνονται: Ατομικό βάρος νικελίου $A_{r,Ni} = 58.69 \text{ g/mol}$, $F = 96500 \text{ C/mol}$, $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, $a = 0.5$, $E_{\text{cell}} = 0.2 \text{ V}$.



Λύση:

(α') Ο πιο απλός τρόπος να επιλυθεί αυτή η άσκηση είναι να αντιμετωπίσουμε αρχικά το ηλεκτροχημικό πρόβλημα ως ένα απλό πρόβλημα ετερογενούς αντίδρασης δύο σταδίων όπου κατά το 1ο στάδιο έχουμε την αντίδραση προσρόφησης και εκρόφησης των ιόντων νικελίου στο στερεό μέταλλο M και κατά το 2ο στάδιο μία μονομοριακή ετερογενή αντίδραση.

Έτσι, ο ρυθμός κάθε σταδίου είναι,

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1(E)c_{Ni^{2+}}(1 - \theta) - k_{-1}(E)\theta \\ r_2 &= k_2(E)\theta \end{aligned}$$

όπου θ το κλάσμα κάλυψης του είδους $M-Ni^+$.

Εφόσον θεωρούμε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, ο ρυθμός του 1ου σταδίου θα είναι ίσος με το ρυθμό του 2ου σταδίου, $r_1 = r_2$. Από τη σχέση αυτή υπολογίζουμε την εξίσωση που διέπει το κλάσμα κάλυψης θ , προκειμένου να το εξαλείψουμε,

$$\theta = \frac{k_1(E)c_{Ni^{2+}}}{k_1(E)c_{Ni^{2+}} + k_{-1}(E) + k_2(E)}$$

Ο ρυθμός της συνολικής αντίδρασης θα είναι $r = r_1 = r_2$. Αντικαθιστώντας την έκφραση του θ στην r_2 έχουμε,

$$r = \frac{k_1(E)k_2(E)c_{\text{Ni}^{2+}}}{k_1(E)c_{\text{Ni}^{2+}} + k_{-1}(E) + k_2(E)}$$

Τώρα, αρχίζουμε να αντιμετωπίζουμε το ηλεκτροχημικό πρόβλημα. Γνωρίζουμε (βλ. Τυπολόγιο) ότι $i = -nFr$ και οι ειδικές ταχύτητες είναι εκθετικές σχέσεις του δυναμικού του ηλεκτροδίου E . Συνεπώς, η πυκνότητα ρεύματος, i , υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης είναι,

$$\begin{aligned} i &= -2F \frac{k_1^0 e^{-\frac{aF}{RT}E} k_2^0 e^{-\frac{aF}{RT}E} c_{\text{Ni}^{2+}}}{k_1^0 e^{-\frac{aF}{RT}E} c_{\text{Ni}^{2+}} + k_{-1}^0 e^{\frac{(1-a)F}{RT}E} + k_2^0 e^{-\frac{aF}{RT}E}} \\ &= -2F \frac{k_1^0 k_2^0 e^{-\frac{2aF}{RT}E} c_{\text{Ni}^{2+}}}{(k_1^0 c_{\text{Ni}^{2+}} + k_2^0) e^{-\frac{aF}{RT}E} + k_{-1}^0 e^{\frac{(1-a)F}{RT}E}} \end{aligned}$$

(β') Για πολύ αρνητικές (καθοδικές) τιμές του δυναμικού E ο δεύτερος όρος του παρονομαστή τείνει στο μηδέν, $e^{\frac{(1-a)F}{RT}E} \rightarrow 0$. Συνεπώς, η πυκνότητα ρεύματος γράφεται,

$$i = -2F \frac{k_1^0 k_2^0 c_{\text{Ni}^{2+}} e^{-\frac{2aF}{RT}E}}{(k_1^0 c_{\text{Ni}^{2+}} + k_2^0) e^{-\frac{aF}{RT}E}} = -2F \frac{k_1^0 k_2^0 c_{\text{Ni}^{2+}}}{k_1^0 c_{\text{Ni}^{2+}} + k_2^0} e^{-\frac{aF}{RT}E}$$

