



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
Εργαστήριο Φυσικοχημείας

Χημική Κινητική & Ηλεκτροχημεία

Εργαστηριακές Ασκήσεις

Επιμέλεια: Αντώνης Καραντώνης

2022

Περιεχόμενα

Πρόλογος	xiii
1 Εισαγωγή	1
1.1 Κανονισμός εργαστηρίου	1
1.2 Κανόνες Υγιεινής και Ασφάλειας	3
1.3 Κανόνες Συγγραφής Εργασίας	5
1.3.1 Η δομή της εργασίας	5
1.3.2 Η μορφή της εργασίας	6
2 Ηλεκτρολυτική παραγωγή χλωρίου	11
2.1 Σκοπός της άσκησης	11
2.2 Θεωρητικό μέρος	11
2.2.1 Παραγωγή χλωρίου	11
2.2.2 Παραγωγή υποχλωριώδους νατρίου	14
2.2.3 Παραγωγή υποχλωριώδους οξέος	16
2.2.4 Μοντελοποίηση αντιδραστήρα χλωρίωσης	17
2.2.5 Ποσοτικός προσδιορισμός ενεργού χλωρίου	19
2.3 Πειραματικό μέρος	20
3 Ηλεκτροχημική σύνθεση υποξειδίου του χαλκού	23
3.1 Σκοπός της άσκησης	23
3.2 Θεωρητικό μέρος	23
3.2.1 Η κατάσταση του χαλκού με αριθμό οξείδωσης (I)	23
3.2.2 Ανοδική οξείδωση του χαλκού	24
3.3 Πειραματικό μέρος	25
4 Κυκλική βολταμετρία	29
4.1 Σκοπός της άσκησης	29
4.2 Θεωρητικό μέρος	30
4.2.1 Αντιστρεπτές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις	30
4.2.2 Περιγραφή του συστήματος	32

Περιεχόμενα

4.2.3	Διατύπωση του προβλήματος διάχυσης για σταθερό E	32
4.2.4	Διατύπωση του προβλήματος διάχυσης για χρονικά μεταβαλλόμενο E	35
4.3	Πειραματικό μέρος	37
4.3.1	Πειραματική διάταξη	37
4.3.2	Πειραματική διαδικασία	39
4.3.3	Ερωτήσεις - Υπολογισμοί	40
5	Κίνηση των ιόντων υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου - Αγωγιμομετρία	43
5.1	Σκοπός της άσκησης	43
5.2	Θεωρητικό μέρος	43
5.2.1	Ηλεκτρομεταφορά	43
5.2.2	Προσδιορισμός της οριακής ταχύτητας των ιόντων	48
5.2.3	Αγωγιμότητα, γραμμομοριακή και ισοδύναμη αγωγιμότητα	48
5.2.4	Επίδραση της συγκέντρωσης	51
5.3	Πειραματικό μέρος	53
5.3.1	Προσδιορισμός της οριακής ταχύτητας	53
5.3.2	Προσδιορισμός της ισοδύναμης αγωγιμότητας	54
6	Αριθμοί μεταφοράς	59
6.1	Σκοπός της άσκησης	59
6.2	Θεωρητικό μέρος	59
6.2.1	Αριθμοί μεταφοράς	59
6.2.2	Αριθμοί μεταφοράς κατά την ηλεκτρόλυση του νερού	61
6.2.3	Η μέθοδος Hittorf	64
6.3	Πειραματικό μέρος	69
7	Αναδιαλυτική ποτενσιομετρία	71
7.1	Σκοπός της άσκησης	71
7.2	Εισαγωγή	71
7.3	Αρχή της μεθόδου	72
7.3.1	Σχηματισμός του ηλεκτροδίου υδραργύρου	72
7.3.2	Προσυγκέντρωση του μετάλλου	73
7.3.3	Αναδιάλυση του μετάλλου	76
7.3.4	Προσδιορισμός του χρόνου αναδιάλυσης	78
7.3.5	Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ιόντων στο διάλυμα	79
7.4	Πειραματικό μέρος	80
7.5	Επεξεργασία αποτελεσμάτων	81

8	Αναδιαλυτική βολταμμετρία	85
8.1	Σκοπός της άσκησης	85
8.2	Θεωρητικό μέρος	85
8.2.1	Ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία	86
8.3	Πειραματικό μέρος	91
8.3.1	Αναδιαλυτική βολταμμετρία - Περιγραφή της διάταξης	91
8.3.2	Αναδιαλυτική βολταμμετρία - Ορισμός παραμέτρων	95
8.3.3	Αναδιαλυτική βολταμμετρία - Διεξαγωγή των μετρήσεων	96
9	Ηλεκτροδιακά δυναμικά - Τάση διάσπασης	99
9.1	Σκοπός της άσκησης	99
9.2	Ηλεκτροδιακά δυναμικά	99
9.3	Τάση διάσπασης	105
9.4	Πειραματικό μέρος	109
9.4.1	Προσδιορισμός ηλεκτροδιακών δυναμικών - δυναμικού γαλβανικού στοιχείου	109
9.4.2	Προσδιορισμός τάσης διάσπασης	110
10	Κινητική μελέτη της ενζυμικής υδρόλυσης της ουρίας	113
10.1	Σκοπός της άσκησης	113
10.2	Θεωρητικό μέρος	113
10.2.1	Υδρόλυση της ουρίας	114
10.2.2	Μηχανισμός της καταλυτικής υδρόλυσης της ουρίας	114
10.2.3	Οριακές περιπτώσεις του ρυθμού της ενζυμικής αντίδρασης	116
10.2.4	Προσδιορισμός των κινητικών σταθερών	117
10.3	Πειραματικό μέρος	118
10.3.1	Αντιδραστήρια και διατάξεις	118
10.3.2	Πειραματική διαδικασία	119
10.3.3	Ανάλυση των αποτελεσμάτων	119
11	Φωτόλυση του οξαλικού οξέος - Χημικό Ακτινόμετρο	123
11.1	Σκοπός της άσκησης	123
11.2	Θεωρητικό μέρος	123
11.3	Πειραματικό μέρος	126
11.3.1	Διάταξη - Αντιδραστήρια	128
11.3.2	Διεξαγωγή των μετρήσεων	128
11.3.3	Υπολογισμοί	129

12 Μελέτη της κινητικής ετερογενούς αντίδρασης: Προσβολή AgBr από KJ και παρατήρηση στο μικροσκόπιο	131
12.1 Σκοπός της άσκησης	131
12.2 Θεωρητικό μέρος	131
12.3 Πειραματικό μέρος	135
12.3.1 Παρασκευή των δοκιμών AgBr	135
12.3.2 Διεξαγωγή των μετρήσεων	135
12.3.3 Υπολογισμοί	136
13 Κινητική μελέτη της όξινης υδρόλυσης (ιμβερτοποίησης) της σακχαρόζης	139
13.1 Σκοπός της άσκησης	139
13.2 Θεωρητικό μέρος	139
13.2.1 Ειδική όξινη κατάλυση	139
13.3 Ιμβερτοποίηση του καλαμοσακχάρου	141
13.4 Πειραματικό μέρος	145
13.4.1 Διάταξη και μετρήσεις	145
13.4.2 Υπολογισμοί	145
14 Μέτρηση ειδικής επιφάνειας	147
14.1 Σκοπός της άσκησης	147
14.2 Θεωρητικό μέρος	147
14.2.1 Ρόφηση	147
14.2.2 Ισόθερμες φυσικής ρόφησης	149
14.2.3 Πορώδη Υλικά	152
14.2.4 Ειδική επιφάνεια	153
14.2.5 Μέτρηση ειδικής επιφάνειας - μέθοδος BET	154
14.3 Πειραματικό μέρος	157
14.3.1 Προετοιμασία του δείγματος	157
14.3.2 Μέτρηση του δείγματος	157
14.3.3 Υπολογισμός του προσροφούμενου όγκου αερίου από το δείγμα	158
14.3.4 Χαρακτηριστικά προσροφούμενων αερίων	159
14.3.5 Χαρακτηριστικά των ψυκτικών μέσων	159
14.3.6 Συσκευή μέτρησης	159
15 Κινητική μελέτη της όξινης υδρόλυσης του οξικού αιθυλεστέρα	163
15.1 Σκοπός της άσκησης	163
15.2 Θεωρητικό μέρος	163
15.2.1 Μηχανισμός της όξινης υδρόλυσης παραγώγων των καρβοξυλικών οξέων	163

15.2.2	Προσδιορισμός της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης	165
15.2.3	Προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης	166
15.3	Πειραματικό μέρος	166
I	Πρότυπα δυναμικά ηλεκτροδίων	169
II	Ισοδύναμες αγωγιμότητες ηλεκτρολυτών	175
III	Ιοντικές αγωγιμότητες κατιόντων και ανιόντων	177
IV	Συντελεστές διάχυσης κατιόντων και ανιόντων	179
V	Διάταξη αγωγιμομέτρου	181
VI	Οπτικό ή Σύνθετο Μικροσκόπιο	183
VII	Φυσικό και πολωμένο φως	189

Πίνακας Συμβόλων

A	εμβαδόν επιφάνειας ηλεκτροδίου ή διατομής αγωγού
A	παράγοντας συχνότητας
A	σταθερά οριακού τύπου Debye - Hückel
$A_{r,k}$	ατομικό ή μοριακό βάρος συστατικού τύπου k
a	παράγοντας συμμετρίας
a_k	ενεργότητα σωματιδίων τύπου k
C	ειδική χωρητικότητα
c_k	στοιχειομετρική συγκέντρωση σωματιδίων τύπου k
D_k	συντελεστής διάχυσης σωματιδίων τύπου k
$\mathcal{E}$	ένταση ηλεκτρικού πεδίου
E	δυναμικό ηλεκτροδίου
E^0	πρότυπο δυναμικό
$E^{0'}$	φαινόμενο πρότυπο δυναμικό
E_{cell}	δυναμικό γαλβανικού κελιού
E_{cell}^0	πρότυπο δυναμικό γαλβανικού κελιού
E_a	ενέργεια ενεργοποίησης
E_{eq}	δυναμικό ισορροπίας
F	δύναμη
G	ενέργεια Gibbs
I	ηλεκτρικό ρεύμα
I	ιοντική ισχύς
i	πυκνότητα ρεύματος
i^0	πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής
j_k	ροή σωματιδίων τύπου k
K	σταθερά ισορροπίας χημικής αντίδρασης ή διάστασης ηλεκτρολύτη
K_M	σταθερά Michaelis
k^0	πρότυπη σταθερά ταχύτητας
k_{cat}	καταλυτική σταθερά
k_m	σταθερά ταχύτητας (ειδική ταχύτητα) αντίδρασης
m_k	μάζα συστατικού τύπου k
n	συνολική τάξη αντίδρασης

n	πλήθος ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται σε μία αντίδραση
n_k	αριθμός γραμμομορίων ή σωματιδίων τύπου k
p	πίεση
pH	αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος ενεργότητας υδρογονοκατιόντων
pK	αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος σταθεράς ισορροπίας
Q	θερμότητα
q	ηλεκτρικό φορτίο
R_s	αντίσταση ηλεκτρολυτικού διαλύματος
r_m	ρυθμός αντίδρασης m
$r_{k,m}$	ρυθμός μεταβολής είδους k στην αντίδραση m
T	θερμοκρασία
t	χρόνος
t_k	αριθμός μεταφοράς ιόντων τύπου k
u_k	ευκινησία σωματιδίων τύπου k
$\bar{u}_k$	συμβατική ευκινησία ιόντων τύπου k
V	όγκος
V	εφαρμοζόμενη τάση
v	ρυθμός μεταβολής δυναμικού
$\mathbf{v}_k$	ταχύτητα σωματιδίων τύπου k
z_k	αριθμός φορτίου συστατικού τύπου k
α	βαθμός διάστασης ηλεκτρολύτη
β_a	ανοδικός συντελεστής Tafel
β_c	καθοδικός συντελεστής Tafel
Γ_k	επιφανειακή συγκέντρωση είδους k
γ_k	συντελεστής ενεργότητας σωματίδων τύπου k
$\gamma_{\pm}$	μέσος συντελεστής ενεργότητας
ΔG^0	πρότυπη μεταβολή ενέργειας Gibbs
ε	διηλεκτρική σταθερά
ε_r	σχετική διηλεκτρική σταθερά
ϵ_c	απόδοση ρεύματος
η	υπέρταση
θ	κλάσμα κάλυψης
Λ	γραμμομοριακή αγωγιμότητα
Λ^*	ισοδύναμη αγωγιμότητα
Λ_{∞}	γραμμομοριακή αγωγιμότητα σε άπειρη αραιώση
Λ_{∞}^*	ισοδύναμη αγωγιμότητα σε άπειρη αραιώση
λ_k	γραμμομοριακή ιοντική αγωγιμότητα ιόντων τύπου k
λ_k^*	ισοδύναμη ιοντική αγωγιμότητα ιόντων τύπου k
ν_k	στοιχειομετρικός συντελεστής συστατικού τύπου k
ρ_s	ειδική αντίσταση ηλεκτρολυτικού διαλύματος

σ	ειδική αγωγιμότητα
ϕ	ηλεκτρικό δυναμικό

Πίνακας Σταθερών

$e_0 = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$	Στοιχειώδες φορτίο
$\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$	Διαπερατότητα του κενού
$F = 96485.33 \text{ C/mol}$	Σταθερά Faraday
$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$	Σταθερά Planck
$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$	Σταθερά Boltzmann
$N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Αριθμός Avogadro
$R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$	Σταθερά των αερίων

Πρόλογος

Οι σημειώσεις αυτές αφορούν στις εργαστηριακές ασκήσεις που παρέχονται από το Εργαστήριο Φυσικοχημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, στο πλαίσιο του μαθήματος “Χημική Κινητική & Ηλεκτροχημεία” του 4ου εξαμήνου. Οι ασκήσεις αυτές έχουν σχεδιαστεί έτσι ώστε να μπορούν να ολοκληρωθούν εντός μίας εργαστηριακής μέρας, που διαρκεί δύο ώρες, και στόχο έχουν την εξοικείωση των φοιτητών με τα βασικά φαινόμενα που διέπουν την χημική και ηλεκτροχημική κινητική, των τρόπων εργαστηριακής μελέτης τους και την ορθή επεξεργασία των πειραματικών μετρήσεων. Έχει γίνει προσπάθεια ώστε κάθε άσκηση να περιλαμβάνει ένα συνοπτικό θεωρητικό μέρος, αναλυτική περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας καθώς και του τρόπου επεξεργασίας των μετρήσεων. Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα πρέπει να δοθούν σε όσους συνέβαλαν στην συγγραφή αυτών των σημειώσεων, καθώς και στους φοιτητές που με τη συμμετοχή τους και τα σχόλια τους συντελούν διαχρονικά στην προσπάθεια βελτίωσης της παρεχόμενης γνώσης.

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

1.1 Κανονισμός εργαστηρίου

Τα εργαστήρια του μαθήματος “Χημική Κινητική - Ηλεκτροχημεία” γίνονται στη Β’ Φάση του Κτηρίου της Σχολής Χημικών Μηχανικών, στους χώρους B1.003, B1.004, B1.007 και B1.008. Οι εργαστηριακές ασκήσεις είναι ομαδικές, σε ομάδες των 3-4 φοιτητών οι οποίες ασκούνται παράλληλα σε δύο όμοιες διατάξεις ανά άσκηση. Το σύνολο των πειραμάτων στα οποία ασκούνται οι φοιτητές είναι δέκα (10). Το σύνολο των εργαστηριακών ομάδων είναι είκοσι (20), και δέκα (10) από αυτές ασκούνται μία εργαστηριακή ημέρα και οι υπόλοιπες δέκα (10) σε δεύτερη εργαστηριακή ημέρα. Η διάρκεια κάθε άσκησης είναι δύο (2) ώρες.

Η διεκπεραίωση των ασκήσεων διέπεται από τις παρακάτω αρχές:

- Όλες οι ασκήσεις είναι υποχρεωτικές. Σε περίπτωση που ο φοιτητής δεν έχει ολοκληρώσει κάποια ή κάποιες εργαστηριακές ασκήσεις, είναι υποχρεωμένος να παρακολουθήσει τις ασκήσεις αυτές, να υποβάλει εργαστηριακή αναφορά και να εξετασθεί σε επόμενο ακαδημαϊκό έτος.
- Κάθε εργαστηριακή ομάδα έχει υποχρέωση να υποβάλει ομαδική αναφορά εντός μίας εβδομάδας από την ολοκλήρωση της άσκησης, σύμφωνα με τις οδηγίες του υπεύθυνου της άσκησης.
- Ο βαθμός του φοιτητή/φοιτήτριας σε κάθε εργαστηριακή άσκηση προκύπτει από την εργαστηριακή ικανότητα του φοιτητή, την αρτιότητα της εργαστηριακής αναφοράς και την εξέταση (προφορική ή γραπτή) στην άσκηση.
- Το εργαστήριο του μαθήματος θεωρείται ότι έχει ολοκληρωθεί επιτυχώς όταν ο φοιτητής/φοιτήτρια έχει συμμετάσχει σε όλες τις ασκήσεις και έχει

μέσο όρο βαθμολογίας ανώτερο ή ίσο του πέντε (5).

- Οι φοιτητές/φοιτήτριες έχουν την υποχρέωση να προσέρχονται έγκαιρα στους εργαστηριακούς χώρους. Η μη έγκαιρη προσέλευση ισοδυναμεί με απουσία από την συγκεκριμένη άσκηση.
- Ο φοιτητής/φοιτήτρια έχει την υποχρέωση να γνωρίζει τα βασικά στοιχεία που αφορούν την άσκηση στην οποία θα ασκηθεί, έχοντας συμβουλευτεί τον Εργαστηριακό Οδηγό και άλλο υλικό που του έχει υποδειχθεί.
- Σε περίπτωση απουσίας λόγω ανωτέρας βίας, ο φοιτητής/φοιτήτρια έχει την υποχρέωση να αναπληρώσει την άσκηση την επόμενη διδακτική εβδομάδα με άλλη εργαστηριακή ομάδα, μετά από συνεννόηση με τον υπεύθυνο της άσκησης.
- Ο φοιτητής/φοιτήτρια έχει την υποχρέωση να ακολουθεί τους κανόνες υγιεινής και ασφάλειας που του έχουν υποδειχθεί.
- Δικαίωμα εξέτασης στο μάθημα “Χημική Κινητική - Ηλεκτροχημεία” έχουν όσοι φοιτητές/φοιτήτριες έχουν προβιβάσιμο βαθμό στο εργαστήριο.
- Ο τελικός βαθμός του μαθήματος “Χημική Κινητική - Ηλεκτροχημεία” προκύπτει από το βαθμό του εργαστηρίου και το βαθμό στις τελικές εξετάσεις ως εξής:

$$\text{Βαθμός} = 0.4 \times (\text{Βαθμός Εργαστηρίου}) + 0.6 \times (\text{Βαθμός Γραπτής Εξέτασης})$$

εφόσον και οι δύο βαθμοί είναι ανώτεροι ή ίσοι του πέντε (5).

- Ο εργαστηριακός βαθμός συνυπολογίζεται στην τελική βαθμολογία, εφόσον ο φοιτητής έχει προβιβάσιμο τελικό βαθμό, εντός της επαναληπτικής εξέτασης του ιδίου έτους. Σε αντίθετη περίπτωση, το εργαστήριο θεωρείται ότι έχει ολοκληρωθεί αλλά ο εργαστηριακός βαθμός δεν λαμβάνεται υπόψη στην τελική βαθμολογία.

Το εργαστηριακό προσωπικό και οι υπεύθυνοι των ασκήσεων έχουν υποχρέωση να παρέχουν τη μέγιστη δυνατή υποστήριξη στους ασκούμενους φοιτητές, ενημερώνοντας τους για τις βασικές αρχές των μεθόδων, επιλύοντας απορίες, λύνοντας τεχνικά προβλήματα, παρέχοντας βοηθητικό υλικό, διασφαλίζοντας του κανόνες υγιεινής και ασφάλειας και δίνοντας οδηγίες για την συγγραφή των εργαστηριακών αναφορών. Σε περίπτωση προβλημάτων ή δυσλειτουργίας σύμφωνα με τις παραπάνω αρχές, θα πρέπει να ενημερώνεται άμεσα ο υπεύθυνος του μαθήματος.

1.2 Κανόνες Υγιεινής και Ασφάλειας

Οι φοιτητές/φοιτήτριες που συμμετέχουν στις εργαστηριακές ασκήσεις θα πρέπει να τηρούν τους παρακάτω γενικούς κανόνες υγιεινής και ασφάλειας:

- Θα πρέπει να χρησιμοποιούν εργαστηριακές ποδιές, γάντια ή προστατευτικά γυαλιά, σύμφωνα με τις υποδείξεις του υπεύθυνου της άσκησης.
- Εφόσον τους υποδειχθεί από τον υπεύθυνο της άσκησης, μέρος ή το σύνολο τους πειράματος θα γίνεται στον απαγωγό.



- Γυάλινα σκεύη και ηλεκτρικές συσκευές χειρίζονται με ιδιαίτερη προσοχή προς αποφυγή τραυματισμών και ηλεκτροπληξίας.
- Η απόρριψη διαλυτών, υγρών διαλυμάτων και στερεών απορριμμάτων γίνεται στα σημεία που υποδεικνύονται από τον υπεύθυνο της άσκησης.
- Σε περίπτωση που διαπιστωθεί ηλεκτρολογικό πρόβλημα, η παροχή ηλεκτρικού ρεύματος στον εργαστηριακό πάγκο διακόπτεται με το πάτημα του κόκκινου μπουτόν.



- Σε περίπτωση πυρκαγιάς γίνεται χρήση των πυροσβεστήρων που βρίσκονται στις εισόδους των εργαστηρίων.
- Σε περίπτωση έκτακτης ανάγκης η έξοδος γίνεται από τις θύρες, τους διαδρόμους και τα κλιμακοστάσια με την ειδική σήμανση.



- Σε περίπτωση που προσβληθούν τα μάτια με χημικά γίνεται χρήση της συσκευής πλήσης ματιών (οφθαλμολουτρο).



- Απαγορεύεται η κατανάλωση ποτού και φαγητού στο εργαστήριο.
- Απαγορεύεται το κάπνισμα.
- Σε περίπτωση διαπίστωσης διαρροής νερού, ηλεκτρολογικού προβλήματος ή κακής λειτουργίας των απαγωγών, το πρόβλημα αναφέρεται στον υπεύθυνο της άσκησης.

Κωδικοποιημένοι κανόνες ασφαλείας και τηλέφωνα ανάγκης είναι αναρτημένα στις πόρτες των εργαστηριακών χώρων.

1.3 Κανόνες Συγγραφής Εργασίας

Η εργασία ενός επιστήμονα μηχανικού δεν τελειώνει όταν ολοκληρώσει ένα πείραμα ή μία σειρά μετρήσεων και καταγράψει τα αποτελέσματα του. Κάθε επιστημονικό ή τεχνολογικό εύρημα θα πρέπει να ανακοινώνεται είτε στην επιστημονική κοινότητα είτε στον φορέα που ανήκει η μελέτη. Συνεπώς η ικανότητα της επικοινωνίας των πειραματικών αποτελεσμάτων ή μετρήσεων αποτελεί μία σημαντική δεξιότητα.

Μία καλή γραπτή εργασία ή τεχνική αναφορά θα πρέπει να πληροφορεί τον αναγνώστη για το στόχο του πειράματος ή των μετρήσεων, να περιγράφει την πειραματική μεθοδολογία, να παρουσιάζει τα αποτελέσματα και την ανάλυση τους και να τα ερμηνεύει σύμφωνα με τους φυσικούς νόμους. Η εργασία θα πρέπει να περιλαμβάνει κάθε σημαντική πληροφορία έτσι ώστε οποιοσδήποτε σχετικός με το αντικείμενο να μπορεί να επαναλάβει το πείραμα ή τη μέτρηση και να πάρει όμοια αποτελέσματα.

Η γραπτή εργασία μίας εργαστηριακής άσκησης θα πρέπει να εξυπηρετεί τον ίδιο σκοπό. Φυσικά οι αναγνώστες της εργασίας μίας εργαστηριακής άσκησης είναι περιορισμένοι, παρόλα αυτά η εργασία θα πρέπει να περιγράφει με σαφήνεια το σκοπό, τις μεθόδους και τα αποτελέσματα των μετρήσεων.

Προσοχή: Η χρήση χωρίς άδεια ή η μίμηση της γλώσσας και των σκέψεων άλλου συγγραφέα και η παρουσίαση αυτών ως πρωτότυπη εργασία ορίζεται ως λογοκλοπή.

1.3.1 Η δομή της εργασίας

Μία εργασία εργαστηριακής άσκησης θα πρέπει να περιλαμβάνει τις εξής ενότητες,

- **Τίτλος:** Ο τίτλος της άσκησης.
- **Ονόματα:** Τα ονόματα των συμμετεχόντων στην άσκηση.
- **Περίληψη:** Η περίληψη αποτελεί μία συμπυκνωμένη παρουσίαση της εργασίας (λιγότερο από 100 λέξεις). Θα πρέπει να περιγράφει συνοπτικά το πείραμα καθώς και τα κυριότερα συμπεράσματα που προκύπτουν.
- **Εισαγωγή:** Η εισαγωγή θα πρέπει να περιλαμβάνει μία σύντομη περιγραφή του θεωρητικού υποβάθρου και τον στόχο του πειράματος. Η εισαγωγή δεν πρέπει να περιλαμβάνει συμπεράσματα.

- **Πειραματικό μέρος:** Στην ενότητα αυτή περιγράφεται ο εξοπλισμός, τα αντιδραστήρια, η πειραματική διαδικασία καθώς και οι παράμετροι του πειράματος που παραμένουν σταθερές κατά τη διάρκεια των μετρήσεων (π.χ. θερμοκρασία). Σε περίπτωση που η πειραματική διάταξη δεν είναι τετριμμένη τότε παρουσιάζεται σχηματικά με αναλυτικό τρόπο, δηλαδή περιγράφοντας όλα τα μέρη της διάταξης και τις βασικές αρχές λειτουργίας.
- **Αποτελέσματα και συζήτηση:** Παρουσιάζονται οι μετρήσεις υπό μορφή πινάκων ή/και διαγραμμάτων. Παρουσιάζεται επίσης ο τρόπος ανάλυσης των αποτελεσμάτων δίνοντας τους ανάλογους μαθηματικούς τύπους. Γίνεται συζήτηση των αποτελεσμάτων και ερμηνεία τυχόν αποκλίσεων από τις αναμενόμενες τιμές.
- **Συμπεράσματα:** Παρουσιάζεται μία περίληψη των ευρημάτων, τυχόν αποκλίσεις από την αναμενόμενη συμπεριφορά και των συμπερασμάτων που προκύπτουν για το φαινόμενο που μελετήθηκε.
- **Αναφορές:** Σε περίπτωση που έχει γίνει χρήση άλλων πηγών στην παρουσίαση της θεωρίας, της ανάλυσης των αποτελεσμάτων ή των συμπερασμάτων, δίνεται κατάλογος της βιβλιογραφίας που χρησιμοποιήθηκε.

Από τις ενότητες αυτές, τίτλο (με έντονη γραμματοσειρά) φέρουν όλες εκτός από τον Τίτλο και τα Ονόματα. Αρίθμηση φέρουν όλες οι ενότητες εκτός από τον Τίτλο, τα Ονόματα και η Περίληψη.

1.3.2 Η μορφή της εργασίας

Η ακρίβεια των μετρήσεων και η δομή της εργασίας αποτελούν σημαντικά στοιχεία της πειραματικής άσκησης. Ένα σχεδόν εξίσου σημαντικό στοιχείο είναι η μορφή της εργασίας, η οποία θα πρέπει να είναι τέτοια που να διευκολύνει και να ευχαριστεί τον αναγνώστη χωρίς να εισάγει περιττά καλλωπιστικά ή διακοσμητικά στοιχεία.

Για το λόγο αυτό έχουν θεσπιστεί ορισμένες γενικές αρχές που είναι καλό να ακολουθούνται κατά τη συγγραφή μίας εργασίας. Ειδικότερα:

1. **Εξισώσεις και σύμβολα:** Αναφορικά με τις εξισώσεις και τα σύμβολα ακολουθούμε τους παρακάτω κανόνες.
 - Οι εξισώσεις δεν γράφονται στον κύριο όγκο του κειμένου αλλά κεντραρισμένες και αριθμημένες σε ξεχωριστή παράγραφο. Επίσης, την πρώτη φορά που αναφέρεται μία εξίσωση, ορίζονται τα μεγέθη.

Παράδειγμα:

Η σχέση ρεύματος και δυναμικού δίνεται από τον νόμο του Ohm,

$$I = \frac{V}{R} \quad (1.1)$$

όπου V το δυναμικό, I το ρεύμα και R η αντίσταση.

- Οι παράμετροι, μεταβλητές και σταθερές του συστήματος που μελετάται συμβολίζονται με πλάγια γραμματοσειρά ενώ μαθηματικά σύμβολα, μονάδες και βοηθητικά σύμβολα που δεν παίρνουν αριθμητικές τιμές συμβολίζονται με όρθια γραμματοσειρά.

Παράδειγμα:

Το μέτρο της ηλεκτροστατικής δύναμης F που ασκείται σε ένα φορτίο q_1 λόγω της ύπαρξης ενός φορτίου q_2 δίνεται από τον νόμο του Coulomb,

$$F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad (1.2)$$

όπου r η απόσταση μεταξύ των δύο φορτίων και k_e ένας συντελεστής αναλογίας γνωστός και ως σταθερά Coulomb. Η μονάδα μέτρησης της σταθεράς Coulomb στο σύστημα SI είναι $\text{N} \cdot \text{m}^2/\text{C}^2$.

Προσέξτε ότι στο παραπάνω παράδειγμα όλα τα μεγέθη που παίρνουν αριθμητικές τιμές συμβολίζονται με πλάγια γράμματα ενώ το σύμβολο “e” που χρησιμοποιήθηκε ως δείκτης στη σταθερά Coulomb συμβολίζεται με όρθια γραμματοσειρά. Οι μονάδες μέτρησης συμβολίζονται και αυτές με όρθια γραμματοσειρά.

- Διανυσματικά μεγέθη συνήθως συμβολίζονται με έντονους χαρακτήρες.

Παράδειγμα:

Ένα γραμματικό σύστημα διαφορικών εξισώσεων γράφεται σε διανυσματική μορφή ως εξής,

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{x} \quad (1.3)$$

όπου $\mathbf{x}$ το διάνυσμα των δυναμικών μεταβλητών, $\mathbf{A}$ ο πίνακας των συντελεστών και t ο χρόνος.

Στο παραπάνω παράδειγμα, το διάνυσμα $\mathbf{x}$ και ο πίνακας $\mathbf{A}$ συμβολίζονται με έντονη γραμματοσειρά, ενώ ο χρόνος t που δεν είναι διανυσματικό μέγεθος συμβολίζεται με απλή πλάγια γραμματοσειρά. Το μαθηματικό σύμβολο για το διαφορικό, d , συμβολίζεται με όρθια γραμματοσειρά.

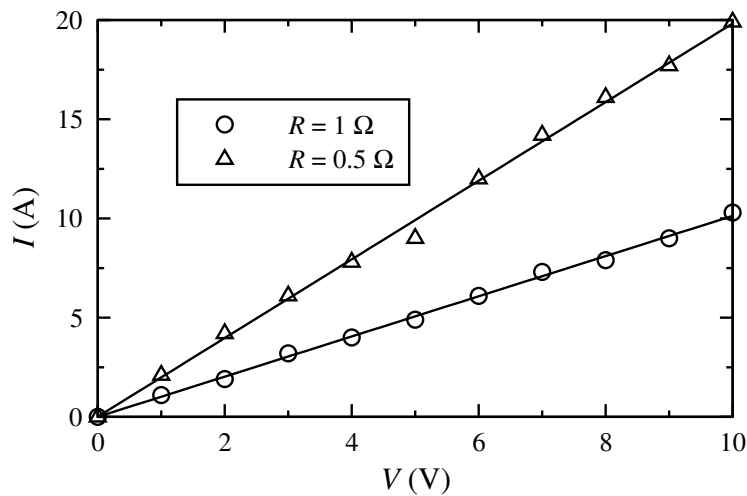
- Όταν αναφέρεται μία εξίσωση μέσα στον κύριο όγκο του κειμένου, χρησιμοποιείται ο αριθμός της (συνήθως εντός παρένθεσης), όπως φαίνεται στο παράδειγμα.

Παράδειγμα:

Σύμφωνα με την Εξ. (1.1), το ρεύμα που ρέει διαμέσου ενός αγωγού είναι ανάλογο της διαφοράς δυναμικού στα άκρα του και αντιστρόφως ανάλογο της αντίστασης του.

2. **Σχήματα:** Τα σχήματα και οι γραφικές παραστάσεις αποτελούν ένα πολύ σημαντικό μέρος της εργασίας. Για το λόγο αυτό θα πρέπει να λαμβάνονται σοβαρά υπόψη τα παρακάτω:

- Το μέγεθος του σχήματος θα πρέπει να είναι τέτοιο ώστε όλες οι πληροφορίες που παρουσιάζονται να είναι ευδιάκριτες, αλλά να μην υπερβαίνει το 80% του πλάτους της σελίδας.
- Κάθε σχήμα θα πρέπει να συνοδεύεται από λεζάντα (στο κάτω μέρος του) η οποία πρέπει να περιέχει (α) τον αριθμό του σχήματος και (β) όλες τις πληροφορίες που απαιτούνται ώστε να είναι δυνατή η κατανόηση του σχήματος χωρίς να ανατρέξει ο αναγνώστης στον κύριο όγκο της εργασίας.
- Οι ανεξάρτητες μεταβλητές απεικονίζονται στο x άξονα και οι εξαρτημένες στον y (εκτός από τις περιπτώσεις όπου παραδοσιακά ισχύει η αντίστροφη απεικόνιση).
- Οι εξαρτημένες και ανεξάρτητες μεταβλητές φαίνονται στη λεζάντα των αξόνων μαζί με τις μονάδες μέτρησης τους (π.χ. t (s) για τον χρόνο, F (N) για τη δύναμη κ.λ.π.)
- Αν στο διάγραμμα παρουσιάζονται πάνω από μία καμπύλες, τότε για την κάθε καμπύλη χρησιμοποιούμε διαφορετικά σύμβολα (π.χ. κύκλους, τρίγωνα κ.λ.π.) και συνοδεύουμε το διάγραμμα με υπόμνημα



Σχήμα 1.1: Μεταβολή του ρεύματος I ως προς τη διαφορά δυναμικού V στα άκρα αντίστασης $R = 1 \Omega$ (κύκλοι) και $R = 0.5 \Omega$ (τρίγωνα)

- Μέσα στον κύριο όγκο της εργασίας, το σχήμα αναφέρεται με τον αριθμό του (συνήθως χωρίς παρένθεση).

Παράδειγμα:

Η μεταβολή του ρεύματος I ως προς τη διαφορά δυναμικού V που εφαρμόζεται στα άκρα μίας αντίστασης παρουσιάζεται στο Σχ. 1.1 για $R = 1 \Omega$ (κύκλοι) και $R = 0.5 \Omega$ (τρίγωνα).

3. **Πίνακες:** Οι πίνακες περιέχουν συνήθως αριθμητικά μεγέθη που σχετίζονται με τις μετρήσεις. Στην πρώτη γραμμή και στις αντίστοιχες στήλες θα πρέπει να σημειώνονται τα μεγέθη με τα σύμβολα και τις μονάδες τους. Ο τίτλος του πίνακα (π.χ. Πίνακας 1) και η περιγραφή του σημειώνεται πάνω από τον πίνακα.
4. **Αναφορές:** Υπάρχουν πάρα πολύ τρόποι αναφορών. Οι τρόποι αυτοί σχετίζονται (α) με το πως αναφέρεται μία εργασία ή βιβλίο μέσα στον κύριο όγκο της εργασίας και (β) με το πως αναγράφεται η αναφορά στη λίστα των αναφορών. Θα αναφερθούμε στον πιο συνηθισμένο τρόπο αναφορών.

Εντός του κειμένου είμαστε υποχρεωμένοι να αναφέρουμε την εργασία άλλου εφόσον χρησιμοποιούμε ιδέες, έννοιες ή αποτελέσματα του. Η αναφορά εντός του κειμένου σημειώνεται με αύξοντες αριθμούς εντός αγκυλών, π.χ. [1], ή [1,2] ή [1-4] εφόσον οι αναφορές είναι μία ή πολλές. Στη

λίστα των αναφορών που εμφανίζεται στο τέλος της εργασίας με τίτλο “Αναφορές”, χρησιμοποιούμε τους εξής κανόνες:

- Αρχικά γράφουμε τον αύξοντα αριθμό της αναφοράς.
- Γράφουμε τα ονόματα όλων των συγγραφέων, όπως εμφανίζονται στην εργασία
- Γράφουμε τον τίτλο του περιοδικού με πλάγια γραμματοσειρά
- Στη συνέχεια γράφουμε τον τόμο με έντονη γραμματοσειρά
- Στη συνέχεια γράφουμε το έτος εντός παρένθεσης
- Τέλος γράφουμε τον αριθμό σελίδας.

Εφόσον η αναφορά είναι βιβλίο:

- Γράφουμε τον αύξοντα αριθμό της αναφοράς
- Γράφουμε τα ονόματα των συγγραφέων
- Γράφουμε τον πλήρη τίτλο του βιβλίου εντός εισαγωγικών
- Γράφουμε την έκδοση (1η, 2η κ.λ.π.) και τον εκδοτικό οίκο
- Γράφουμε την ημερομηνία έκδοσης

Παράδειγμα:

Η κίνηση των ιόντων στο σύστημα αυτό καθορίζεται από το νόμο του Fick [1]. Ο νόμος του Fick ισχύει και σε άλλα φυσικά συστήματα [2].

Αναφορές

[1] A. Fick, *Phil. Mag.* **10** (1855) 30.

[2] W.F. Smith, “Foundations of Materials Science and Engineering”, 3rd ed., McGraw-Hill (2004).

5. **Ύφος:** Αποφεύγουμε να γράφουμε στο πρώτο ενικό ή πρώτο πληθυντικό πρόσωπο. Π.χ. Αντί να γράψουμε “ζυγίσαμε 10 g θεικού νατρίου” γράφουμε “ζυγίστηκαν 10 g θεικού νατρίου”.

Επίσης, όλο το κείμενο γράφεται κυρίως στον ενεστώτα εκτός από την παράγραφο που αφορά την περιγραφή της πειραματικής διάταξης (Πειραματικό Μέρος) και η Περίληψη όπου χρησιμοποιείται ο αόριστος. Συνεπώς, γράφουμε “το δυναμικό ισορροπίας δίνεται από την εξίσωση Nernst”, ενώ στο Πειραματικό Μέρος γράφουμε “ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης έγινε με τιτλοδότηση”.

Τέλος, χρησιμοποιούμε απλό διάστιχο και μέγεθος γραμματοσειράς που δεν είναι ούτε ιδιαίτερα μικρό ούτε ιδιαίτερα μεγάλο (π.χ. 12pt).

Κεφάλαιο 2

Ηλεκτρολυτική παραγωγή χλωρίου

Αντώνης Καραντώνης (Αναπλ. Καθηγητής)

2.1 Σκοπός της άσκησης

Σκοπός της άσκησης είναι η κατανόηση των χημικών και ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν κατά την παραγωγή χλωρίου με ηλεκτρόλυση, των μεθόδων προσδιορισμού του ενεργού χλωρίου και τη λειτουργία ηλεκτρολυτικών αντιδραστήρων διπολικών ηλεκτροδίων

2.2 Θεωρητικό μέρος

2.2.1 Παραγωγή χλωρίου

Η ηλεκτρολυτική παραγωγή χλωρίου βασίζεται στην ανοδική οξείδωση ιόντων χλωρίου (αλατόνευρου) προς χλώριο, σύμφωνα με την αντίδραση,



Το πρότυπο δυναμικό της αντίδρασης αυτής είναι $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = 1.36 \text{ V}$. Η αντίδραση αυτή είναι δύο ηλεκτρονίων ($n = 2$) και η εξάρτηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής του χλωρίου από την συγκέντρωση του αλατόνευρου σε χλωριόντα δίνεται από την εξίσωση Nernst,

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_{\text{Cl}_2}}{c_{\text{Cl}^-}^2} = 1.36 - 0.059 \log c_{\text{Cl}^-} \quad (2.2)$$

όπου η δεύτερη ισότητα ισχύει για μερική πίεση αερίου χλωρίου $p_{\text{Cl}_2} = 1$ και θερμοκρασία $T = 298 \text{ K}$. Παρατηρούμε ότι το δυναμικό οξειδοαναγωγής μειώνεται καθώς αυξάνει η συγκέντρωση των ιόντων χλωρίου, συνεπώς η αντίδραση γίνεται με μεγαλύτερη ευκολία σε πυκνά διαλύματα αλατόνευρου. Για διαλύματα θαλασσινού νερού, όπου η περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο είναι περίπου 3.5% (δηλαδή 0.6 M), το δυναμικό οξειδοαναγωγής είναι, $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1.37 \text{ V}$ στους 298 K.

Η οξείδωση των ιόντων χλωρίου, ως αντίδραση δύο ηλεκτρονίων, συμβαίνει σε δύο στάδια. Σύμφωνα με τον μηχανισμό Tafel-Volmer, το πρώτο στάδιο είναι η οξείδωση ενός ιόντος χλωρίου προς άτομο χλωρίου που προσροφάται στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια κατά την παρακάτω αντίδραση (επαναλαμβανόμενη αντίδραση),



Το δεύτερο στάδιο είναι η χημική αντίδραση μεταξύ δύο προσροφημένων ατόμων προς αέριο χλώριο,



Σύμφωνα με τον μηχανισμό Tafel-Heyrovský, το πρώτο στάδιο είναι και πάλι η ηλεκτροχημική προσρόφηση,



ενώ το δεύτερο στάδιο είναι η ηλεκτροχημική αντίδραση ενός προσροφημένου ατόμου με ένα ιόν από το διάλυμα,



Το κατά πόσο η οξείδωση των ιόντων χλωρίου θα γίνει με τον μηχανισμό Tafel-Volmer ή τον μηχανισμό Tafel-Heyrovský εξαρτάται από το υλικό της ανόδου και τη σύσταση του διαλύματος.

Κατά την ηλεκτρολυτική παραγωγή χλωρίου, στην άνοδο συμβαίνει παράλληλα και η παραγωγή οξυγόνου, λόγω της ηλεκτρόλυσης του νερού. Η συνολική αντίδραση οξείδωσης του νερού σε ουδέτερο ή αλκαλικό περιβάλλον είναι,



ενώ, σε όξινο περιβάλλον η αντίδραση γράφεται,



με πρότυπο δυναμικό $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1.23 \text{ V}$. Παρατηρούμε ότι αυτή η αντίδραση είναι ενεργειακά προτιμητέα έναντι της παραγωγής χλωρίου καθώς το δυναμικό της είναι αρνητικότερο. Το δυναμικό της αντίδρασης έκλυσης οξυγόνου

γίνεται ακόμα αρνητικότερο σε αλκαλικά διαλύματα, όπως φαίνεται από την εφαρμογή της εξίσωσης Nernst,

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2} c_{\text{H}^+}^4 = 1.23 - 0.059\text{pH} \quad (2.9)$$

Η δεύτερη ισότητα ισχύει για $p_{\text{O}_2} = 1$ και $T = 298 \text{ K}$. Συνεπώς, εφόσον ο στόχος της διεργασίας είναι η παραγωγή χλωρίου, θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν διαλύματα αλατόνευρου με ουδέτερο ή όξινο pH. Για παράδειγμα, σε pH 7 το δυναμικό έκλυσης οξυγόνου είναι 0.822 V. Επίσης να σημειωθεί ότι η ύπαρξη αυτής της αντίδρασης, δηλαδή της αντίδρασης παραγωγής οξυγόνου, μειώνει την απόδοση ρεύματος για την παραγωγή χλωρίου, δεδομένου ότι συμβαίνει ανταγωνιστικά στην ίδια ηλεκτροδιακή επιφάνεια.

Τέλος, στην κάθοδο του αντιδραστήρα συμβαίνει η αναγωγή του νερού προς αέριο υδρογόνο, σύμφωνα με τη συνολική αντίδραση (σε ουδέτερο ή αλκαλικό περιβάλλον),



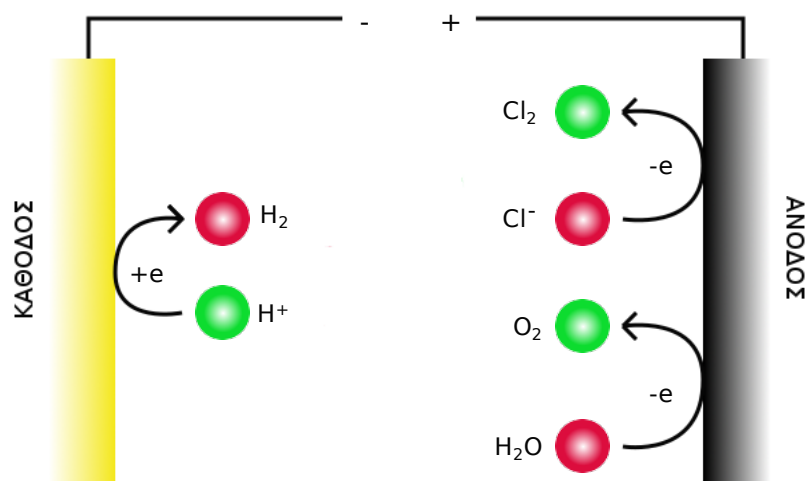
ή ισοδύναμα, σε όξινο περιβάλλον,



με πρότυπο δυναμικό $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ V}$. Η αντίδραση παραγωγής υδρογόνου στην κάθοδο έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του pH στον καθοδικό χώρο, δηλαδή το σχηματισμό υδροξυλίων. Συνεπώς, εφόσον ο ηλεκτρολύτης είναι το χλωριούχο νάτριο, NaCl, τότε ως προϊόν στην κάθοδο έχουμε και την παραγωγή υδροξειδίου του νατρίου, NaOH. Σχηματική αναπαράσταση των αντιδράσεων που συμβαίνουν κατά την ηλεκτρόλυση αλατόνευρου παρουσιάζονται στο Σχ. 2.1.