Παρατηρώντας την σχέση αυτή διακρίνουμε ότι είναι της μορφής $i = -2Fk10^{-\frac{E}{\beta_c}}$, συνεπώς ο καθοδικός συντελεστής Tafel είναι,

$$\beta_c = \frac{2.303RT}{aF} = \frac{2.303 \times 8.314[\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}] \times 298[\text{K}]}{0.5 \times 96500[\text{Cmol}^{-1}]} = 0.118 \text{ V}$$

(γ') Η απαιτούμενη τάση V ώστε το κελί να διαρρέεται από ρεύμα 10 A θα υπολογιστεί από τον 2ο νόμο του Kirchhoff, όπως εφαρμόζεται σε ηλεκτρολυτικό κελί,

$$V = \eta_a - \eta_c + \Delta\phi_s + E_{\text{cell}}$$

Σύμφωνα με τα δεδομένα, η υπέρταση στην άνοδο είναι μηδέν $\eta_a = 0$. Η υπέρταση στην κάθοδο θα δίνεται από την καθοδική εξίσωση Tafel. Η κάθοδος έχει εμβαδό $A = 2\pi r_i h$ άρα η υπέρταση στην κάθοδο, όταν διαρέεται από 10 A είναι,

$$\begin{aligned} \eta_c &= \beta_c \log i^0 - \beta_c \log \frac{I}{A} \\ &= 0.118[\text{V}] \times \log 10^{-6}[\text{Acm}^{-2}] - 0.118[\text{V}] \times \log \frac{10[\text{A}]}{2 \times 3.14 \times 5[\text{cm}] \times 20[\text{cm}]} \\ &= -0.496 \text{ V} \end{aligned}$$

Εφόσον το διάλυμα φέρεται ως ωμικός αγωγός, η πτώση τάσης $\Delta\phi_s$ θα βρεθεί ολοκληρώνοντας τη σχέση $i = -\sigma \frac{d\phi}{dr}$, δηλαδή,

$$\frac{I}{2\pi hr} = -\sigma \frac{d\phi}{dr} \Rightarrow \int_{\phi_i}^{\phi_o} d\phi = -\frac{I}{2\pi h\sigma} \int_{r_i}^{r_o} \frac{dr}{r} \Rightarrow \Delta\phi_s = -\frac{I}{2\pi h\sigma} \ln \frac{r_i}{r_o}$$

Άρα, η πτώση τάσης στο διάλυμα είναι,

$$\Delta\phi_s = -\frac{10[\text{A}]}{2 \times 3.14 \times 20[\text{cm}] \times 0.05[\text{Scm}^{-1}]} \ln \frac{5[\text{cm}]}{10[\text{cm}]} = 1.1 \text{ V}$$

Συνεπώς, η απαιτούμενη τάση είναι,

$$V = 0 - (-0.496) + 1.1 + 0.2 = 1.8 \text{ V}$$

- (δ') Ο χρόνος που απαιτείται για να σχηματισθεί 1 g νικελίου θα υπολογισθεί από το νόμο του Faraday. Για να τον εφαρμόσουμε σωστά θυμόμαστε ότι η απόδοση δεν είναι 100%, μόνο ένα ποσοστό του ρεύματος καταναλώνεται για την παραγωγή του προϊόντος. Συνεπώς,

$$t = -\frac{nF\Delta m}{\varepsilon_c \nu I A_r}$$

όπου $n = 2$ το πλήθος των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται και $\nu = 1$ ο στοιχειομετρικός συντελεστής του νικελίου. Το ρεύμα I θεωρείται αρνητικό στην κάθοδο, όπου γίνεται η αντίδραση. Άρα,

$$t = -\frac{2 \times 96500[\text{Cmol}^{-1}] \times 1[\text{g}]}{0.96 \times 1 \times (-10[\text{A}]) \times 58.69[\text{gmol}^{-1}]} = 342.6 \text{ s}$$

— Κεφάλαιο 12 —

Εξωτικές αντιδράσεις

To be done!