Από τα παραπάνω διαπιστώνουμε ότι το pH είναι μία σημαντική παράμετρος που καθορίζει την απόδοση της ηλεκτροχημικής παραγωγής χλωρίου. Εφόσον η αντίδραση έκλυση χλωρίου γίνεται με μεγάλη απόδοση ρεύματος (δηλαδή αν η έκλυση οξυγόνου αγνοηθεί), ανεξάρτητα του pH το αρχικού διαλύματος ιόντων χλωρίου, κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης το pH θα γίνεται διαρκώς μεγαλύτερο (το διάλυμα θα καθίσταται αλκαλικότερο) λόγω της αντίδρασης που συμβαίνει στην κάθοδο.

Για το λόγο αυτό, αν ο στόχος της διεργασίας είναι η παραγωγή χλωρίου τότε η ηλεκτρόλυση πρέπει να γίνει σε αντιδραστήρα διαχωρισμένου χώρου. Μία σχηματική αναπαράσταση φαίνεται στο Σχ. 2.2. Ο αριστερός χώρος αποτελεί την περιοχή της ανόδου, όπου συμβαίνει η οξείδωση των ιόντων χλωρίου σε αέριο χλώριο (και η παραγωγή οξυγόνου). Στον χώρο αυτό εισέρχεται πυκνό διάλυμα χλωριούχου νατρίου και εξέρχεται αραιωμένο καθώς μία ποσότητα ιόντων χλωρίου έχει αντιδράσει. Ο δεξιός χώρος αποτελεί την περιοχή της



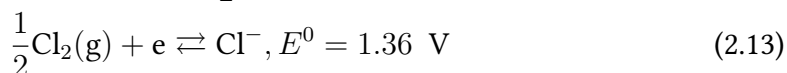
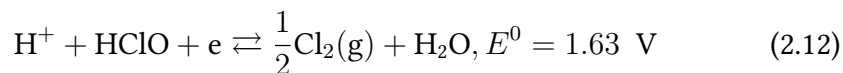
Σχήμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση των αντιδράσεων που συμβαίνουν κατά την ηλεκτρόλυση αλατόνευρου.

καθόδου, όπου συμβαίνει η αναγωγή του νερού προς αέριο υδρογόνο. Στην περιοχή αυτή εισέρχεται αραιό διάλυμα καυστικού νατρίου και εξέρχεται πυκνότερο. Η περίσσεια διαχωρίζεται ώστε να αποτελέσει προϊόν και το υπόλοιπο αραιό διάλυμα εισέρχεται ξανά στον αντιδραστήρα. Η διακεκομμένη γραμμή παριστάνει μία εκλεκτική μεμβράνη που δεν επιτρέπει την διέλευση ανιόντων (υδροξυλίων) από τον καθοδικό στον ανοδικό χώρο.

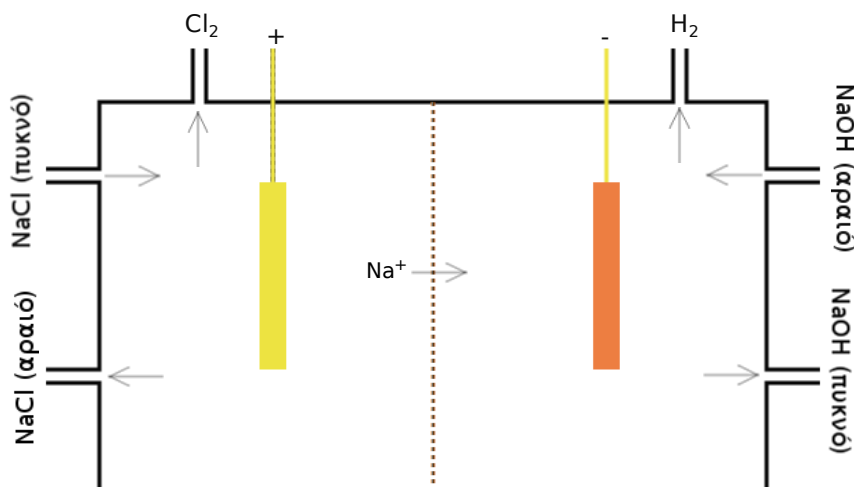
2.2.2 Παραγωγή υποχλωριώδους νατρίου

Διαλύματα όξο-οξέων του χλωρίου μπορούν να παρασκευαστούν κατά την αντίδραση του ελεύθερου χλωρίου με νερό ή με αλκαλικά υδατικά διαλύματα. Τα παρακάτω όξο-οξέα του χλωρίου είναι γνωστά αλλά μόνο το τελευταίο υπάρχει σε καθαρή μορφή: HClO , HClO_2 , HClO_3 και HClO_4 .

Σε ότι αφορά την αντίδραση του χλωρίου με H_2O και OH^- , θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα παρακάτω θερμοδυναμικά δεδομένα:



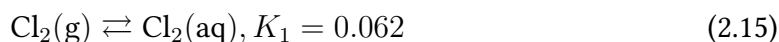
Από τις παραπάνω αντιδράσεις παρατηρούμε ότι τα υποχλωριώδη ιόντα, ClO^- , μπορούν να αναχθούν στην κάθοδο, είτε προς αέριο χλώριο αν το διάλυμα είναι



Σχήμα 2.2: Σχηματική αναπαράσταση αντιδράσεων διαχωρισμένου χώρου ηλεκτρόλυση αλατόνερου. Αριστερός χώρος: Ανοδικός όπου συμβαίνει παραγωγή χλωρίου. Δεξιός χώρος: Καθοδικός, όπου συμβαίνει παραγωγή υδρογόνου και καυστικού καλίου. Διακεκομμένη γραμμή: Μembrάνη μη-περατή σε υδροξύλια.

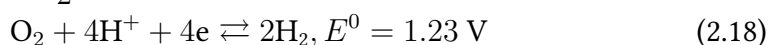
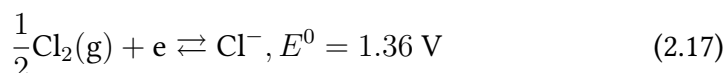
όξινο, βλ. Εξ. (2.12), είτε προς ιόντα χλωρίου αν το διάλυμα είναι ουδέτερο ή αλκαλικό, βλ. Εξ. (2.14). Οι αντιδράσεις αυτές θα πρέπει να ληφθούν υπόψη αν η παραγωγή υποχλωριωδών γίνεται σε αντιδραστήρα ενός χώρου, καθώς μέρος των παραγόμενων στην άνοδο ClO^- θα καταναλώνονται στην κάθοδο.

Το χλώριο είναι, σε ένα βαθμό, διαλυτό στο νερό. Όμως, εφόσον το χλώριο έρθει σε επαφή με νερό δημιουργούνται και άλλα χημικά είδη πέρα από τα επιδιαλυτωμένα μόρια χλωρίου. Αυτό συμβαίνει γιατί το διαλυμένο χλώριο υπόκειται σε ταχύτατη αντίδραση αυτο-οξειδοαναγωγής,

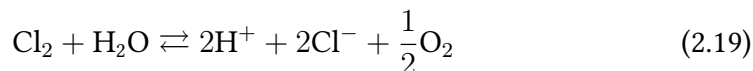


Η πρώτη αντίδραση περιγράφει την ισορροπία μεταξύ χλωρίου στην αέρια κατάσταση, $\text{Cl}_2(\text{g})$, και του χλωρίου στην επιδιαλυτωμένη μορφή τους, $\text{Cl}_2(\text{aq})$. Η δεύτερη αντίδραση είναι η αντίδραση αυτο-οξειδοαναγωγής όπου ένα άτομο από το μόριο του χλωρίου ανάγεται σε ιόν χλωρίου ενώ το άλλο οξειδώνεται σε υποχλωριώδη ιόντα.

Αν ληφθούν υπόψη οι αντιδράσεις,



τότε προκύπτει,



Το δυναμικό της αντίδρασης αυτής είναι $E^0 = 0.13 \text{ V}$.

Από τα παραπάνω δεδομένα, στην ισορροπία ισχύουν τα εξής:

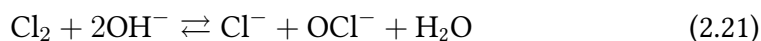
- Συνολική διαλυτότητα του Cl_2 : 0.091 mol/L
- Συγκέντρωση του $\text{Cl}_2(\text{aq})$: 0.061 mol/L
- Συγκεντρώσεις $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = [\text{HOCl}]$: 0.030 mol/L

2.2.3 Παραγωγή υποχλωριώδους οξέος

Το υποχλωριώδες οξύ δεν υπάρχει σε καθαρή κατάσταση. Η σταθερά διάστασης της αντίδρασης,



είναι $K_{\text{HClO}} = 3.4 \times 10^{-8}$. Το υποχλωριώδες οξύ μπορεί να παρασκευασθεί διαλύοντας χλώριο σε αλκαλικό υδατικό διάλυμα,



Για αυτήν την αντίδραση $K = 7.5 \times 10^{15}$. Συνεπώς, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η αντίδραση αυτή βαίνει αποκλειστικά από τα αριστερά προς τα δεξιά.

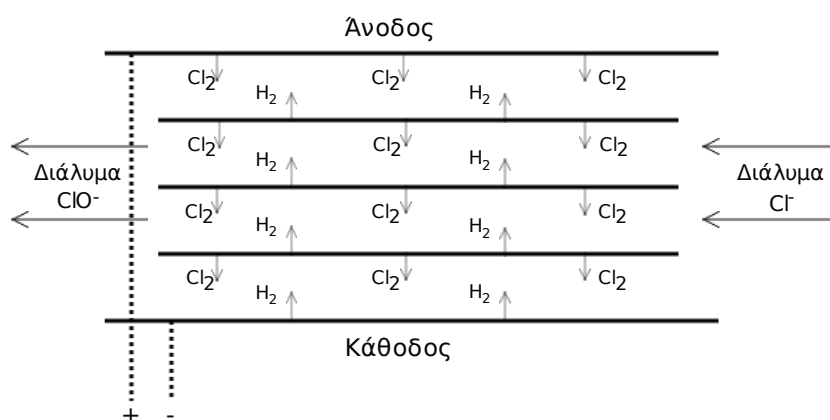
Παρόλα αυτά το υποχλωριώδες οξύ υπόκειται κι αυτό σε αυτο-οξειδοαναγωγή,



με $K = 10^{27}$. Συνεπώς, τα προϊόντα που θα προκύψουν από τη διάλυση χλωρίου σε βασικό διάλυμα εξαρτώνται από τον ρυθμό με τον οποίο τα υποχλωριώδη ιόντα που παράγονται στο πρώτο στάδιο θα αυτο-οξειδωθούν. Ο ρυθμός της κάθε αντίδρασης εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

Η αυτο-οξείδωση των ClO^- είναι αργή έως και σε θερμοκρασία δωματίου. Έτσι, όταν το χλώριο αντιδρά σε βασικό υδατικό διάλυμα σε θερμοκρασία δωματίου, προκύπτει διάλυμα χλωριόντων και υποχλωριωδών ιόντων. Σε θερμά διαλύματα, πχ 75°C , η αυτο-οξείδωση γίνεται με αρκετά μεγάλο ρυθμό κι έτσι μπορεί να παραχθεί ClO_3^- με σχετικά υψηλή απόδοση.

Η παραγωγή “ενεργής χλωρίνης” για την απορρύπανση του νερού ή την παρασκευή διαλυμάτων υποχλωριωδών ιόντων μπορεί να γίνει σε αντιδραστήρα



Σχήμα 2.3: Σχηματικό διάγραμμα αντιδραστήρα με άνοδο, κάθοδο και τρία διπολικά ηλεκτρόδια. Η άνω πλευρά των διπολικών ηλεκτροδίων λειτουργεί ως κάθοδος και η κάτω ως άνοδος. Χλώριο παράγεται στην άνοδο και σε όλες (τρεις) τις ανοδικές πλευρές των διπολικών ηλεκτροδίων

ενός χώρου, με τη χρήση ανόδου, καθόδου και συστοιχιών διπολικών ηλεκτροδίων. Τα διπολικά ηλεκτρόδια είναι ηλεκτρόδια τα οποία είναι εμβαπτισμένα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα και τοποθετούνται μεταξύ της ανόδου και της καθόδου, χωρίς τα υπάρχει ηλεκτρονιακή αγωγή μεταξύ τους. Με εφαρμογή διαφοράς δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου τα διπολικά ηλεκτρόδια πολώνονται λόγω της δημιουργίας ηλεκτρικού πεδίου μεταξύ ανόδου και καθόδου. Έτσι, η μία πλευρά ενός διπολικού ηλεκτροδίου δρα ως άνοδος και η άλλη ως κάθοδος. Συνεπώς, η παραγωγή του προϊόντος (στην περίπτωση που μελετάται, του χλωρίου) δεν περιορίζεται στην επιφάνεια της ανόδου αλλά συμβαίνει και στην ανοδική επιφάνεια όλων των διπολικών ηλεκτροδίων που παρεμβάλλονται μεταξύ ανόδου και καθόδου. Μία σχηματική αναπαράσταση ενός διπολικού αντιδραστήρα παρουσιάζεται στο Σχ. 2.3.

2.2.4 Μοντελοποίηση αντιδραστήρα χλωρίωσης

Προκειμένου να προσδιορισθεί ο ρυθμός παραγωγής χλωρίου σε έναν δεδομένο αντιδραστήρα θα πρέπει να εισαχθεί ένα μοντέλο για τις κινητικές των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.

Αναφορικά με τις κινητικές εξισώσεις των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων θεωρούμε ότι αυτές ακολουθούν την εξίσωση Tafel. Έτσι, για την αντίδραση

παραγωγής χλωρίου και οξυγόνου στην άνοδο ισχύει,

$$\eta_{\text{Cl}_2} = -\beta_{\text{Cl}_2} \log i_{\text{Cl}_2}^0 + \beta_{\text{Cl}_2} \log i_{\text{Cl}_2} \quad (2.23)$$

$$\eta_{\text{O}_2} = -\beta_{\text{O}_2} \log i_{\text{O}_2}^0 + \beta_{\text{O}_2} \log i_{\text{O}_2} \quad (2.24)$$

i_{Cl_2} είναι η πυκνότητα ρεύματος που αντιστοιχεί στην παραγωγή χλωρίου, i_{O_2} η πυκνότητα ρεύματος που αντιστοιχεί στην παραγωγή οξυγόνου, β_{Cl_2} και β_{O_2} οι συντελεστές Tafel, $i_{\text{Cl}_2}^0$ και $i_{\text{O}_2}^0$ οι αντίστοιχες πυκνότητες ρεύματος ανταλλαγής. Τέλος, εξ ορισμού, οι υπερτάσεις είναι,

$$\eta_{\text{Cl}_2} = \Delta\Phi_a - E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} \quad (2.25)$$

$$\eta_{\text{O}_2} = \Delta\Phi_a - E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} \quad (2.26)$$

Το σύμβολο $\Delta\Phi_a$ παριστάνει την πτώση τάσης στη διεπιφάνεια ανόδου - ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Από τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει η σχέση πυκνότητας ρεύματος-απόδοσης,

$$i^{\beta_{\text{Cl}_2}-\beta_{\text{O}_2}} = \frac{(1-\epsilon_c)^{\beta_{\text{O}_2}} (i_{\text{Cl}_2}^0)^{\beta_{\text{Cl}_2}}}{\epsilon_c^{\beta_{\text{Cl}_2}} (i_{\text{O}_2}^0)^{\beta_{\text{O}_2}}} 10^{-\Delta E_{\text{eq}}} \quad (2.27)$$

όπου $\Delta E_{\text{eq}} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ και ϵ_c η απόδοση του ρεύματος, $i_{\text{Cl}_2} = \epsilon_c i$ και $i_{\text{O}_2} = (1-\epsilon_c)i$. Αν το εμβαδόν της ανόδου είναι A τότε η σχέση ρεύματος - απόδοσης είναι,

$$I^{\beta_{\text{Cl}_2}-\beta_{\text{O}_2}} = \frac{(1-\epsilon_c)^{\beta_{\text{O}_2}} (i_{\text{Cl}_2}^0)^{\beta_{\text{Cl}_2}}}{\epsilon_c^{\beta_{\text{Cl}_2}} (i_{\text{O}_2}^0)^{\beta_{\text{O}_2}}} A^{\beta_{\text{Cl}_2}-\beta_{\text{O}_2}} 10^{-\Delta E_{\text{eq}}} \quad (2.28)$$

Από τη σχέση αυτή μπορεί να υπολογισθεί η απόδοση ρεύματος ϵ_c για γνωστές κινητικές σταθερές. Εφόσον ο αντιδραστήρας λειτουργεί υπό συνθήκες σταθερού ρεύματος I , και το εμβαδόν της κάθε πλευράς των διπολικών ηλεκτροδίων είναι A , τότε ο ρυθμός παραγωγής χλωρίου θα είναι,

$$\frac{dm_{\text{Cl}_2}}{dt} = (N+1) \frac{\epsilon_c I M_r(\text{Cl}_2)}{2F} \quad (2.29)$$

όπου $M_r(\text{Cl}_2) = 71 \text{ g/mol}$ το μοριακό βάρος του χλωρίου και N το πλήθος των διπολικών ηλεκτροδίων.

Στην περίπτωση που δεν είναι γνωστές οι κινητικές σταθερές τότε η απόδοση α της συνολικής διεργασίας, πχ της παραγωγής ClO^- , (η οποία λαμβάνει υπόψη όχι μόνο την παράλληλη αντίδραση της παραγωγής οξυγόνου αλλά και τις υπόλοιπες ανεπιθύμητες αντιδράσεις όπως την αναγωγή των ClO^- στην κάθοδο) υπολογίζεται ως εξής:

- Υπολογίζονται τα θεωρητικώς παραγόμενα γραμμομόρια χλωρίου, από το νόμο του Faraday,

$$n_{\text{Cl}_2} = (N + 1) \frac{It}{2F} \quad (2.30)$$

- Θεωρούμε ότι τα γραμμομόρια αυτά αντιδρούν ποσοτικά προς ClO^- , σύμφωνα με την Εξ. (2.21). Συνεπώς,

$$n_{\text{ClO}^-} = n_{\text{Cl}_2} \quad (2.31)$$

- Τιτλοδοτούμε δείγμα διαλύματος του αντιδραστήρα μετά από την ηλεκτρόλυση και προσδιορίζουμε τη συγκέντρωση του “ενεργού χλωρίου”, c_{ClO^-} , σε mol/L
- Υπολογίζουμε την απόδοση της διεργασίας,

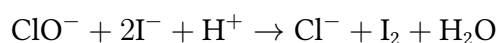
$$\alpha = \frac{c_{\text{ClO}^-} V}{n_{\text{ClO}^-}} \quad (2.32)$$

όπου V ο όγκος του ηλεκτρολυτικού διαλύματος στον αντιδραστήρα σε L.

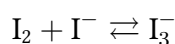
2.2.5 Ποσοτικός προσδιορισμός ενεργού χλωρίου

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του “ενεργού χλωρίου” σε ένα διάλυμα γίνεται με ιωδιομετρία. Η ιωδιομετρία είναι μία μέθοδος τιτλοδότησης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό οξειδωτικών ουσιών σε νερό όπως τα υποχλωριώδη ιόντα. Η διαδικασία έχει ως εξής:

- Σε γνωστό όγκο του προς ανάλυση δείγματος προστίθεται περίσσεια διαλύματος I^- συγκεκριμένου όγκου.
- Τα υποχλωριώδη αντιδρούν ποσοτικά και οξειδώνουν μία ποσότητα I^- σε I_2 ,

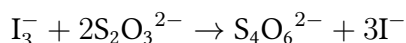


- Το ιώδιο διαλύεται στο νερό προς τρι-ιώδιο,



Το διάλυμα χρωματίζεται σκούρο καστανό.

- Στη συνέχεια, το διάλυμα αυτό τιτλοδοτείται με πρότυπο διάλυμα θειοθειικών, παρουσία αμύλου,



μέχρι να εξαφανισθεί το κυανό χρώμα του διαλύματος. Από την ποσότητα του θειοθειικού που καταναλώθηκε προσδιορίζεται η ποσότητα του τρι-ιωδίου, I_3^- , άρα και η ποσότητα των υποχλωριωδών. Παρατηρούμε ότι από 1 γραμμομόριο ClO^- προκύπτει 1 γραμμομόριο I_3^- το οποίο καταναλώνει 2 γραμμομόρια $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Συνεπώς, η συγκέντρωση του διαλύματος υποχλωριωδών c_{ClO^-} θα δίνεται από τη σχέση,

$$c_{\text{ClO}^-} = \frac{c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2V_{\text{ClO}^-}} \quad (2.33)$$

όπου $c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ η συγκέντρωση του διαλύματος $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ και $V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ ο όγκος του που καταναλώθηκε. Τέλος, V_{ClO^-} είναι ο όγκος του δείγματος διαλύματος υποχλωριωδών.

2.3 Πειραματικό μέρος

1. *Παρασκευή διαλυμάτων αλατόνευρο:* Παρασκευάζεται διάλυμα χλωριούχου νατρίου 3.5% w/w διαλύοντας 35 g NaCl σε 1000 mL απεσταγμένο νερό. Θεωρούμε ότι η πυκνότητα του νερού είναι 1 g/mL.
2. *Παρασκευή διαλυμάτων τιτλοδότησης:*
 - Παρασκευή διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ συγκέντρωσης 0.2 M: Ζυγίζονται 12.5 g ένυδρων κρυστάλλων θειοθειικού νατρίου και τοποθετούνται σε ογκομετρική φιάλη τω 250 mL μαζί με 0.025 g ανθρακικού νατρίου. Η φιάλη γεμίζει με απιονισμένο νερό ως τη χαραγή.
 - Παρασκευή οξινισμένου διαλύματος KI: Προστίθενται 14 g KI και 40 mL οξικού οξέος σε 1 L νερού.
 - Προετοιμάζεται αιώρημα αμύλου 1%.
3. *Συναρμολόγηση του ηλεκτρολυτικού κελιού:* Σε κυλινδρικό δοχείο προσθέτουμε 1 L αλατόνευρο. Εμβαπτίζουμε τρία ηλεκτρόδια, εκ των οποίων το ένα θα λειτουργεί ως άνοδος, το άλλο ως κάθοδος και το τρίτο ως διπολικό. Σημειώνουμε το ύψος h ως το οποίο εμβαπτίζονται και υπολογίζουμε την εμβαπτιζόμενη επιφάνεια A του κάθε ηλεκτροδίου. Προσέχουμε το διπολικό ηλεκτρόδιο να ισαπέχει από τα άλλα δύο ηλεκτρόδια. Σημειώνουμε την απόστασή τους, d .

4. *Ηλεκτρόλυση υπό σταθερό ρεύμα:* Συνδέουμε το θετικό πόλο της πηγής με το ηλεκτρόδιο που θα λειτουργεί ως άνοδος και τον αρνητικό με το ηλεκτρόδιο που θα λειτουργεί ως κάθοδος. Εφαρμόζουμε σταθερό ρεύμα I A και σημειώνουμε το δυναμικό E .
5. *Τιτλοδότηση δειγμάτων διαλύματος χλωρίνης:* Ανά δέκα λεπτά ηλεκτρόλυσης, λαμβάνουμε από τον αντιδραστήρα δείγμα 10 mL και τιτλοδοτούμε ως εξής:
 - Μεταφέρονται 10 mL χλωριομένου νερού σε κωνική φιάλη.
 - Μετρώνται 20 mL διαλύματος οξιμισμένου KI σε ογκομετρικό κύλινδρο και προστίθενται στην κωνική φιάλη. Το διάλυμα γίνεται καστανό.
 - Στην προχωίδα προστίθεται το διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ και τιτλοδοτούμε έως ότου το καστανό χρώμα γίνει αχνό κίτρινο.
 - Προσθέτουμε σταγόνες αιωρήματος αμύλου και το χρώμα γίνεται κυανό.
 - Συνεχίζουμε την τιτλοδότηση έως ότου εξαφανισθεί το κυανό χρώμα και καταγράφεται ο όγκος που καταναλώθηκε.

Τα αποτελέσματα καταγράφονται στον Πίνακα 2.1. Τέλος, γίνεται διάγραμμα c_{ClO^-} ως προς τον χρόνο ηλεκτρόλυσης.

Πίνακας 2.1: Πίνακας αποτελεσμάτων

Εμβαδόν ηλεκτροδίων:.....
 Απόσταση μεταξύ ηλεκτροδίων:.....
 Συγκέντρωση αλατόνερου:.....
 Όγκος διαλύματος:.....

t (min)	I (A)	E (V)	$V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ (mL)	c_{ClO^-} (g/L)	Απόδοση α
5					
10					
15					
20					
25					
30					

Βιβλιογραφία

1. A. Damjanovic. Mechanistic analysis of oxygen electrode reactions. In J.O'M. Bockris and B.E. Conway, editors, *Modern Aspects of Electrochemistry*, number 5. Plenum Press, New York, 1982.
2. R.M. Crooks. Principles of bipolar electrochemistry. *ChemElectroChem*, 3 (2016) 357-359.

Κεφάλαιο 3

Ηλεκτροχημική σύνθεση υποξειδίου του χαλκού

Αντώνης Καραντώνης (Αναπλ. Καθηγητής), Ελένη Ντάφλου (ΕΔΙΠ)

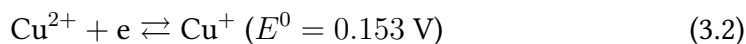
3.1 Σκοπός της άσκησης

Σκοπός της άσκησης είναι η ηλεκτροχημική σύνθεση υποξειδίου του χαλκού, CuO , από έλασμα χαλκού, ο υπολογισμός της απόδοσης ρεύματος της διεργασίας και ο ποιοτικός προσδιορισμός των προϊόντων με χημική μέθοδο.

3.2 Θεωρητικό μέρος

3.2.1 Η κατάσταση του χαλκού με αριθμό οξείδωσης (I)

Η σχετική σταθερότητα των καταστάσεων Cu (I) και Cu (II) μπορεί να μελετηθεί λαμβάνοντας υπόψη τις παρακάτω ημιαντιδράσεις,



Από τις παραπάνω ημιαντιδράσεις προκύπτει ότι το δυναμικό ισορροπίας της συνολικής οξειδοαναγωγής,



είναι $E = 0.37 \text{ V}$. Από την τιμή του δυναμικού ισορροπίας μπορεί να προσδιορισθεί η μεταβολή της ενέργειας Gibbs της αντίδρασης από τη σχέση,

$$\Delta G^0 = -nFE \quad (3.4)$$

όπου $n = 1$ ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται και F η σταθερά του Faraday. Για την αντίδραση της Εξ. (3.3) προκύπτει ότι $\Delta G^0 = -35699.57 \text{ J/mol}$. Συνεπώς, η αντίδραση της Εξ. (3.3) είναι αυθόρμητη (η μεταβολή της ενέργειας Gibbs είναι αρνητική). Από την τιμή της ΔG^0 μπορεί να προσδιορισθεί και η τιμή της σταθεράς ισορροπίας $K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2}$, από την σχέση,

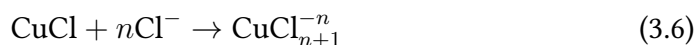
$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (3.5)$$

όπου R η σταθερά των αερίων και T η θερμοκρασία. Για $T = 298 \text{ K}$ προκύπτει ότι $K = 1.81^6$, συνεπώς η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά. Η παραπάνω ανάλυση υποδηλώνει ότι τα ιόντα του μονοσθενούς χαλκού δεν είναι σταθερά σε υδατικό διάλυμα καθώς αντιδρούν με μία αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγή (disproportionation reaction), Εξ. (3.3), και δίνουν στοιχειακό χαλκό και ιόντα δισθενούς χαλκού.

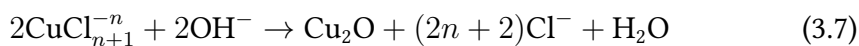
Οι σχετικές σταθερότητες των Cu(I) και Cu(II) σε υδατικά διαλύματα εξαρτώνται δραστικά από την φύση των ανιόντων ή άλλων υποκαταστατών. Ειδικότερα, σε υδατικά διαλύματα οι μόνες ενώσεις του μονοσθενούς χαλκού που είναι σταθερές είναι οι δυσδιάλυτες ενώσεις του, όπως το CuCl και CuCN με τιμές K_{sp} ίσες με $1.72 \cdot 10^{-7}$ και $3.47 \cdot 10^{-20}$, αντίστοιχα.

3.2.2 Ανοδική οξείδωση του χαλκού

Αν και τα αλογονίδια του Cu(I) , όπως το CuCl , είναι εξαιρετικά δυσδιάλυτα στο νερό, η διαλυτότητα του αυξάνεται παρουσία ιόντων χλωρίου στο διάλυμα. Στην περίπτωση περίσσειας ιόντων χλωρίου προκύπτουν τα ευδιάλυτα σύμπλοκα του μονοσθενούς χαλκού CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} και CuCl_4^{3-} . Η αντίδραση του CuCl με τα ιόντα χλωρίου μπορεί να παρασταθεί σχηματικά ως εξής,



Τα ευδιάλυτα σύμπλοκα του μονοσθενούς χαλκού CuCl_{n+1}^{-n} , σε βασικό περιβάλλον αντιδρούν με τα υδροξύλια σύμφωνα με την αντίδραση,



η ένωση Cu_2O ονομάζεται υποξείδιο του χαλκού και είναι μία ακόμα δυσδιάλυτη ένωση του μονοσθενούς χαλκού.

Τα στοιχεία που αναφέρθηκαν επιτρέπουν την ηλεκτροχημική σύνθεση Cu_2O με πρώτη ύλη τον στερεό χαλκό. Ένα σύρμα ή έλασμα χαλκού εμβαπτίζεται σε αλκαλικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου. Ο στερεός χαλκός συνδέεται με τον θετικό πόλο μίας ηλεκτρικής πηγής ώστε να λειτουργεί ως άνοδος. Επίσης, στο διάλυμα εμβαπτίζεται ένα άλλο μέταλλο και συνδέεται με τον αρνητικό πόλο

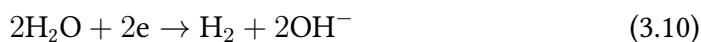
της πηγής ώστε να λειτουργεί ως κάθοδος. Στην άνοδο (το ηλεκτρόδιο χαλκού) θα συμβεί η οξείδωση (ηλεκτροδιάλυση) του χαλκού,



Λόγω της ύπαρξης ιόντων χλωρίου στο διάλυμα, πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου χαλκού θα σχηματισθεί στερεό χλωριούχο άλας του μονοσθενούς χαλκού,



Η περίσσεια, όμως, των ιόντων χλωρίου στο διάλυμα θα προσβάλει χημικά το CuCl σύμφωνα με την αντίδραση της Εξ. (9.6) και θα προκύψουν τα ευδιάλυτα σύμπλοκα CuCl_{n+1}^{-n} στο διάλυμα. Τέλος, τα υδροξύλια του διαλύματος θα αντιδράσουν με τα σύμπλοκα CuCl_{n+1}^{-n} , σύμφωνα με την αντίδραση της Εξ. (3.7) και θα σχηματισθεί Cu_2O , το οποίο θα καταβυθισθεί. Στην κάθοδο, πραγματοποιείται η αναγωγή του νερού,



Αν και το Cu_2O είναι δυσδιάλυτο στο νερό, είναι διαλυτό σε πυκνό διάλυμα αμμωνίας, NH_3 , σχηματίζοντας το άχρωμο σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$. Παρουσία αέρα, το σύμπλοκο αυτό οξειδώνεται ταχύτατα στο σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, το οποίο έχει έντονα κυανό χρώμα.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι το υποξείδιο του χαλκού έχει πάρα πολλές τεχνολογικές χρήσεις. Λόγω των ημιαγωγικών ιδιοτήτων του χρησιμοποιείται στα ηλεκτρονικά. Επίσης, λόγω της φωτο-δραστικότητας του μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε φωτοβολταϊκά κελιά. Λόγω του χρώματος του χρησιμοποιείται συχνά ως πιγμέντο στις βαφές. Τέλος, εμφανίζει μυκητοκτόνο δράση και γι' αυτό χρησιμοποιείται ευρέως ως πρόσθετο σε βαφές πλοίων ώστε να εμποδίζεται η ανάπτυξη οργανισμών στα ύφαλα.

3.3 Πειραματικό μέρος

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από ένα ηλεκτρολυτικό κελί στο οποίο πραγματοποιείται η ηλεκτροχημική παραγωγή υποξειδίου του χαλκού μέσω της ηλεκτροδιάλυσης ενός ελάσματος χαλκού, και ένα κουλόμετρο χαλκού. Το ηλεκτρολυτικό κελί και το κουλόμετρο χαλκού είναι συνδεδεμένα σε σειρά.

Παρασκευάζεται διάλυμα 250 g/L NaCl, 1 g/L NaOH και τοποθετείται στο ηλεκτρολυτικό κελί. Μέσα στο κελί εμβαπτίζονται δύο ελάσματα χαλκού. Αυτό με την μικρότερη επιφάνεια ζυγίζεται και στη συνέχεια συνδέεται με τον θετικό πόλο της ηλεκτρικής πηγής και καθίσταται άνοδος, ενώ αυτό με την μεγαλύτερη επιφάνεια συνδέεται με ένα από τα δύο ηλεκτρόδια του κουλομέτρου και θα λειτουργεί ως κάθοδος.

Το κουλόμετρο αποτελείται από δύο ελάσματα χαλκού. Αρχικά, τα ελάσματα αυτά ζυγίζονται και στη συνέχεια εμβαπτίζονται σε διάλυμα CuSO_4 και H_2SO_4 . Το ένα ηλεκτρόδιο συνδέεται με τον αρνητικό πόλο της ηλεκτρικής πηγής και καθίσταται κάθοδος ενώ το άλλο είναι αυτό που έχει συνδεθεί με το ηλεκτρόδιο μεγάλης επιφάνειας του ηλεκτρολυτικού κελιού και θα λειτουργεί ως άνοδος. Η δράση που συμβαίνει στην άνοδο του κουλουμέτρου είναι η οξειδωση (ηλεκτροδιάλυση) του χαλκού προς ιόντα του δισθενούς χαλκού,



ενώ στην κάθοδο του κουλουμέτρου συμβαίνει η αναγωγή των ιόντων δισθενούς χαλκού προς στοιχειακό χαλκό (ηλεκτροαπόθεση),



Στο σύστημα εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού $\approx 2 \text{ V}$ για χρόνο 15 min . Παρατηρείται ότι στο διάλυμα σχηματίζεται ίζημα πορτοκαλί χρώματος, που είναι το υποξείδιο του χαλκού. Στην κάθοδο παρατηρείται έκλυση φυσαλίδων, λόγω του σχηματισμού μοριακού υδρογόνου.

Αφού τελειώσει η διαδικασία αποσυνδέεται η διάταξη, τα ηλεκτρόδια πλένονται, ξηραίνονται και επαναλαμβάνεται η ζύγιση και η καταγραφή της μάζας τους. Στη συνέχεια το διάλυμα με το Cu_2O διηθείται σε κενό και το διήθημα τοποθετείται σε πυκνό διάλυμα αμμωνίας όπου διαλύεται σχηματίζοντας σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, και παρουσία αέρα οξειδώνεται σε $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ και χρωματίζεται κυανό πιστοποιώντας τον επιτυχή σχηματισμό του υποξειδίου του χαλκού.

Το φορτίο q_{exp} που πέρασε από το σύστημα κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολύσεως υπολογίζεται από τη μεταβολή βάρους Δm_i των ηλεκτροδίων του κουλουμέτρου, βάσει του νόμου του Faraday,

$$q_1 = \frac{nF\Delta m_1}{M_{\text{Cu}}} \quad (3.13)$$

$$q_2 = \frac{nF\Delta m_2}{M_{\text{Cu}}} \quad (3.14)$$

$$q_{\text{exp}} = \frac{q_1 + q_2}{2} \quad (3.15)$$

όπου $n = 2$ και $M_{\text{Cu}} = 63.5$ το ατομικό βάρος του χαλκού.

Το φορτίο που αντιστοιχεί στην ηλεκτροδιάλυση του χαλκού στο ηλεκτρολυτικό κελί βρίσκεται από τη μεταβολή της μάζας της ανόδου του κελιού αυτού, Δm_a ,

$$q = \frac{nF\Delta m_a}{M_{\text{Cu}}} \quad (3.16)$$

όπου στην περίπτωση αυτή $n = 1$. Η απόδοση του ρεύματος θα δίνεται από τη σχέση,

$$\epsilon_c = \frac{q}{q_{\text{exp}}} \quad (3.17)$$

Από τις πειραματικές μετρήσεις, ζητείται να υπολογιστούν,

- Η μεταβολή της μάζας της ανόδου και της καθόδου του κουλομέτρου
- Το φορτίο που έχει διαρρέψει από το σύστημα.
- Η μεταβολή της μάζας της ανόδου του ηλεκτρολυτικού κελιού.
- Η απόδοση της ηλεκτροδιάλυσης του χαλκού.

Βιβλιογραφία

1. F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry*, Wiley, 1972
2. J. Ji, C. Cooper, J. Appl. Electrochem. 20 (1990) 818

Κεφάλαιο 4

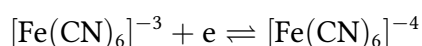
Κυκλική βολταμμετρία

Αντώνης Καραντώνης (Αναπλ. Καθηγητής), Παντελίτσα Γεωργίου (ΕΔΙΠ),
Δημήτρης Ζουράρης (Δρ. Χημικός Μηχανικός)

4.1 Σκοπός της άσκησης

Η κυκλική βολταμμετρία αποτελεί μια ευρέως χρησιμοποιούμενη ηλεκτρο-αναλυτική τεχνική για τη μελέτη οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Με τη μέθοδο αυτή μπορούμε να ελέγξουμε αν μια αντίδραση είναι αντιστρεπτή ή όχι, να προσδιορίσουμε τις κινητικές σταθερές οξειδοαναγωγικών δράσεων, να μελετήσουμε την προσρόφηση/εναπόθεση ουσιών στην επιφάνεια ηλεκτροδίων και να υπολογίσουμε τα ανώτατα κατειλημμένα (HOMO) και κατώτατα μη κατειλημμένα (LUMO) μοριακά τροχιακά οργανικών μορίων (πολυμερών, οργανομεταλλικών συμπλόκων κ.ά.) από τα δυναμικά οξείδωσης και αναγωγής, αντίστοιχα.

Σκοπός της άσκησης είναι η κατανόηση της έννοιας της αντιστρεπτότητας των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, της επίδρασης της διάχυσης στην ταχύτητα μίας ηλεκτροχημικής διεργασίας, ο προσδιορισμός του πρότυπου δυναμικού και του συντελεστή διάχυσης και η εξοικείωση με ποτενσιοστατικές και ποτενσιοδυναμικές πειραματικές τεχνικές. Προκειμένου να επιτευχθεί ο σκοπός αυτός θα μελετηθεί η οξειδοαναγωγική αντίδραση,



σε ηλεκτρόδιο χρυσού, Au, ή λευκοχρύσου, Pt. Στην αντίδραση αυτή, ο αριθμός οξείδωσης του σιδήρου στα σιδηρικυανιούχα ιόντα, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$, είναι +3, ενώ στα σιδηροκυανούχα, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$, είναι +2. Τα σιδηρικυανιούχα ιόντα δρουν ως οξειδωτικά και ανάγονται προς σιδηροκυανιούχα, που δρουν ως αναγωγικά και οξειδώνονται προς σιδηρικυανιούχα.

4.2 Θεωρητικό μέρος

4.2.1 Αντιστρεπτές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

Έστω ένα ηλεκτροχημικό σύστημα στο οποίο λαμβάνει χώρα μία οξειδοαναγωγική δράση της μορφής,



Όταν το σύστημα αυτό βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία τότε τόσο η αντίδραση προς τα δεξιά όσο και η αντίδραση προς τα αριστερά γίνονται με τον ίδιο ρυθμό. Στην περίπτωση αυτή το ρεύμα που αντιστοιχεί στην αναγωγή των χημικών ειδών Ox (καθοδικό ρεύμα) και το ρεύμα που αντιστοιχεί την οξείδωση των χημικών ειδών Red (ανοδικό ρεύμα) είναι κατ' απόλυτη τιμή ίσα και έχουν αντίθετο πρόσημο. Συνεπώς, όταν το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία το συνολικό ρεύμα που ρέει στο σύστημα είναι μηδέν.

Υπό συνθήκες ισορροπίας, στην διεπιφάνεια του μεταλλικού ηλεκτροδίου με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα εμφανίζεται διαφορά δυναμικού, E_{eq} η οποία ονομάζεται *δυναμικό του ηλεκτροδίου* (ημιστοιχείου) και μπορεί να μετρηθεί εμβαπτίζοντας ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα και μετρώντας τη διαφορά δυναμικού μεταξύ αυτού και του ηλεκτροδίου όπου η ηλεκτροχημική αντίδραση είναι σε ισορροπία. Υπό συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας το δυναμικό καθορίζεται πλήρως από τις συγκεντρώσεις των χημικών ειδών Ox και Red στο διάλυμα, και δίνεται από την εξίσωση Nernst,

$$E_{\text{eq}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{O}}^*}{c_{\text{R}}^*} \quad (4.2)$$

όπου c_{O}^* και c_{R}^* οι συγκεντρώσεις των ειδών Ox και Red στο διάλυμα, αντίστοιχα, R η σταθερά των αερίων, F η σταθερά Faraday¹ και n ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται. Ο παράγοντας E^0 ονομάζεται *πρότυπο δυναμικό* της αντίδρασης. Προφανώς, το δυναμικό E_{eq} ταυτίζεται με το πρότυπο δυναμικό όταν ο λόγος των συγκεντρώσεων των Ox και Red στο διάλυμα είναι ίσος με τη μονάδα.

Αν στο ηλεκτρόδιο εφαρμοσθεί δυναμικό E αρνητικότερο του δυναμικού ισορροπίας, δηλαδή $E < E_{\text{eq}}$, τότε ευνοείται η καθοδική δράση (αναγωγή) και συνεπώς η ταχύτητα της αναγωγής γίνεται μεγαλύτερη από την ταχύτητα της οξείδωσης (προφανώς το αντίθετο θα συμβεί όταν $E > E_{\text{eq}}$). Στην περίπτωση αυτή το (αρνητικό) ρεύμα που αντιστοιχεί στην αναγωγική δράση θα είναι μεγαλύτερο κατ' απόλυτη τιμή από το (θετικό) ρεύμα που αντιστοιχεί στην οξείδωση, συνεπώς το συνολικό ρεύμα i που θα ρέει στο σύστημα θα έχει μία ορισμένη (αρνητική) τιμή. Προφανώς, το σύστημα παύει να βρίσκεται σε ισορροπία

¹ Σταθερά Faraday, $F = 96485 \text{ C/mol}$ και σταθερά των αερίων $R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

και η εξίσωση Nernst δεν ισχύει. Ηλεκτρικό ρεύμα, υπό την μορφή ροής ηλεκτρονίων, ρέει στους μεταλλικούς αγωγούς και ιοντικό ρεύμα, υπό τη μορφή ροής ιόντων, ρέει στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Επίσης, λόγω της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης, οι συγκεντρώσεις των Ox και Red κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μεταβάλλονται (η συγκέντρωση του χημικού είδους Ox μειώνεται ενώ του χημικού είδους Red αυξάνεται).

Η εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος i από το δυναμικό E που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο δίνεται από την παρακάτω σχέση,

$$i = i^0 \left[\frac{c_R}{c_R^*} e^{\frac{(1-a)nF}{RT}(E-E_{eq})} - \frac{c_O}{c_O^*} e^{-\frac{anF}{RT}(E-E_{eq})} \right] \quad (4.3)$$

όπου c_O και c_R οι συγκεντρώσεις των Ox και Red στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, i^0 η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής και a ο παράγοντας συμμετρίας.² Όταν η ηλεκτροχημική αντίδραση βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία (δηλαδή όταν $E = E_{eq}$ και $c_O = c_O^*$, $c_R = c_R^*$) η συνολική πυκνότητα ρεύματος i είναι μηδέν συνεπώς τόσο η πυκνότητα ρεύματος της ανοδικής δράσης όσο και της καθοδικής δράσης είναι ίσες με την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής. Αντιδράσεις με μεγάλη πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής θεωρούνται γρήγορες ενώ με μικρή, αργές.

Αν διαιρέσουμε και τα δύο μέλη της παραπάνω εξίσωσης με την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής τότε,

$$\frac{i}{i^0} = \frac{c_R}{c_R^*} e^{\frac{(1-a)nF}{RT}(E-E_{eq})} - \frac{c_O}{c_O^*} e^{-\frac{anF}{RT}(E-E_{eq})} \quad (4.4)$$

Εφόσον η ταχύτητα της οξειδοαναγωγής είναι πολύ μεγάλη, δηλαδή $i^0 \gg i$, τότε το κλάσμα i/i^0 είναι σχεδόν ίσο με το μηδέν, συνεπώς,

$$\frac{c_O}{c_R} = \frac{c_O^*}{c_R^*} e^{\frac{nF}{RT}(E-E_{eq})} \quad (4.5)$$

Αλλά ο λόγος των συγκεντρώσεων c_O^* και c_R^* δίνεται από την εξίσωση Nernst. Συνεπώς, η Εξ. (4.5) γράφεται,

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O}{c_R} \quad (4.6)$$

Παρατηρούμε λοιπόν, ότι η σχέση μεταξύ εφαρμοζόμενου δυναμικού E και των συγκεντρώσεων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου διέπονται από μία σχέση που είναι ίδια με την εξίσωση Nernst στην ισορροπία (προσοχή: τα c_O και c_R είναι οι συγκεντρώσεις την επιφάνεια του ηλεκτροδίου και όχι οι συγκεντρώσεις στον κύριο όγκο του διαλύματος). Στην περίπτωση αυτή καλούμε το ηλεκτροχημικό σύστημα *αντιστρεπτό* ή αλλιώς *Νερνστιανό*.

²Συχνά, ο παράγοντας συμμετρίας έχει τιμή κοντά στο 0.5.

4.2.2 Περιγραφή του συστήματος

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, στην περίπτωση ενός Νερνστιανού ηλεκτροχημικού συστήματος, η ταχύτητα της οξειδοαναγωγικής δράσης είναι πολύ μεγάλη και η σχέση μεταξύ του δυναμικού του ηλεκτροδίου και των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και προϊόντων δίνεται από μία σχέση, Εξ. (4.6), ανάλογη της εξίσωσης Nernst στην ισορροπία.

Η οξειδοαναγωγική δράση δεν είναι όμως η μοναδική διεργασία που λαμβάνει χώρα μέσα στο ηλεκτροχημικό κελί. Ας θεωρήσουμε ότι αρχικά στο διάλυμα υπάρχουν μόνο σωματίδια τύπου Ox . Η εφαρμογή δυναμικού E αρνητικότερου του δυναμικού ισορροπίας έχει ως αποτέλεσμα:

1. Την διάχυση των σωματιδίου τύπου Ox από τον κύριο όγκο του διαλύματος προς την ηλεκτροδιακή επιφάνεια
2. Την (ταχύτατη) οξειδοαναγωγική αντίδραση που έχει ως αποτέλεσμα τη διέλευση (αρνητικού) ηλεκτρικού ρεύματος
3. Την διάχυση των σωματιδίων τύπου Red από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια προς τον κύριο όγκο του διαλύματος

Η ταχύτητα (και συνεπώς το συνολικό ρεύμα που ρέει στο ηλεκτροχημικό σύστημα) θα καθορίζεται από το βραδύτερο στάδιο. Δεδομένου ότι το σύστημα είναι Νερνστιανό (η οξειδοαναγωγή είναι ταχύτατη) η ταχύτητα θα καθορίζεται από την διάχυση των χημικών ειδών προς και από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια.³

Προκειμένου, λοιπόν, να υπολογισθεί η ταχύτητα (δηλαδή το συνολικό ρεύμα) θα πρέπει να λυθεί το πρόβλημα της διάχυσης των σωματιδίων προς και από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια, λαμβάνοντας υπόψη ότι το σύστημα είναι Νερνστιανό.

4.2.3 Διατύπωση του προβλήματος διάχυσης για σταθερό E

Έστω ένα ηλεκτροχημικό σύστημα όπου στο ηλεκτρόδιο εργασίας λαμβάνει χώρα η οξειδοαναγωγική δράση που περιγράφεται από την Εξ. (4.1), δηλαδή το χημικό είδος Ox προσλαμβάνει n ηλεκτρόνια (ανάγεται) και παράγει το χημικό είδος Red το οποίο χάνει n ηλεκτρόνια (οξειδώνεται) προς Ox .

Ας θεωρήσουμε τις παρακάτω παραδοχές:

1. Η κίνηση των ιόντων ή μορίων στο διάλυμα γίνεται μόνο κατά τη διεύθυνση x , κάθετα προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας.

³Εφόσον αγνοήσουμε την μεταφορά σωματιδίων λόγω ηλεκτρομεταφοράς και συναγωγής

2. Αρχικά (σε χρόνο $t = 0$) μόνο το χημικό είδος Ox υπάρχει στο διάλυμα.
3. Πολύ μακριά από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου (για $x \rightarrow \infty$) η συγκέντρωση του Ox παραμένει σταθερή παρόλο που το χημικό είδος καταναλώνεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου λόγω της αναγωγής του.
4. Πολύ μακριά από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου (για $x \rightarrow \infty$) η συγκέντρωση του Red παραμένει σταθερή και ίση με το μηδέν παρόλο που το χημικό είδος παράγεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου λόγω της αναγωγής του είδους Ox .
5. Η οξειδοαναγωγική αντίδραση είναι ταχύτατη, συνεπώς θεωρείται ότι βρίσκεται πάντα σε ισορροπία (Νερνστιανή δράση).
6. Η κίνηση των χημικών ειδών στο διάλυμα οφείλεται αποκλειστικά στη διάχυση.

Υπό τις παραπάνω παραδοχές μπορεί ναδειχθεί ότι, για δεδομένη τιμή του δυναμικού του ηλεκτροδίου E , η πυκνότητα ρεύματος θα είναι,

$$i(t) = \frac{i_d(t)}{1 + (D_O/D_R)^{1/2} e^{\frac{nF}{RT}(E-E^0)}} \quad (4.7)$$

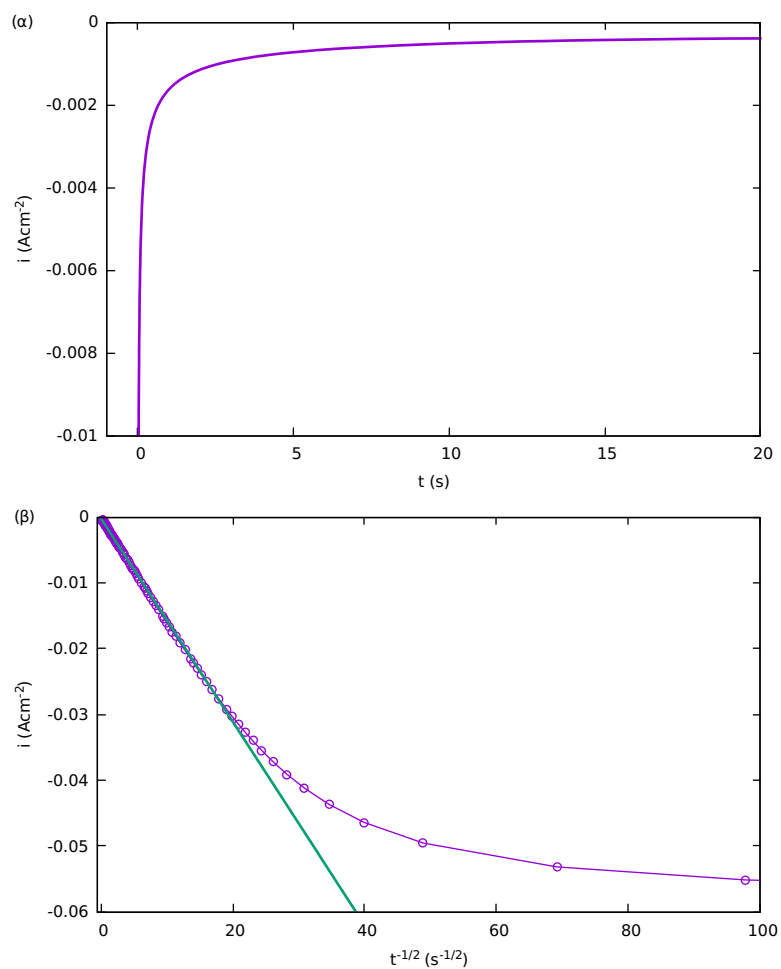
όπου,

$$i_d(t) = -\frac{nF\sqrt{D_O}C_O^*}{\sqrt{\pi t}} \quad (4.8)$$

Η σχέση αυτή είναι γνωστή και ως *εξίσωση Cottrell*. Παρατηρούμε ότι η πυκνότητα ρεύματος ταυτίζεται με την i_d για πολύ αρνητικές τιμές του δυναμικού E (πολύ αρνητικότερες του πρότυπου δυναμικού της αντίδρασης, E^0). Μία γραφική παράσταση του ρεύματος $i(t)$, για τιμές του E πολύ αρνητικότερες του E^0 , ως προς το χρόνο δίνεται στο Σχ. 4.1(α).

Από την εξίσωση Cottrell, Εξ. (4.8), παρατηρούμε ότι η εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος από τον όρο $1/\sqrt{t}$ είναι μία σχέση γραμμική με κλίση $\frac{nF\sqrt{D_O}C_O^*}{\sqrt{\pi}}$, βλ. Σχ. 4.1(β). Συνεπώς, ο προσδιορισμός της κλίσης αυτής επιτρέπει την εκτίμηση του συντελεστή διάχυσης των σωματιδίων Ox , εφόσον είναι γνωστός ο αριθμός των ηλεκτρονίων n που ανταλλάσσονται κατά την αναγωγή του είδους αυτού και η συγκέντρωσή τους στο διάλυμα.

Στο παράδειγμα που παρουσιάζεται στο Σχ. 4.1(β), η κλίση του γραμμικού μέρους της καμπύλης (πράσινη ευθεία) είναι $\tan \phi = 0.00155$. Με δεδομένο ότι η συγκέντρωση του είδους Ox είναι 0.01 M, δηλαδή $C_O^* = 1 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$



Σχήμα 4.1: (α) Χρονική εξέλιξη της πυκνότητας ρεύματος $i(t)$ για $n = 1$, $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$, $D_{\text{O}} = 0.896 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $c_{\text{O}}^* = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$, $E^0 = 0.36 \text{ V}$ και $E = 0 \text{ V}$. (β) Γραφική παράσταση της πυκνότητας ρεύματος ως προς $1/\sqrt{t}$.

προκύπτει ότι,

$$D_O = \left(\frac{\sqrt{\pi}}{nFC_O^*} \tan \phi \right)^2 = \left(\frac{\sqrt{\pi}}{1 \times 96500 \times 1 \times 10^{-5}} \times 0.00155 \right)^2$$

$$= 0.811 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Η τιμή αυτή είναι πολύ κοντά στην θεωρητική τιμή που είναι $D_O = 0.896 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Η παραπάνω ανάλυση περιγράφει την απόκριση ενός Νερνστιανού ηλεκτροχημικού συστήματος όταν σε αυτό επιβληθεί σταθερό δυναμικό E (potential step experiment).

4.2.4 Διατύπωση του προβλήματος διάχυσης για χρονικά μεταβαλλόμενο E

Στην περίπτωση όπου στο Νερνστιανό σύστημα δεν επιβληθεί σταθερό δυναμικό E αλλά το δυναμικό μεταβάλλεται γραμμικά με το χρόνο με ρυθμό (ταχύτητα σάρωσης) v , τότε η εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό θα δίνεται από τη σχέση,

$$i(t) = -nFC_O^* \sqrt{\frac{\pi D_O n F}{RT}} \sqrt{v} \chi(t) \quad (4.9)$$

όπου $\chi(t)$ μία συνάρτηση που επιδέχεται μόνον αριθμητική λύση. Από την Εξ. (4.9) διαπιστώνουμε ότι η πυκνότητα ρεύματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του Ox στον κύριο όγκο του διαλύματος και της τετραγωνικής ρίζας της ταχύτητας σάρωσης. Η συνάρτηση $\chi(t)$ παρουσιάζει μέγιστο, στο οποίο το ρεύμα παίρνει την μέγιστη τιμή του (για θερμοκρασία 25°),

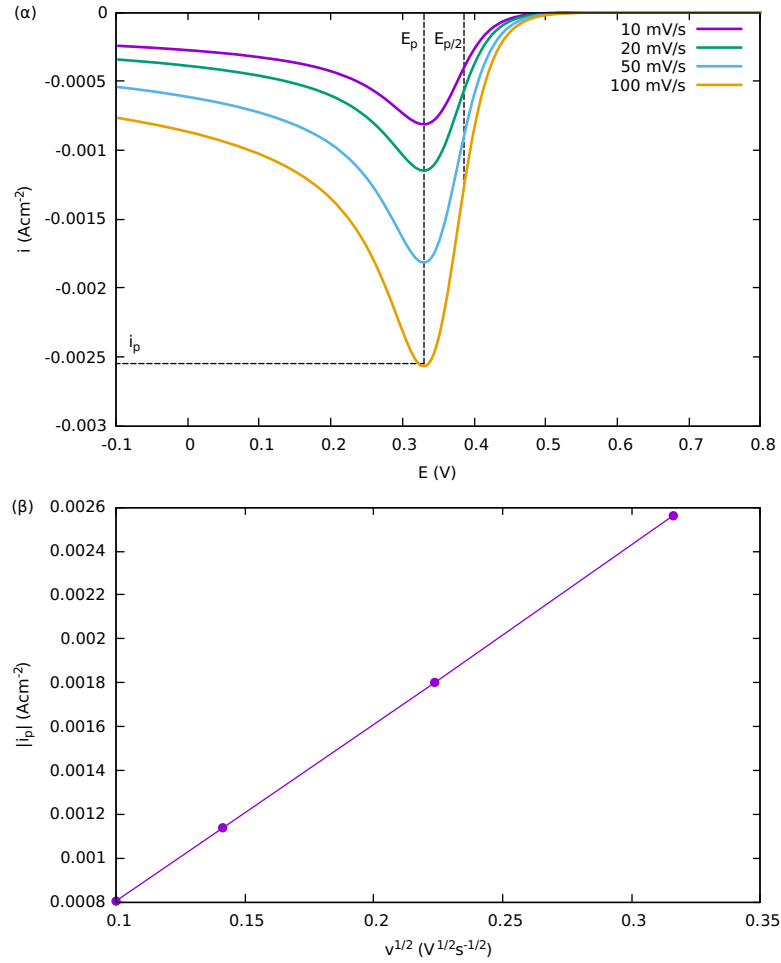
$$i_p = -2.69 \times 10^5 n^{3/2} \sqrt{D_O v c_O^*} \quad (4.10)$$

όπου το ρεύμα είναι εκφρασμένο σε A/cm^2 , ο συντελεστής διάχυσης σε cm^2/s , η συγκέντρωση σε mol/cm^3 και η ταχύτητα σάρωσης σε V/s .

Τέλος, μπορεί ναδειχθεί ότι η διαφορά του δυναμικού στο οποίο παρατηρείται το μέγιστο από το δυναμικό όπου το ρεύμα έχει τιμή μισή από τη μέγιστη, είναι σταθερή και ίση με,

$$|E_p - E_{p/2}| = 56.5/n \quad (4.11)$$

Μία καμπύλη $i-E$ για ένα αντιστρεπτό σύστημα παρουσιάζεται στο Σχ. 4.2(α). Κατά το πείραμα αυτό το δυναμικό μεταβάλλεται γραμμικά από 800 mV έως -100 mV με διάφορες ταχύτητες σάρωσης (δηλαδή το δυναμικό σαρώνεται καθοδικά, συνεπώς το ρεύμα έχει αρνητική τιμή). Παρατηρείται ότι στην τιμή E_p



Σχήμα 4.2: (α) Εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό κατά την καθοδική σάρωση και (β) εξάρτηση του καθοδικού μεγίστου του ρεύματος i_p ως προς την τετραγωνική ρίζα της ταχύτητας σάρωσης v .

όλες οι καμπύλες παρουσιάζουν μέγιστο (κατ' απόλυτη τιμή) ίσο με i_p . Το κριτήριο της αντιστρεπτότητας, Εξ. (4.11), μπορεί να εφαρμοσθεί προσδιορίζοντας την τιμή $E_{p/2}$ για την οποία το ρεύμα παίρνει τιμή την μισή της μέγιστης.

Τέλος, από την Εξ. (4.10) διαπιστώνεται ότι η εξάρτηση του i_p από την τετραγωνική ρίζα της ταχύτητας σάρωσης $\sqrt{v}$ είναι σχέση γραμμική με κλίση $2.69 \times 10^5 n^{3/2} C_O^* \sqrt{D_O}$. Η εξάρτηση αυτή παρουσιάζεται διαγραμματικά στο Σχ. 4.2(β). Συνεπώς, ο προσδιορισμός της κλίσης της καμπύλης αυτής επιτρέπει την εκτίμηση του D_O , για γνωστές τιμές των n και C_O^* . Για το παράδειγμα που παρουσιάζεται στο σχήμα αυτό, η κλίση είναι 0.00805 και ο συντελεστής

διάχυσης είναι ίσος με $0.896 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Στην περίπτωση που το δυναμικό μεταβάλλεται κυκλικά (από μία τιμή E_{init} έως μία τιμή E_{fin} και στην συνέχεια από την τιμή E_{fin} στην τιμή E_{init}) με σταθερή ταχύτητα σάρωσης, τότε προκύπτει το *κυκλικό βολταμμογράφημα* που παρουσιάζεται στο Σχ. 4.3(α). Παρατηρούμε ότι στην περίπτωση ενός νερυστιανού συστήματος κατά την καθοδική και ανοδική σάρωση καταγράφονται συμμετρικές καμπύλες, η κάθε μία από τις οποίες παρουσιάζει μέγιστο (ελάχιστο) σε συγκεκριμένες τιμές δυναμικού, $E_{\text{p,a}}$ και $E_{\text{p,c}}$. Μπορεί να δειχθεί ότι για το νερυστιανό σύστημα ισχύει (στους 25°),

$$\Delta E_{\text{p}} = E_{\text{p,a}} - E_{\text{p,c}} = 58/n \text{ mV} \quad (4.12)$$

καθώς επίσης ότι το πρότυπο δυναμικό του συστήματος δίνεται από τη σχέση,

$$E^0 = \frac{E_{\text{p,a}} + E_{\text{p,c}}}{2} \quad (4.13)$$

Επίσης, θα πρέπει το μέγιστο του ανοδικού ρεύματος και του καθοδικού να είναι ίσα, δηλαδή,

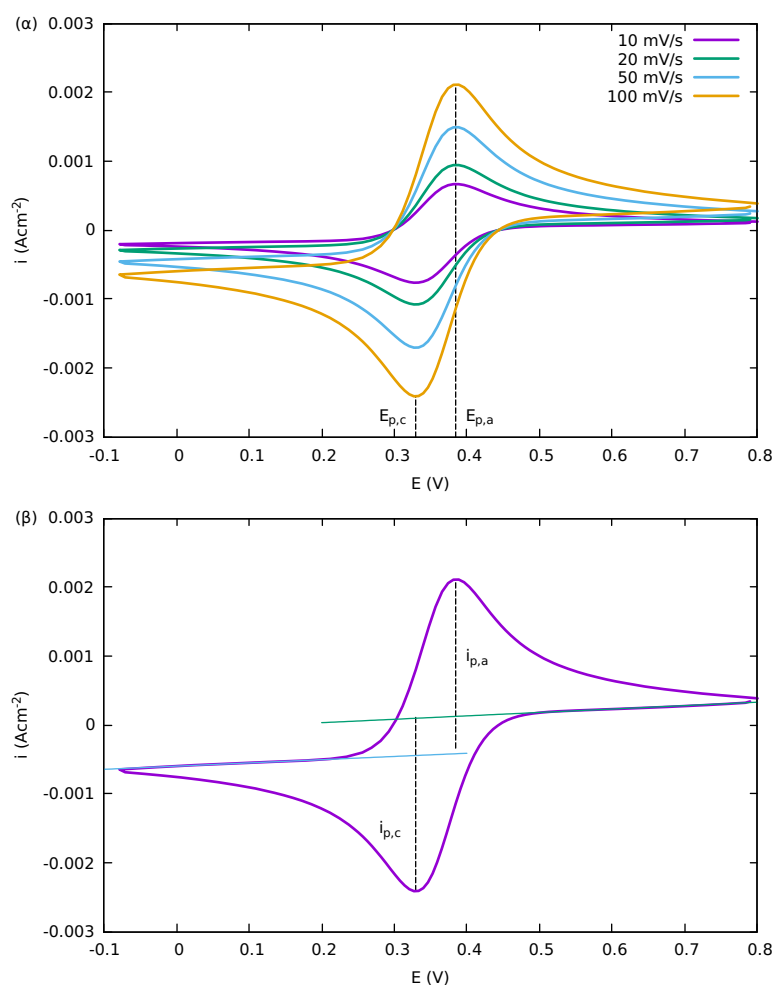
$$\left| \frac{i_{\text{pa}}}{i_{\text{pc}}} \right| = 1 \quad (4.14)$$

Ο τρόπος εφαρμογής του κριτηρίου αυτού παρουσιάζεται στο Σχ. 4.3(β).

4.3 Πειραματικό μέρος

4.3.1 Πειραματική διάταξη

Το κελί στο οποίο γίνεται η μέτρηση αποτελείται από τρία ηλεκτρόδια εμβυσισμένα σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα που περιέχει τον αναλυτή, δηλαδή την προς μελέτη ένωση. Στο διάλυμα υπάρχει επίσης και φέρων ηλεκτρολύτης, δηλαδή μία μη ηλεκτροενεργή ένωση η ύπαρξη της οποίας διασφαλίζει ότι η κίνηση των ιόντων της ένωσης προς μελέτη γίνεται αποκλειστικά λόγω διάχυσης (δηλαδή εξαλείφεται η επίδραση της ηλεκτρομεταφοράς). Στο ηλεκτρόδιο εργασίας λαμβάνουν χώρα οι οξειδοαναγωγικές δράσεις. Η εφαρμογή ενός ηλεκτρικού δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας καθιστά την επιφάνεια ηλεκτροχημικό αναγωγικό ή οξειδωτικό μέσο, ανάλογα με το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Καθώς το εφαρμοζόμενο δυναμικό γίνεται πιο αρνητικό, το ηλεκτρόδιο γίνεται καλύτερο αναγωγικό μέσο. Αντίστοιχα, όταν το εφαρμοζόμενο δυναμικό γίνεται πιο θετικό, το ηλεκτρόδιο γίνεται καλύτερο οξειδωτικό μέσο. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι ένα ηλεκτρόδιο, του οποίου το δυναμικό παραμένει σταθερό στις συνθήκες του πειράματος. Έτσι, το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας μετράται ως η διαφορά δυναμικού του από το ηλεκτρόδιο αναφοράς.



Σχήμα 4.3: (α) Εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό κατά την κυκλική σάρωση και (β) προσδιορισμός των μεγίστων του ρεύματος.

Για να εξασφαλισθεί ηλεκτρική συνέχεια χρησιμοποιείται και ένα τρίτο ηλεκτρόδιο, το αντίθετο ή βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Το αντίθετο ηλεκτρόδιο πρέπει να έχει μεγαλύτερη επιφάνεια από το ηλεκτρόδιο εργασίας. Η οργανολογία της κυκλικής βολταμετρίας περιλαμβάνει γεννήτρια, ποτενσιοστάτη και παλμογράφο. Η γεννήτρια παράγει το δυναμικό και τροφοδοτεί τον ποτενσιοστάτη, μέσω του οποίου ελέγχεται το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας και καταγράφεται το ρεύμα. Η χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος - δυναμικού του κυκλικού βολταμογραφήματος παρουσιάζεται σε αντίστοιχο διάγραμμα στην οθόνη του παλμογράφου και τα δεδομένα μεταφέρονται για επεξεργασία σε ηλεκτρονικό υπολογιστή εφοδιασμένο με το κατάλληλο λογισμικό.

4.3.2 Πειραματική διαδικασία

Το σύστημα αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο εργασίας χρυσού (Au) ή λευκοχρύσου (Pt), διαμέτρου 1 mm, ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου (Pt) κι ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς αργύρου / χλωριούχου αργύρου (Ag/AgCl, KCl, sat).⁴ Το δυναμικό του ηλεκτροδίου αυτού είναι +0.199 V ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Το λουτρό αποτελείται από ανάμιξη υδατικών διαλυμάτων Na_2SO_4 1 M, που παίζει το ρόλο του φέροντα ηλεκτρολύτη, και $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0.01 M, που είναι ο αναλυτής. Προκειμένου να παρασκευάσουμε το ηλεκτρολυτικό διάλυμα προσθέτουμε 14.204 g άνυδρου θειικού νατρίου και 0.3292 g σιδηρικού ανιούχου καλίου σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml και συμπληρώνουμε με νερό ως τη χαραγή. Η προσθήκη νερού πρέπει να γίνει με προσοχή γιατί το θειικό νάτριο μπορεί να σχηματίσει ένυδρη ένωση η οποία να είναι δύσκολο να διαλυθεί.

1. Αρχικά ακολουθούμε διαδικασία για να καθαρίσουμε την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας. Εμβαπτίζουμε τα ηλεκτρόδια σε διάλυμα 0.1 M υπερχλωρικού οξέος (HClO_4) και σαρώνουμε το δυναμικό στην περιοχή από -0.25 έως 1.5 V για μερικά λεπτά με ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s. Καταγράφουμε το τελικό κυκλικό βολταμογράφημα.
2. Στη συνέχεια ξεπλένουμε τα ηλεκτρόδια με απιονισμένο νερό και τα εμβαπτίζουμε στο διάλυμα του Na_2SO_4 με τα σιδηρικού ανιόντα $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Μέσω του ποτενσιοστάτη εφαρμόζουμε δυναμικό -0.5 V και καταγράφουμε τη μεταβολή του ρεύματος με το χρόνο. Η μεταβολή αυτή θα πρέπει να υπακούει την εξίσωση Cottrell, Εξ. (4.8).
3. Σαρώνουμε το δυναμικό από 0.8 έως -0.1 V με ταχύτητα σάρωσης (α) 10 mV/s, (β) 20 mV/s, (γ) 50 mV/s και (δ) 100 mV/s. Για κάθε μέτρηση καταγράφουμε την μεταβολή του ρεύματος ως προς το δυναμικό. Η εξάρτηση $i - E$ θα πρέπει να υπακούει την Εξ. (4.9) και το μέγιστο του ρεύματος να υπακούει την Εξ. (4.10).
4. Σαρώνουμε το δυναμικό κυκλικά από 0.8 έως -0.1 V με διαδοχικές ταχύτητες σάρωσης 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s και 100 mV/s. Καταγράφουμε τα κυκλικά βολταμμογραφήματα για κάθε ταχύτητα σάρωσης.

⁴Εναλλακτικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί ηλεκτρόδιο Pt ως ηλεκτρόδιο εργασίας και ηλεκτρόδιο C ως βοηθητικό. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς μπορεί να είναι ηλεκτρόδιο καλομέλανα, με δυναμικό 0.244 V ως προς το ηλεκτρόδιο υδρογόνου.

4.3.3 Ερωτήσεις - Υπολογισμοί

Υπολογίζεται η επιφάνεια A του ηλεκτροδίου χρυσού σε cm^2 και μετατρέπεται το καταγεγραμμένο ρεύμα σε πυκνότητα ρεύματος, $i = I/A$. Στη συνέχεια:

1. Να καταγραφεί το διάγραμμα $i - E$ του ηλεκτροδίου εργασίας σε διάλυμα υπερχλωρικού οξέος και να συζητηθούν ποιοτικά οι δράσεις που συμβαίνουν, δηλαδή οι οξειδώσεις, αναγωγές, προσροφήσεις και εκροφήσεις που παρατηρούνται.
2. Να επαληθευτεί γραφικά η ισχύς της εξίσωσης Cottrell και να υπολογισθεί γραφικά ο συντελεστής διάχυσης των ιόντων $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$.
3. Να γίνει γραφική παράσταση της εξάρτησης του ρεύματος από το δυναμικό για την περίπτωση της σάρωσης από $+0.8$ έως -0.1 V για τις διάφορες ταχύτητες σάρωσης (στο ίδιο γράφημα) και να συζητηθούν τα διαγράμματα.
4. Να καταστρωθεί ο παρακάτω πίνακας:

v (V s^{-1})	$v^{1/2}$ ($\text{V}^{1/2} \text{s}^{-1/2}$)	E_p (V)	$E_{p/2}$ (V)	$ E_p - E_{p/2} $ (V)	i_p (A cm^{-2})
0.01	0.1				
0.02	0.141				
0.05	0.224				
0.1	0.316				

5. Από τα παραπάνω διαγράμματα και τις τιμές του πίνακα να γίνει διάγραμμα της εξάρτησης του i_p από την τετραγωνική ρίζα της ταχύτητας σάρωσης και να προσδιορισθεί ο συντελεστής διάχυσης των ιόντων $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$.
6. Από τα διαγράμματα ρεύματος δυναμικού για διάφορες ταχύτητες σάρωσης και τις τιμές του πίνακα να επαληθευτεί στο κριτήριο της αντιστρεπτότητας.
7. Να παρασταθούν γραφικά (στο ίδιο γράφημα) τα κυκλικά βολταμμογραφήματα για τις διάφορες ταχύτητες σάρωσης και να συζητηθούν.
8. Από τα κυκλικά βολταμμογραφήματα, να καταστρωθεί ο παρακάτω πίνακας:

v (V s^{-1})	$E_{p,c}$ (V)	$E_{p,a}$ (V)	$E_{p,a} - E_{p,c}$ (V)	$i_{p,a}$ (A cm^{-2})	$i_{p,c}$ (A cm^{-2})	$ i_{p,a}/i_{p,c} $	E^0 (V)
0.01							
0.02							
0.05							
0.1							

9. Από τα κυκλικά βολταμμογραφήματα και τις τιμές του πίνακα, να επαληθευτούν τα κριτήρια της αντιστρεπτότητας.

10. Από τα κυκλικά βολταμμογραφήματα και τις τιμές του πίνακα να προσδιορισθεί το πρότυπο δυναμικό E^0 ως προς τα ηλεκτρόδια αναφοράς αργύρου/χλωριούχου αργύρου, καλομέλανα και πρότυπου ηλεκτροδίου υδρογόνου.

Σημείωση: Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ο συντελεστής διάχυσης των σιδηρικού ανιόντων είναι $D_O = 0.896 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ και το πρότυπο δυναμικό της αντίδρασης ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου είναι $E^0 = 0.36 \text{ V}$.

Βιβλιογραφία

1. J.-M. Savéant, “Elements of molecular and biomolecular electrochemistry”, Wiley Interscience, N.J., 2006
2. A.J. Bard & L.R. Faulkner, “Electrochemical Methods”, John Wiley & Sons, N.Y., 1980

Κεφάλαιο 5

Κίνηση των ιόντων υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου - Αγωγιμομετρία

Α. Καραντώνης (Αναπλ. Καθηγητής), Χ. Καραγιάννη (Καθηγήτρια),
Κ. Χαριτίδης (Καθηγητής), Η. Κούμouλος (Δρ. Χημικός Μηχανικός),
Ειρήνη Κανελλοπούλου (ΕΤΕΠ)

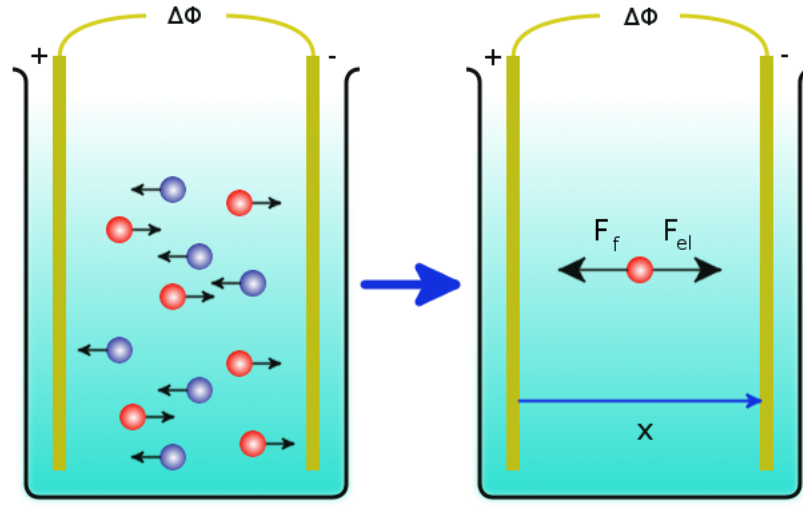
5.1 Σκοπός της άσκησης

Σκοπός της άσκησης είναι: (α) Ο προσδιορισμός της οριακής ταχύτητας των ιόντων υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, ο υπολογισμός της ευκινησίας και της ακτίνας τους. Ειδικότερα θα μελετηθεί η κίνηση των ιόντων MnO_4^- , (β) ο προσδιορισμός της εξάρτησης της ισοδύναμης αγωγιμότητας από τη συγκέντρωση ισχυρών και ασθενών ηλεκτρολυτών καθώς και ο βαθμός διάστασης τους.

5.2 Θεωρητικό μέρος

5.2.1 Ηλεκτρομεταφορά

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



Σχήμα 5.1: Κίνηση των ιόντων υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου

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

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

$$\mathcal{E}(x) = -\frac{\partial\phi(x)}{\partial x} \quad (5.1)$$

όπου $\phi(x)$ το ηλεκτρικό δυναμικό στο σημείο x . Εφόσον τα ιόντα θεωρούνται φορτισμένες σφαίρες, τότε η (ηλεκτρική) δύναμη που ασκείται σε ένα ιόν τύπου k με φορτίο $z_k e_0$ θα είναι (βλ. Σχ. 5.1),

$$F_{\text{el}} = z_k e_0 \mathcal{E} \quad (5.2)$$

ή αλλιώς,

$$F_{\text{el}} = -z_k e_0 \frac{\partial\phi}{\partial x} \quad (5.3)$$

όπου e_0 το στοιχειώδες φορτίο ($1.602 \cdot 10^{-19}$ A s). Να σημειώσουμε στο σημείο αυτό ότι ο αριθμός z_k είναι προσημασμένος (θετικός για κατιόντα και αρνητικός για ανιόντα). Λόγω της κίνησης των ιόντων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, θα ασκείται μία δύναμη τριβής η οποία θα δίνεται από την παρακάτω σχέση, εφόσον τα ιόντα θεωρούνται ως σφαίρες που κινούνται σε ένα συνεχές μέσο,

$$F_f = -f_k v_k \quad (5.4)$$

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

$$F_{\text{tot}} = -z_k e_0 \frac{\partial \phi}{\partial x} - f_k v_k \quad (5.5)$$

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

$$m_k \frac{dv_k}{dt} = -z_k e_0 \frac{\partial \phi}{\partial x} - f_k v_k \quad (5.6)$$

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

$$v_k(t) = -\frac{z_k e_0}{f_k} \frac{\partial \phi}{\partial x} \left(1 - e^{-\frac{f_k}{m_k} t}\right) \quad (5.7)$$

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

$$v_k = -\frac{z_k e_0}{f_k} \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (5.8)$$

όπου ο συντελεστής αναλογίας $\bar{u}_k \equiv z_k e_0 / f_k$ ονομάζεται *συμβατική ευκινησία*² του ιόντος k . Αν ορίσουμε ως,

$$u_k = \frac{\bar{u}_k}{z_k F} \quad (5.9)$$

την *ευκινησία* του ιόντος k , τότε η ταχύτητα του ιόντος γράφεται,

$$v_k = -z_k F u_k \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (5.10)$$

¹Στο ίδιο αποτέλεσμα θα καταλήξουμε αν θεωρήσουμε ότι η κίνηση των ιόντων βρίσκεται σε στατική κατάσταση θέτοντας $du_k/dt = 0$ στην Εξ. (5.6).

²Αλλιώς *απόλυτη ταχύτητα* ή *ηλεκτροχημική ευκινησία*

όπου F η σταθερά του Faraday. Πολλαπλασιάζοντας και τα δύο μέλη της Εξ. (5.10) με τη συγκέντρωση των ιόντων τύπου k , c_k , προκύπτει,

$$j_k = -z_k F u_k c_k \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (5.11)$$

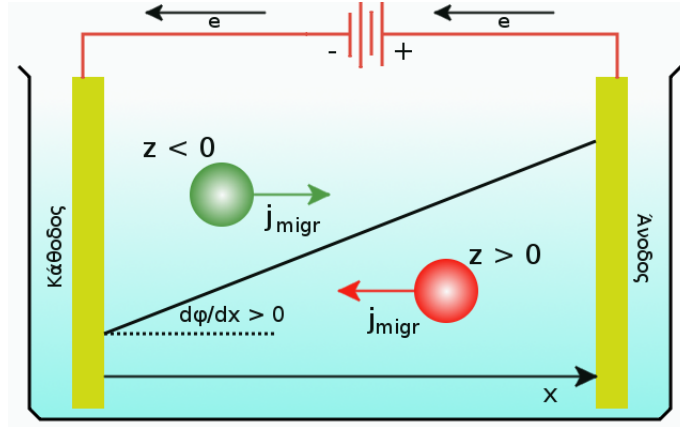
όπου $j_k = c_k v_k$ η ροή των ιόντων k λόγω της ύπαρξης ηλεκτρικού πεδίου $\mathcal{E} = -\partial\phi/\partial x$. Η ροή αυτή ονομάζεται ροή λόγω ηλεκτρομεταφοράς και το φαινόμενο της κίνησης των ιόντων λόγω της ύπαρξης ηλεκτρικού πεδίου ονομάζεται *ηλεκτρομεταφορά*. Όπως φαίνεται από την Εξ. (5.11), το πρόσημο της ροής ηλεκτρομεταφοράς, δηλαδή η φορά της κίνησης των ιόντων, εξαρτάται από το φορτίο (το πρόσημο του z_k) και την κλίση της συνάρτησης του δυναμικού ως προς την απόσταση (το πρόσημο του $\partial\phi/\partial x$). Ας μελετήσουμε την περίπτωση που παρουσιάζεται στο Σχ. 5.2. Στο διάλυμα που περιέχει θετικά (κόκκινα) και αρνητικά (πράσινα) ιόντα εμβαπτίζουμε δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια. Στα άκρα των ηλεκτροδίων εφαρμόζουμε διαφορά δυναμικού έτσι ώστε το αριστερό ηλεκτρόδιο να δρα ως κάθοδος (είναι αρνητικά φορτισμένο) και το δεξί ως άνοδος (είναι θετικά φορτισμένο). Ο άξονας x συνδέει νοητά την κάθοδο και την άνοδο.

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

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

$$j_{\text{migr}} = \sum_{k=1}^N j_k = - \sum_{k=1}^N z_k F u_k c_k \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (5.12)$$

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



Σχήμα 5.2: Η φορά της ροής θετικών (κόκκινων) και αρνητικών (πράσινων) ιόντων υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου όπου $\partial\phi/\partial x > 0$.

ηλεκτρικό ρεύμα. Δηλαδή, η πυκνότητα ρεύματος λόγω της ροής ηλεκτρομεταφοράς των ιόντων k είναι,

$$i_k = z_k F j_k \quad (5.13)$$

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

$$i_{\text{migr}} = \sum_{k=1}^N i_k = - \sum_{k=1}^N z_k^2 F^2 u_k c_k \frac{\partial\phi}{\partial x} \quad (5.14)$$

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

Ας μελετήσουμε τώρα τη φορά του ιονικού ρεύματος, Σχ. 5.2. Το ιονικό ρεύμα που αντιστοιχεί σε ιόντα τύπου k γράφεται $i_k = -z_k^2 F^2 u_k c_k \frac{\partial\phi}{\partial x}$. Όπως φαίνεται από τη σχέση αυτή, η φορά του ρεύματος (το πρόσημο του i_k) δεν εξαρτάται από το φορτίο των ιόντων (το πρόσημο του z_k) αλλά μόνο από την κλίση του ηλεκτρικού δυναμικού (το πρόσημο του $\partial\phi/\partial x$). Συνεπώς η φορά του ιονικού ρεύματος λόγω ηλεκτρομεταφοράς είναι πάντα από περιοχές υψηλού ηλεκτρικού δυναμικού προς περιοχές χαμηλού ηλεκτρικού δυναμικού, ή με άλλη διατύπωση, με φορά από την άνοδο στην κάθοδο. Μία άλλη, ισοδύναμη διατύπωση, είναι ότι ο φορά του ιονικού ρεύματος είναι αυτή της ροής των θετικών ιόντων. Αυτό είναι συνεπές με τη σύμβαση ότι ως φορά του ηλεκτρικού ρεύματος ορίζεται η φορά της προσανατολισμένης κίνησης θετικού φορτίου.

Αν ισχύουν αυτά που μόλις περιγράψαμε, πώς είναι δυνατόν να ισχύει η Εξ. (5.14) αφού στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα έχουμε κίνηση τόσο θετικών όσο και αρνητικών ιόντων, και μάλιστα με αντίθετη φορά; Για να κατανοήσουμε ότι

όλα τα παραπάνω είναι συμβατά μεταξύ τους, ας φανταστούμε απλά τη κίνηση αρνητικών ιόντων ως κίνηση θετικών οπών προς την αντίθετη κατεύθυνση.

5.2.2 Προσδιορισμός της οριακής ταχύτητας των ιόντων

Στην περίπτωση που εφαρμοσθεί σταθερή διαφορά δυναμικού ΔE μεταξύ δύο ηλεκτροδίων που απέχουν απόσταση l , η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου σε κάθε σημείο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος θα είναι,

$$\mathcal{E} = \frac{\Delta E}{l} \quad (5.15)$$

συνεπώς η Εξ. (5.10) γράφεται ως εξής,

$$v_k = \bar{u}_k \frac{\Delta E}{l} \quad (5.16)$$

ή, αν λύσουμε ως προς την συμβατική ευκινησία,

$$\bar{u}_k = \frac{\Delta x}{\Delta t} \frac{l}{\Delta E} \quad (5.17)$$

όπου η ταχύτητα έχει εκφρασθεί ως την απόσταση Δx που διανύουν τα ιόντα σε χρόνο Δt .

Εφόσον προσδιορισθεί η συμβατική ευκινησία των ιόντων, είναι δυνατός ο προσδιορισμός της ακτίνας r_k των ιόντων, θεωρώντας ότι ισχύει ο νόμος του Stokes για το συντελεστή τριβής,

$$f_k = 6\pi\eta r_k \quad (5.18)$$

όπου η το ιξώδες. Δηλαδή,

$$\bar{u}_k = \frac{z_k e_0}{6\pi\eta r_k} \quad (5.19)$$

Συνεπώς, για να προσδιορισθεί η συμβατική ευκινησία και η ακτίνα των ιόντων θα πρέπει να προσδιορισθεί η ταχύτητα τους, υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου σταθερής έντασης.

5.2.3 Αγωγιμότητα, γραμμομοριακή και ισοδύναμη αγωγιμότητα

Η Εξ. (5.14) μπορεί να γραφεί στη μορφή,

$$i_{\text{migr}} = -\kappa \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (5.20)$$

όπου

$$\kappa = \sum_{k=1}^N z_k^2 F^2 u_k c_k \quad (5.21)$$

Παρατηρούμε ότι η Εξ. (5.20) είναι μία έκφραση του νόμου του Ohm συνεπώς ο παράγοντας κ είναι η *ειδική αγωγιμότητα* του ηλεκτρολυτικού διαλύματος (με μονάδα μέτρησης $S \cdot cm^{-1}$). Προφανώς,

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (5.22)$$

όπου ρ η *ειδική αντίσταση* του ηλεκτρολυτικού διαλύματος (με μονάδα μέτρησης $\Omega \cdot cm$). Αν θεωρήσουμε ότι το ηλεκτρολυτικό διάλυμα βρίσκεται μεταξύ δύο μεταλικών πλακών εμβαδού S που απέχουν απόσταση l τότε η ειδική αγωγιμότητα θα συνδέεται με την αγωγιμότητα G του διαλύματος με τη σχέση,

$$G = \kappa \frac{S}{l} \quad (5.23)$$

και η ειδική αντίσταση θα συνδέεται με την αντίσταση R του διαλύματος με τη σχέση,

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (5.24)$$

Παρατηρούμε, λοιπόν, ότι ενώ η αντίσταση και η αγωγιμότητα του ηλεκτρολυτικού διαλύματος εξαρτώνται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του διαλύματος (διατομή S και μήκος l), η ειδική αντίσταση και η ειδική αγωγιμότητα είναι μεγέθη ανεξάρτητα των γεωμετρικών χαρακτηριστικών.

Από τη Εξ. (5.21) παρατηρούμε όμως ότι η ειδική αγωγιμότητα αυξάνεται γραμμικά με τη συγκέντρωση των ιόντων *εφόσον η ευκινησία τους δεν είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης*.

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

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (5.25)$$

$$\Lambda_{eq} = \frac{\kappa}{c_{eq}} \quad (5.26)$$

με μονάδες μέτρησης $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ και $S \cdot cm^2 \cdot geq^{-1}$ αντίστοιχα. Στην πρώτη περίπτωση, λοιπόν, η συγκέντρωση εκφράζεται σε $mol \cdot cm^{-3}$ ενώ στη δεύτερη σε $geq \cdot cm^{-3}$.³ Αν η συγκέντρωση c του ηλεκτρολύτη εκφράζεται σε $mol \cdot cm^{-3}$ τότε

³ Αν η συγκέντρωση εκφράζεται σε mole/l ή geq/l τότε, $\Lambda_m = \frac{1000\kappa}{c}$ και $\Lambda_{eq} = \frac{1000\kappa}{c_{eq}}$

για έναν ηλεκτρολύτη τύπου $z : z$ η ισοδύναμη αγωγιμότητα μπορεί να γραφεί,

$$\Lambda_{\text{eq}} = \frac{\kappa}{zc} \quad (5.27)$$

Ας θεωρήσουμε έναν ηλεκτρολύτη AB με συγκέντρωση c που διίστανται σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα,



και α ο βαθμός διάστασης του ηλεκτρολύτη. Στην περίπτωση αυτή $z_1 = |z_2| = z$ και $c_1 = c_2 = \alpha c$. Συνεπώς, η ειδική αγωγιμότητα θα είναι,

$$\kappa = z_1^2 F^2 u_1 c_1 + z_2^2 F^2 u_2 c_2 = z F \alpha c (\bar{u}_1 + \bar{u}_2) \quad (5.29)$$

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

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \alpha z F (\bar{u}_1 + \bar{u}_2) \quad (5.30)$$

Ανάλογα, η ισοδύναμη αγωγιμότητα θα δίνεται από τη σχέση,

$$\Lambda_{\text{eq}} = \frac{\kappa}{zc} = \alpha F (\bar{u}_1 + \bar{u}_2) \quad (5.31)$$

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

$$\Lambda_m^\infty = z F (\bar{u}_1 + \bar{u}_2) \quad (5.32)$$

$$\Lambda_{\text{eq}}^\infty = F (\bar{u}_1 + \bar{u}_2) \quad (5.33)$$

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

$$\lambda_1^\infty = F \bar{u}_1 \quad (5.34)$$

$$\lambda_2^\infty = F \bar{u}_2 \quad (5.35)$$

ως τις ισοδύναμες ιονικές αγωγιμότητες σε άπειρη αραιώση τότε προφανώς,

$$\Lambda_{\text{eq}}^\infty = \lambda_1^\infty + \lambda_2^\infty \quad (5.36)$$

και

$$\Lambda_{\text{eq}} = \alpha \Lambda_{\text{eq}}^\infty \quad (5.37)$$

Η Εξ. (5.36) ονομάζεται νόμος του Kohlraush.

5.2.4 Επίδραση της συγκέντρωσης

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

Συστηματικά πειράματα από τον F.W.G. Kohlraush έδειξαν ότι και η ισοδύναμη αγωγιμότητα εξαρτάται από τη συγκέντρωση. Ο ίδιος, λοιπόν, θεώρησε ότι η μεταβολή του Λ_{eq} με τη συγκέντρωση οφείλεται στη μεταβολή του βαθμού διάστασης με τη συγκέντρωση, $\alpha(c)$. Λαμβάνοντας υπόψη τη διάσταση Εξ. (5.28) η σταθερά διάστασης του AB θα είναι,

$$K = \frac{[A^{z_1}][B^{z_2}]}{[AB]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (5.38)$$

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

$$K \approx \alpha^2 c \quad (5.39)$$

Αντικαθιστώντας την Εξ. (VII.3), προκύπτει για την εξαρτώμενη από την συγκέντρωση ισοδύναμη αγωγιμότητα,

$$\Lambda_{\text{eq}}(c) = \Lambda_{\text{eq}}^{\infty} \sqrt{\frac{K}{c}} \quad (5.40)$$

Η Εξ. (5.40) προβλέπει ως ένα βαθμό την εξάρτηση της ισοδύναμης αγωγιμότητας από τη συγκέντρωση για ασθενείς ηλεκτρολύτες ($\alpha \ll 1$) σε μικρή συγκέντρωση.

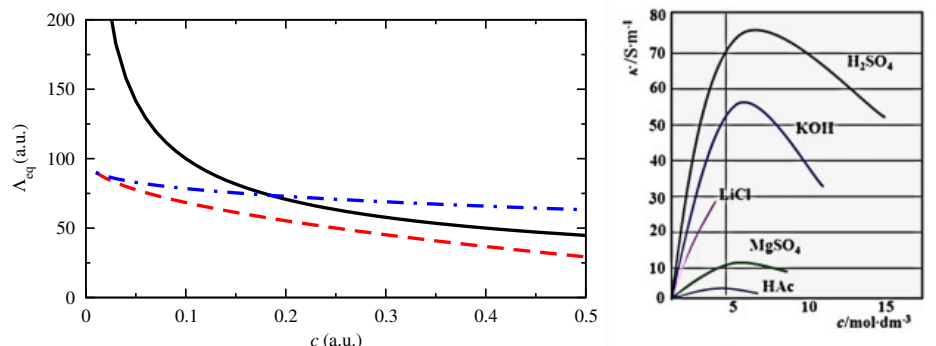
Παρόλα αυτά, στην περίπτωση ισχυρών ηλεκτρολυτών έχει βρεθεί πειραματικά ότι η εξάρτηση της ισοδύναμης αγωγιμότητας από την συγκέντρωση υπακούει την παρακάτω σχέση, εφόσον η συγκέντρωση είναι χαμηλή,

$$\Lambda_{\text{eq}}(c) = \Lambda_{\text{eq}}^{\infty} - A\sqrt{c} \quad (5.41)$$

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

$$\Lambda_{\text{eq}}(c) = \Lambda_{\text{eq}}^{\infty} - A\sqrt[3]{c} \quad (5.42)$$

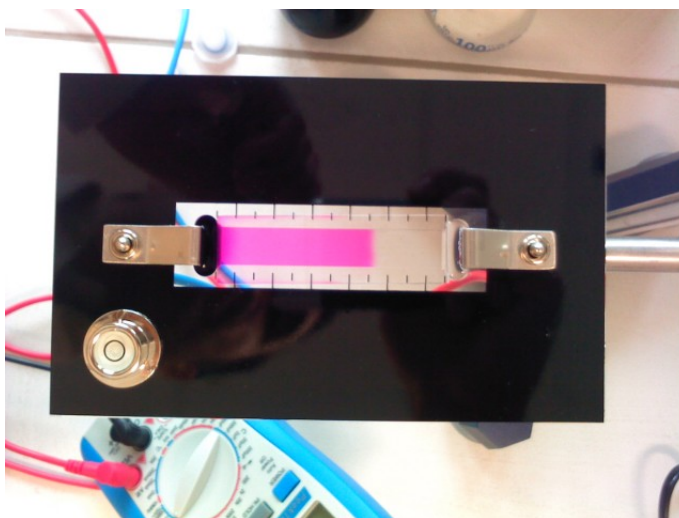
Σχηματική αναπαράσταση της εξάρτησης της ισοδύναμης αγωγιμότητας από την συγκέντρωση, σύμφωνα με τις Εξ. (5.40)-(5.42) παρουσιάζεται στο Σχ. 5.3



Σχήμα 5.3: Αριστερά: Εξάρτηση της ισοδύναμης αγωγιμότητας από την συγκέντρωση. Μαύρη καμπύλη: Εξ. (5.40), κόκκινη καμπύλη: Εξ. (5.41) και μπλε καμπύλη: Εξ. (5.42). Δεξιά: Εξάρτηση της ειδικής αγωγιμότητας από την συγκέντρωση για ισχυρούς και ασθενείς ηλεκτρολύτες.

(αριστερά). Όπως φαίνεται στο σχήμα αυτό, η ισοδύναμη αγωγιμότητα σε άπειρη αραιώση μπορεί να προσδιορισθεί από την αποτέμουνσα για τις περιπτώσεις ισχυρού ηλεκτρολύτη ενώ δεν είναι δυνατή στην περίπτωση του ασθενούς ηλεκτρολύτη.

Η συγκέντρωση επηρεάζει εκτός από την ισοδύναμη και την ειδική αγωγιμότητα διαλυμάτων (υδατικών και μη υδατικών) ηλεκτρολυτών. Συγκεκριμένα, με την αύξηση της συγκέντρωσης η ειδική αγωγιμότητα αρχικά αυξάνεται, φτάνει σε μία μέγιστη τιμή και ακολούθως μειώνεται, βλ. Σχ.5.3 (δεξιά). Ενώ τονίζεται ότι αυτή η συμπεριφορά είναι κοινή τόσο σε ισχυρούς όσο και σε ασθενείς ηλεκτρολύτες, ωστόσο αποδίδεται σε διαφορετικά φαινόμενα για την κάθε ομάδα ηλεκτρολυτών. Όσον αφορά στους ισχυρούς ηλεκτρολύτες, αποδίδεται στην αύξηση των δυνάμεων μεταξύ του κεντρικού ενυδατωμένου ιόντος του ηλεκτρολύτη και του ιοντικού νέφους που σχηματίζεται γύρω από αυτό από μία τιμή συγκεντρώσεων και πάνω. Συνέπεια αυτού είναι η επίταση των επιβραδυντικών φαινομένων όπως το ηλεκτροφορητικό φαινόμενο και το φαινόμενο χαλάρωσης πάνω στην κίνηση των κεντρικών ιόντων. Ως αποτέλεσμα, προκαλείται η ελάττωση της ενεργότητας του ηλεκτρολύτη και η μείωση της ειδικής αγωγιμότητας. Από την άλλη πλευρά, όσον αφορά στους ασθενείς ηλεκτρολύτες, η μείωση της ειδικής αγωγιμότητας με την αύξηση της συγκέντρωσης για μία συγκεκριμένη περιοχή συγκεντρώσεων αποδίδεται στην ελάττωση του βαθμού διάστασής τους για την εν λόγω περιοχή συγκεντρώσεων.



Σχήμα 5.4: Σχηματισμός έγχρωμου μετώπου λόγω της ηλεκτρομεταφοράς ιόντων MnO_4^-

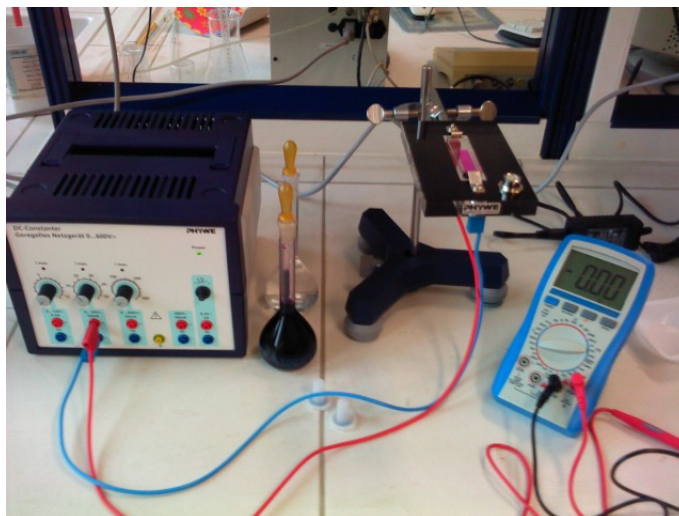
5.3 Πειραματικό μέρος

5.3.1 Προσδιορισμός της οριακής ταχύτητας

Προκειμένου να υπολογισθεί η ταχύτητα των ιόντων MnO_4^- χρησιμοποιείται ένα ειδικά σχεδιασμένο ηλεκτρολυτικό κελί αποτελούμενο από δύο διαμερίσματα στο κάθε ένα από τα οποία υπάρχει ένα ηλεκτρόδιο νικελίου. Στο ένα διαμέρισμα τοποθετείται διάλυμα KNO_3 (άχρωμο) και στο άλλο διάλυμα KMnO_4 (έγχρωμο) με τρόπο τέτοιο ώστε τα δύο διαμερίσματα να βρίσκονται σε ηλεκτρική επαφή μέσω ενός υμενίου διαλύματος KNO_3 . Η ταχύτητα των ιόντων MnO_4^- προσδιορίζεται καταγράφοντας τη μεταβολή της θέσης ενός εγχρώμου μετώπου στο χρόνο, εφόσον μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων εφαρμοσθεί σταθερή διαφορά δυναμικού ΔE (βλ. Σχ. 5.4)

Παρασκευάζεται διάλυμα 0.01 M KNO_3 διαλύοντας 0.1011 g άλατος σε 100 ml νερού (άχρωμο διάλυμα). Επίσης παρασκευάζεται διάλυμα 0.06 M KMnO_4 διαλύοντας 0.9482 g άλατος σε 100 ml νερού (έγχρωμο διάλυμα). Τοποθετείται στο ένα διαμέρισμα του κελιού το άχρωμο διάλυμα έτσι ώστε να πληρωθεί η περιοχή που ενώνει τα δύο διαμερίσματα σχηματίζοντας ένα άχρωμο υμένιο. Στη συνέχεια τοποθετείται το έγχρωμο διάλυμα στο άλλο διαμέρισμα έτσι ώστε να πληρωθεί χωρίς να αναμιχθεί με το άχρωμο διάλυμα αλλά να βρίσκεται σε επαφή με αυτό.

Τα ηλεκτρόδια νικελίου συνδέονται με την πηγή δυναμικού έτσι ώστε το ηλεκτρόδιο που είναι εμβαπτισμένο στο άχρωμο διάλυμα να δρα ως άνοδος (θετικός πόλος) και το ηλεκτρόδιο που είναι εμβαπτισμένο στο έγχρωμο διάλυμα



Σχήμα 5.5: Πειραματική διάταξη για τη μέτρηση της ταχύτητας των ιόντων

να δρα ως κάθοδος (αρνητικό πόλος), Σχ. 5.5. Εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού 20 V και παρατηρείται η κίνηση ενός έγχρωμου μετώπου από την κάθοδο προς την άνοδο. Καταγράφεται ο χρόνος που απαιτείται όταν το μέτωπο καλύπτει απόσταση 5, 10, 15, 20, 25 και 30 mm με τη βοήθεια χρονομέτρου. Στη συνέχεια κατασκευάζεται το διάγραμμα t ως προς x και από την κλίση υπολογίζεται η ταχύτητα v_k . Με γνωστή ταχύτητα υπολογίζεται η συμβατική ευκινήσια και η ακτίνα των ιόντων, θεωρώντας $\eta = 1.009 \times 10^{-3} \text{ N s m}^{-2}$.

5.3.2 Προσδιορισμός της ισοδύναμης αγωγιμότητας

Προκειμένου να προσδιορισθεί η ισοδύναμη αγωγιμότητα ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος είναι απαραίτητο να μετρηθεί η αγωγιμότητα του. Η αγωγιμότητα μπορεί να μετρηθεί με μία ειδική διάταξη, το *αγωγιμόμετρο*.

Το αγωγιμόμετρο είναι μία διάταξη που αποτελείται από το αγωγιμομετρικό κελί και το μετρητικό ηλεκτρικό σύστημα. Στην απλούστερη περίπτωση, το αγωγιμομετρικό κελί αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια που απέχουν απόσταση l και έχουν εμβαδό S μεταξύ των οποίων εφαρμόζεται διαφορά δυναμικό V . Υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου τα κατιόντα (θετικά ιόντα) θα κινηθούν προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδο) και τα ανιόντα (αρνητικά ιόντα) προς το θετικό ηλεκτρόδιο (άνοδος). Λόγω της κίνησης των φορτισμένων σωματιδίων, το ηλεκτρολυτικό διάλυμα δρα ως ηλεκτρικός αγωγός, και εφόσον μετρηθεί το ρεύμα που διαρέει το κελί, η αντίσταση θα δίνεται από το νόμο του

Ohm, $R = V/I$. Η ειδική αγωγιμότητα του διαλύματος θα είναι,

$$\kappa = a \frac{1}{R} \quad (5.43)$$

όπου $a = \frac{l}{S}$ η σταθερά του αγωγιμομετρικού κελιού.

Ένας από τους κυριότερους παράγοντες που επιδρούν στη μέτρηση της ειδικής αγωγιμότητας είναι *πόλωση των ηλεκτροδίων*. Η εφαρμογή δυναμικού στα ηλεκτρόδια μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την διεξαγωγή ηλεκτροχημικής αντίδρασης στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Ως αποτέλεσμα, η αντίσταση που μετράται δεν αποτελείται αποκλειστικά από την αντίσταση του διαλύματος αλλά συμπεριλαμβάνει και την αντίσταση πόλωσης των ηλεκτροδίων. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπισθεί με τους εξής τρόπους:

- *Χρήση εναλλασσόμενου δυναμικού*: Η εφαρμογή δυναμικού σχετικά υψηλής συχνότητας έχει ως αποτέλεσμα το εναλλασσόμενο ρεύμα που δημιουργείται να διαρρέει το διάλυμα αλλά να μην πολώνει τα ηλεκτρόδια.
- *Χρήση κελιού τεσσάρων ηλεκτροδίων*: Στην περίπτωση αυτή συνεχής διαφορά δυναμικού εφαρμόζεται σε δύο ηλεκτρόδια αλλά η πτώση τάσης στο διάλυμα μετράται από δύο επιπλέον ηλεκτρόδια τα οποία δεν διαρρέονται από ρεύμα. Η περιγραφή του κελιού τεσσάρων ηλεκτροδίων παρουσιάζεται στο Παράρτημα V.

Στην άσκηση χρησιμοποιούνται διαλύματα οξικού νατρίου και οξικού οξέος και γίνονται οι ακόλουθες μετρήσεις:

- Εξάρτηση της κ από τη συγκέντρωση του CH_3COONa : Μετρίεται η ειδική αγωγιμότητα διαλυμάτων CH_3COONa συγκεντρώσεων N/10, N/20, N/40, N/80.
- Εξάρτηση της κ από τη συγκέντρωση του CH_3COOH : Υπολογισμός του βαθμού διαστάσεως. Μετρίεται η ειδική αγωγιμότητα διαλυμάτων CH_3COOH 4N, 3N, 2N, 1N, N/2, N/4, N/8.

Τα διαλύματα παρασκευάζονται από το πυκνότερο διάλυμα του κάθε ηλεκτρολύτη με διαδοχικές αραιώσεις.

Για τη μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας κ κάθε διαλύματος γίνονται οι εξής χειρισμοί: Πλένονται προσεκτικά, το κατάλληλο δοχείο μέτρησης και το ηλεκτρόδιο της διάταξης με απιονισμένο νερό και στεγνώνονται. Στη συνέχεια τοποθετείται το εκάστοτε διάλυμα, σε ικανή ποσότητα στο δοχείο μέτρησης και βυθίζεται το ηλεκτρόδιο του οργάνου σε αυτό έως ότου να καλυφθεί η περιοχή μέτρησης του ηλεκτροδίου. Το ρυθμισμένο-βαθμονομημένο ψηφιακό αγωγιμόμετρο *τεσσάρων ηλεκτροδίων* ανοίγει πατώντας το κουμπί Exit/Power On-Off.

Η μέτρηση γίνεται πατώντας το κουμπί READ/enter και στην οθόνη εμφανίζονται η τιμή της αγωγιμότητας, η μονάδα μέτρησης (mS, μ S), καθώς και η θερμοκρασία του διαλύματος σε °C. Στη συνέχεια με το τέλος της κάθε μέτρησης το όργανο κλείνει πατώντας το κουμπί Exit.

Οι μετρήσεις και υπολογισμοί έχουν ως εξής:

- Εξάρτηση της Λ από τη συγκέντρωση του CH_3COONa

1. Αναγνωρίζεται και σημειώνεται η σταθερά των ηλεκτροδίων.
2. Καταχωρούνται οι μετρήσεις σε πίνακα (I) με στήλες C_{eq} , $\sqrt{C_{\text{eq}}}$ ηλεκτρική αγωγιμότητα G , ειδική αγωγιμότητα κ και ισοδύναμη αγωγιμότητα Λ .
3. Κατασκευάζεται το διάγραμμα $\Lambda = f(\sqrt{C_{\text{eq}}})$
4. Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η αποτέμνουσα του διαγράμματος $\Lambda = f(\sqrt{C_{\text{eq}}})$,

$$T = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (5.44)$$

5. Σημειώνεται η τιμή της αποτέμνουσας ως η τιμή της Λ_{∞} του CH_3COONa

- Εξάρτηση των Λ και κ από τη συγκέντρωση του CH_3COOH και υπολογισμός του βαθμού διάστασής του.

1. Καταχωρούνται οι μετρήσεις σε πίνακα (II) με στήλες όπως αυτές του πίνακα (I).
2. Κατασκευάζονται τα διαγράμματα $\Lambda = f(\sqrt{C_{\text{eq}}})$ και $\kappa = f(C_{\text{eq}})$. Χρησιμοποιώντας τις παρακάτω τιμές των ιοντικών ευκινησιών και των ισοδύναμων αγωγιμοτήτων καθώς και την τιμή Λ_{∞} του CH_3COONa που προσδιορίστηκε προηγούμενα, υπολογίζεται με δύο τρόπους η τιμή της Λ_{∞} του CH_3COOH .

$$\begin{aligned} \lambda_{\infty} \text{H}_3\text{O}^+ &= 350 \, \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{geq}^{-1} & \Lambda_{\infty} \text{HCl} &= 426 \, \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{geq}^{-1} \\ \lambda_{\infty} \text{Cl}^- &= 76 \, \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{geq}^{-1} & \Lambda_{\infty} \text{NaCl} &= 126 \, \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{geq}^{-1} \\ \lambda_{\infty} \text{Na}^+ &= 50 \, \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{geq}^{-1} \end{aligned}$$

3. Υπολογίζεται ο βαθμός διάστασης του CH_3COOH από το λόγο Λ/Λ_{∞} για κάθε συγκέντρωση του διαλύματος CH_3COOH και οι τιμές που προκύπτουν καταχωρούνται σε πίνακα. Ο υπολογισμός γίνεται με την τιμή του Λ_{∞} του CH_3COOH που προκύπτει και από τους δύο τρόπους προσδιορισμού του και σχολιάζονται συγκριτικά μεταξύ τους τα αποτελέσματα που προκύπτουν ως προς τις τιμές του α .

Βιβλιογραφία

1. A.J. Bard & L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, N.Y., 1980
2. J.O'M. Bockris & A.K.N. Reddy, "Modern Electrochemistry Vol. 1", Plenum Press, N.Y., 1970

Κεφάλαιο 6

Αριθμοί μεταφοράς

Χάιδω Καραγιάννη (Καθηγήτρια) και Αντώνης Καραντώνης (Αναπλ.
Καθηγητής), Βασιλική Δρίτσα (ΕΔΙΠ)

6.1 Σκοπός της άσκησης

Σκοπός της άσκησης είναι ο πειραματικός προσδιορισμός των αριθμών μεταφοράς με τη μέθοδο Hittorf. Ειδικότερα, προσδιορίζονται ο αριθμοί μεταφοράς κατιόντων υδρογόνου H^+ και νιτρικών ανιόντων NO_3^- σε διάλυμα νιτρικού οξέος HNO_3 . Οι αριθμοί μεταφοράς προσδιορίζονται με τρεις κυρίως μεθόδους:

- Τη μέθοδο Hittorf
- Τη μέθοδο της κινούμενης στιβάδας
- Με μετρήσεις ηλεκτρεγερτικής δύναμης γαλβανικών στοιχείων συγκέντρωσης.

Στην άσκηση αυτή ο προσδιορισμός των αριθμών μεταφοράς θα γίνει με τη μέθοδο Hittorf

6.2 Θεωρητικό μέρος

6.2.1 Αριθμοί μεταφοράς

Έστω ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα στο οποίο εμβαπτίζονται δύο ηλεκτρόδια στα οποία εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού V . Λόγω της διαφοράς δυναμικού V τα ιόντα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα βρίσκονται υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου $\mathcal{E}$. Αν το δυναμικό στο σημείο x του ηλεκτρολυτικού διαλύματος είναι

$\phi(x)$, τότε τα ιόντα θα κινηθούν λόγω της επίδρασης του ηλεκτρικού πεδίου $\mathcal{E} = -\frac{\partial\phi}{\partial x}$. Η πυκνότητα ρεύματος που αντιστοιχεί στην προσανατολισμένη κίνηση των ιόντων τύπου k λόγω του ηλεκτρικού πεδίου ονομάζεται *πυκνότητα ρεύματος ηλεκτρομεταφοράς*,

$$i_{\text{mig},k} = -z_k^2 F^2 u_k c_k \frac{\partial\phi}{\partial x} \quad (6.1)$$

όπου z_k το σθένος των ιόντων τύπου k , u_k η ευκινήσια τους, c_k η συγκέντρωση τους και F η σταθερά του Faraday. Προφανώς, η συνολική πυκνότητα ρεύματος ηλεκτρομεταφοράς θα είναι,

$$i_{\text{mig}} = \sum_{k=1}^N i_{\text{mig},k} = - \sum_{k=1}^N z_k^2 F^2 u_k c_k \frac{\partial\phi}{\partial x} \quad (6.2)$$

όπου ο δείκτης k παριστά τα ιόντα τύπου 1, 2,

Το ποσοστό του ρεύματος ηλεκτρομεταφοράς λόγω της κίνησης ιόντων τύπου k θα δίνεται από το λόγο της πυκνότητας ρεύματος ηλεκτρομεταφοράς των ιόντων αυτών προς την συνολική πυκνότητα ρεύματος ηλεκτρομεταφοράς,

$$t_k = \frac{i_{\text{mig},k}}{i_{\text{mig}}} = \frac{z_k^2 F^2 u_k c_k}{\sum_{k=1}^N z_k^2 F^2 u_k c_k} = \frac{|z_k| \bar{u}_k c_k}{\sum_{k=1}^N |z_k| \bar{u}_k c_k} \quad (6.3)$$

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

$$i_{\text{mig}} = \sum_{k=1}^N t_k i_{\text{mig}} \Rightarrow \sum_{k=1}^N t_k = 1 \quad (6.4)$$

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

$$t_k = \frac{i_{\text{mig},k}}{i_{\text{mig}}} = \frac{I_{\text{mig},k}}{I_{\text{mig}}} = \frac{I_{\text{mig},k} t}{I_{\text{mig}} t} = \frac{Q_k}{Q} = \frac{|z_k| F n_k}{Q} \quad (6.5)$$

όπου I_{mig} και Q το συνολικό ρεύμα ηλεκτρομεταφοράς και το συνολικό φορτίο, αντίστοιχα, $I_{\text{mig},k}$ και Q_k το ρεύμα ηλεκτρομεταφοράς λόγω της κίνησης των ιόντων τύπου k και το φορτίο λόγω των ιόντων τύπου k , αντίστοιχα, t ο χρόνος και n_k τα γραμμομόρια των ιόντων τύπου k που κινήθηκαν για χρόνο t .

Στην ειδική περίπτωση που το ηλεκτρολυτικό διάλυμα αποτελείται από έναν ηλεκτρολύτη τύπου $z : z$, τότε $N = 2$, συνεπώς,

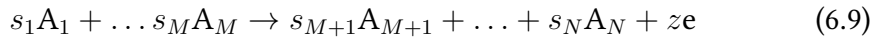
$$t_1 = \frac{z^2 u_1 c}{z^2 u_1 c + z^2 u_2 c} = \frac{\bar{u}_1}{\bar{u}_1 + \bar{u}_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_1 + \lambda_2} \quad (6.6)$$

$$t_2 = \frac{z^2 u_2 c}{z^2 u_1 c + z^2 u_2 c} = \frac{\bar{u}_2}{\bar{u}_1 + \bar{u}_2} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \quad (6.7)$$

όπου λ_k οι ιονικές αγωγιμότητες των αντίστοιχων ιόντων. Διαπιστώνουμε λοιπόν ότι στην ειδική αυτή περίπτωση οι αριθμοί μεταφοράς είναι ανεξάρτητοι της σύστασης του διαλύματος. Επίσης, στην περίπτωση αυτή η Εξ. (6.4) γράφεται,

$$t_1 + t_2 = 1 \quad (6.8)$$

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



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

$$n_k = \frac{s_k I t}{z F} \quad (6.10)$$

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

$$m_k = \frac{s_k I t M_k}{z F} \quad (6.11)$$

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

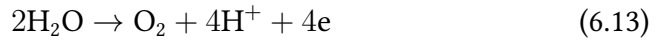
$$I = A i_{\text{mig}} \quad (6.12)$$

όπου A το εμβαδόν του ηλεκτροδίου.

6.2.2 Αριθμοί μεταφοράς κατά την ηλεκτρόλυση του νερού

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

- Στην *άνοδο* μόρια νερού οξειδώνονται πως αέριο οξυγόνο,



- Στην *κάθοδο* κατιόντα υδρογόνου ανάγονται προς αέριο υδρογόνο,



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

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

$$Q = It \quad (6.15)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\Delta n^{(a)} = n_+ - n_+^{(a)} = \frac{Q}{F} - (1 - t_-) \frac{Q}{F} = t_- \frac{Q}{F} \quad (6.16)$$

Στην *καθοδική περιοχή* θα έχουν συμβεί τα εξής:

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

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

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

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

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

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

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

$$\Delta n^{(c)} = n_{+}^{(c)} - n_{+} = -(1 - t_{-}) \frac{Q}{F} - \frac{Q}{F} = -t_{-} \frac{Q}{F} \quad (6.17)$$

Συνδυάζοντας τις Εξ. (6.16) και (6.17),

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

συνεπώς ο αριθμός μεταφοράς των νιτρικών ιόντων θα είναι,

$$t_{-} = \frac{F(\Delta n^{(a)} - \Delta n^{(c)})}{2Q} \quad (6.18)$$

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

$$t_{+} = 1 - t_{-} = 1 - \frac{F(\Delta n^{(a)} - \Delta n^{(c)})}{2Q} \quad (6.19)$$

Προκειμένου να προσδιοριστούν τα t_{+} και t_{-} θα πρέπει να προσδιορισθεί το συνολικό φορτίο Q καθώς και οι μεταβολές των γραμμομορίων του ηλεκτρολύτη στην άνοδο, $\Delta n^{(a)}$, και στην κάθοδο, $\Delta n^{(c)}$.

Παράδειγμα 1: Έστω ότι από το ηλεκτρολυτικό κελί διήλθαν $Q = 6F$ C. Έστω επίσης ότι ο αριθμός μεταφοράς των κατιόντων υδρογόνου είναι πέντε φορές μεγαλύτερος από τον αριθμό μεταφοράς των νιτρικών ανιόντων. Λόγω του νόμου του Faraday στην κάθοδο θα έχουν αντιδράσει $n_{+} = 6$ mol ιόντων υδρογόνου.

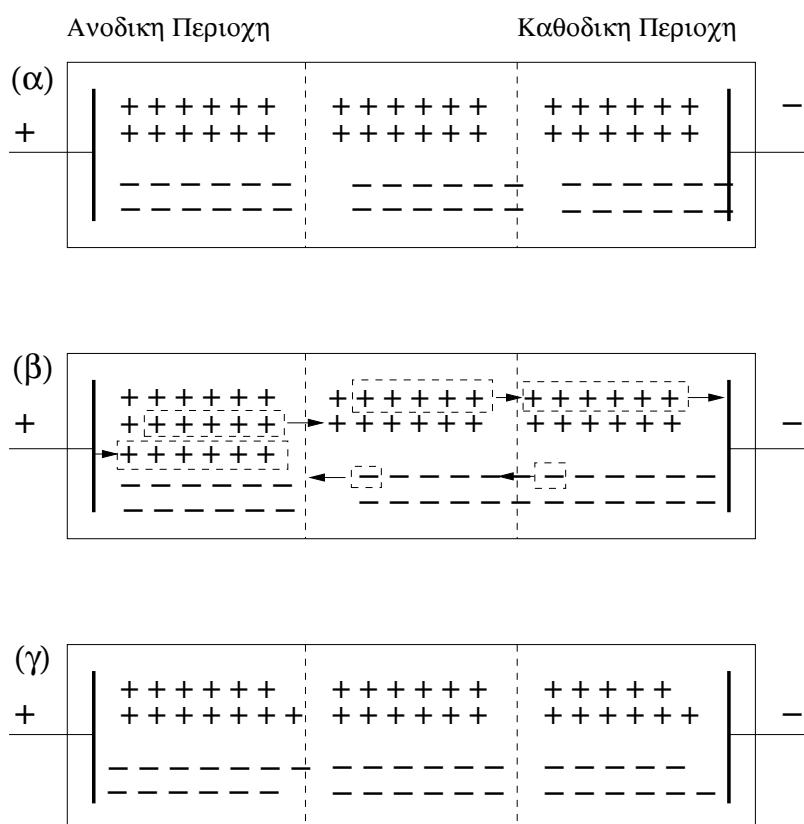
Επίσης $n_+^{(c)} = 5$ mol κατιόντων υδρογόνου θα έχουν εισέλθει στην καθοδική περιοχή και $n_-^{(c)} = 1$ mol νιτρικών ανιόντων θα έχουν εξέλθει από την καθοδική περιοχή. Συνεπώς τα θετικά ιόντα έχουν μειωθεί κατά 1 mol και τα αρνητικά ιόντα έχουν μειωθεί και αυτά κατά 1 mol. Άρα, η ποσότητα του ηλεκτρολύτη στην καθοδική περιοχή έχει μειωθεί κατά 1 mol αλλά το διάλυμα παραμένει ηλεκτρικά ουδέτερο, βλ. Σχ. 6.1.

Παράδειγμα 2: Έστω ότι από το ηλεκτρολυτικό κελί διήλθαν $Q = 6F$ C. Έστω επίσης ότι ο αριθμός μεταφοράς των κατιόντων υδρογόνου είναι πέντε φορές μεγαλύτερος από τον αριθμό μεταφοράς των νιτρικών ανιόντων. Λόγω του νόμου του Faraday στην άνοδο θα έχουν παραχθεί $n_+ = 6$ mol ιόντων υδρογόνου. Επίσης $n_+^{(a)} = 5$ mol κατιόντων υδρογόνου θα έχουν εξέλθει από την ανοδική περιοχή και $n_-^{(a)} = 1$ mol νιτρικών ανιόντων θα έχουν εισέλθει στην ανοδική περιοχή. Συνεπώς τα θετικά ιόντα έχουν αυξηθεί κατά 1 mol και τα αρνητικά ιόντα έχουν αυξηθεί και αυτά κατά 1 mol. Άρα, η ποσότητα του ηλεκτρολύτη στην καθοδική περιοχή έχει αυξηθεί κατά 1 mol αλλά το διάλυμα παραμένει ηλεκτρικά ουδέτερο. βλ. Σχ. 6.1.

6.2.3 Η μέθοδος Hittorf

Αποτέλεσμα της διαφορετικής ευκινήσιας, που τα ιόντα ενός ηλεκτρολύτη εμφανίζουν κατά την εφαρμογή ομογενούς ηλεκτρικού πεδίου, είναι οι διαφορετικές μεταβολές της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη στους χώρους γύρω από τα ηλεκτρόδια (ανολύτη, καθολύτη) κατά την ηλεκτρόλυση. Πριν τη διατύπωση του νόμου της ανεξαρτησίας της όδευσης των ιόντων από τον Kohlrausch, είχε διατυπωθεί η άποψη, ότι κάθε ιόν συμβάλλει στη μεταφορά του ηλεκτρικού φορτίου κατά τη δίοδο του ρεύματος. Ο J.W. Hittorf το 1853 επινόησε τη μέθοδο προσδιορισμού της συνεισφοράς των ιόντων στη μεταφορά του ηλεκτρικού φορτίου από τις μεταβολές των συγκεντρώσεων στην περιοχή των ηλεκτροδίων λόγω μεταφοράς των ιόντων από και προς αυτά διαμέσου του διαλύματος και λόγω των αντιδράσεων που γίνονται σ αυτά. Η διάταξη φαίνεται διαγραμματικά στο Σχ. 6.2.

Το δοχείο Hittorf έχει σχήμα διπλού U. Το δοχείο αυτό αποτελείται από τρεις διακριτούς χώρους, τους δύο ακραίους και τον κεντρικό. Οι ακραίοι χώροι διαχωρίζονται από τον κεντρικό είτε με ειδικές μεμβράνες που παρεμποδίζουν την ανάμειξη των διαλυμάτων (αλλά επιτρέπουν την κίνηση των ιόντων) είτε με στενώσεις. Στους δύο ακραίους χώρους του δοχείου Hittorf τοποθετούνται δύο ηλεκτρόδια. Όλοι οι χώροι πληρούνται με ηλεκτρολυτικό διάλυμα (π.χ. HNO_3) το οποίο περιέχει ιόντα ηλεκτρολύτη (π.χ. H^+ και NO_3^-) των οποίων οι αριθμοί



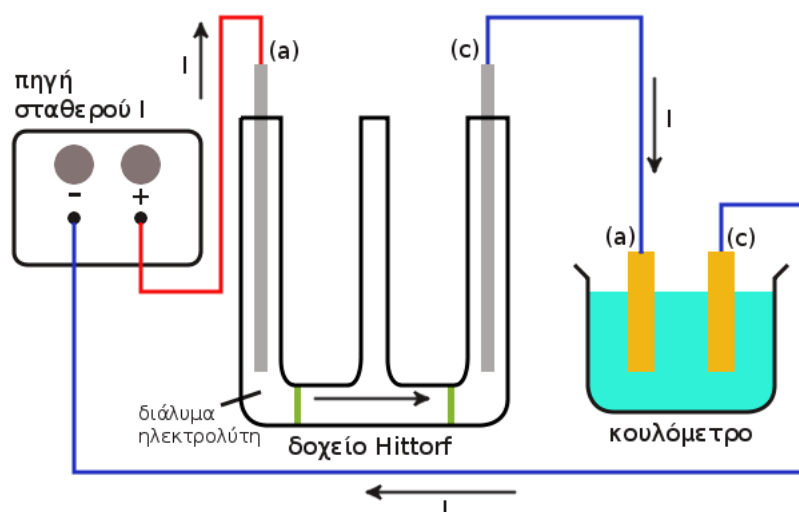
Σχήμα 6.1: Μεταβολή των γραμμομορίων στην καθοδική και ανοδική περιοχή μετά τη διέλευση 6 C. Ο αριθμός μεταφοράς των κατιόντων είναι πέντε φορές μεγαλύτερος από αυτόν των ανιόντων. Τα σύμβολα (+) και (-) σημαίνουν γραμμομόρια ιόντων

μεταφοράς θα πρέπει να προσδιορισθούν.

Το ένα ηλεκτρόδιο του δοχείου Hittorf συνδέεται με το θετικό πόλο μίας πηγής σταθερού ρεύματος και δρα ως άνοδος (α). Το άλλο ηλεκτρόδιο του δοχείου Hittorf συνδέεται με τον αρνητικό πόλο της πηγής και δρα ως κάθοδος (c). Μεταξύ της καθόδου και του αρνητικού πόλου της πηγής συνδέεται σε σειρά ένα κουλόμετρο χαλκού.

Το κουλόμετρο χαλκού αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια χαλκού εμβαπτισμένα σε διάλυμα CuSO_4 , H_2SO_4 . Σύμφωνα με την συνδεσμολογία που περιγράφηκε το ηλεκτρόδιο του κουλομέτρου που είναι συνδεδεμένο με τον αρνητικό πόλο της πηγής δρα ως κάθοδος (c) ενώ το ηλεκτρόδιο του κουλομέτρου που είναι συνδεδεμένο με το ηλεκτρόδιο του δοχείου Hittorf δρα ως άνοδος (a). Στην άνοδο του κουλομέτρου λαμβάνει χώρα η ηλεκτροδιάλυση του ηλεκτροδίου χαλκού,





Σχήμα 6.2: Πειραματική διάταξη Hittorf για τον προσδιορισμό των αριθμών μεταφοράς.

Στην κάθοδο του κουλομέτρου λαμβάνει χώρα η ηλεκτροαπόθεση χαλκού λόγω της αναγωγής των ιόντων χαλκού του διαλύματος,



Το συνολικό φορτίο Q προσδιορίζεται με τη βοήθεια του κουλομέτρου χαλκού. Η μάζα της ανόδου του κουλομέτρου που ηλεκτροδιαλύθηκε θα δίνεται από το νόμο του Faraday,

$$m_{\text{Cu}}^{(a)} = \frac{Q' M_{\text{Cu}}}{zF} \quad (6.22)$$

συνεπώς, το συνολικό φορτίο που πέρασε από το κουλόμετρο είναι,

$$Q' = \frac{zF m_{\text{Cu}}^{(a)}}{M_{\text{Cu}}} \quad (6.23)$$

όπου $z = 2$ και $M_{\text{Cu}} = 63.54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ιδανικά, η ποσότητα Q' που υπολογίζεται από το νόμο του Faraday θα πρέπει να ταυτίζεται με το συνολικό φορτίο Q . Με δεδομένο ότι η απόδοση του ρεύματος δεν είναι 100%, προκειμένου να προσδιορισθεί το συνολικό φορτίο με μεγαλύτερη ακρίβεια θα πρέπει να μετρηθεί η μάζα χαλκού που παράχθηκε στην κάθοδο, να προσδιορισθεί το φορτίο με τα δεδομένα της καθόδου και στη συνέχεια να βρεθεί ο μέσος όρος του συνολικού φορτίου. Έτσι, μάζα του χαλκού που αποτέθηκε στην κάθοδο του κουλομέτρου θα δίνεται από το νόμο του Faraday,

$$m_{\text{Cu}}^{(c)} = \frac{Q'' M_{\text{Cu}}}{zF} \quad (6.24)$$

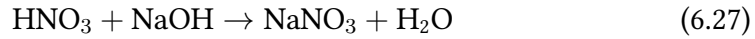
ή,

$$Q'' = \frac{zFm_{\text{Cu}}^{(c)}}{M_{\text{Cu}}} \quad (6.25)$$

Συνεπώς, το συνολικό φορτίο μπορεί να υπολογισθεί ως ο μέσος όρος,

$$Q = \frac{Q' + Q''}{2} = \frac{zF(m_{\text{Cu}}^{(c)} + m_{\text{Cu}}^{(a)})}{2M_{\text{Cu}}} \quad (6.26)$$

Οι μεταβολές των ποσοτήτων των γραμμομορίων στην ανοδική περιοχή $\Delta n^{(a)}$ και στην καθοδική περιοχή $\Delta n^{(c)}$ προσδιορίζονται με τιτλοδότηση με βασικό διάλυμα NaOH. Δηλαδή, το υδατικό διάλυμα HNO_3 εξουδετερώνεται σύμφωνα με την αντίδραση,



Αρχικά τιτλοδοτείται το διάλυμα HNO_3 όγκου V_s πριν την ηλεκτρόλυση. Αν το διάλυμα NaOH έχει συγκέντρωση c και ο όγκος του διαλύματος NaOH που καταναλώθηκε κατά την τιτλοδότηση είναι V^0 τότε αριθμός των γραμμομορίων HNO_3 στην ανοδική περιοχή όγκου V θα είναι $\frac{cV^0V}{1000V_s}$. Ο ίδιος αριθμός γραμμομορίων θα βρίσκεται και στην καθοδική περιοχή πριν την ηλεκτρόλυση.

Στην συνέχεια τιτλοδοτείται διάλυμα HNO_3 όγκου V_s από την ανοδική περιοχή μετά το πέρας της ηλεκτρόλυσης. Αν το διάλυμα NaOH έχει συγκέντρωση c και ο όγκος του διαλύματος NaOH που καταναλώθηκε κατά την τιτλοδότηση είναι $V^{(a)}$ τότε αριθμός των γραμμομορίων HNO_3 στην ανοδική περιοχή όγκου V θα είναι $\frac{cV^{(a)}V}{1000V_s}$.

Τέλος, τιτλοδοτείται διάλυμα HNO_3 όγκου V_s από την καθοδική περιοχή μετά το πέρας της ηλεκτρόλυσης. Αν το διάλυμα NaOH έχει συγκέντρωση c και ο όγκος του διαλύματος NaOH που καταναλώθηκε κατά την τιτλοδότηση είναι $V^{(c)}$ τότε αριθμός των γραμμομορίων HNO_3 στην καθοδική περιοχή όγκου V θα είναι $\frac{cV^{(c)}V}{1000V_s}$.

Συνεπώς οι μεταβολές των ποσοτήτων των γραμμομορίων λόγω της ηλεκτρόλυσης για χρόνο t υπό σταθερό ρεύμα I θα είναι,

$$\Delta n^{(a)} = \frac{cV(V^{(a)} - V^0)}{V_s} \quad (6.28)$$

$$\Delta n^{(c)} = \frac{cV(V^{(c)} - V^0)}{V_s} \quad (6.29)$$

όπου οι μεταβολές είναι εκφρασμένες σε mmol. Οι αριθμοί μεταφοράς των κατιόντων υδρογόνου και νιτρικών ανιόντων προσδιορίζονται από τις Εξ. (6.18), (6.19), (6.26), (6.28) και (6.29).

Η μέθοδος Hittorf, παρόλο το σχήμα του κελιού - με τρεις διακριτούς χώρους - ώστε να αποφεύγονται τα φαινόμενα διάχυσης, παρουσιάζει πολλά προβλήματα που οδηγούν πολλές φορές σε μη ικανοποιητικά αποτελέσματα. Αυτό συμβαίνει γιατί η συνεχής αύξηση της διαφοράς των συγκεντρώσεων, που συμβαίνει λόγω της διέλευσης του ρεύματος, έχει σαν αποτέλεσμα τη διάχυση του ηλεκτρολύτη από περιοχές μεγαλύτερης προς περιοχές μικρότερης συγκέντρωσης. Το γεγονός αυτό τείνει να ανατρέψει το αποτέλεσμα που προσπαθούμε να μετρήσουμε. Για να περιορίσουμε τη διάχυση το πείραμα δεν πρέπει να διαρκεί πολύ χρόνο, αλλά ούτε και πολύ λίγο, για να έχουμε εμφανή μεταβολή των συγκεντρώσεων στην περιοχή των ηλεκτροδίων. Η ένταση του ρεύματος πρέπει να είναι μικρή, διότι σε μεγάλες τιμές έντασης παρατηρείται θέρμανση (φαινόμενο Joule), η οποία προκαλεί επίσης διάχυση. Παρόλα αυτά η μέθοδος Hittorf θεωρείται ότι δίνει αρκετά καλά αποτελέσματα.

Επίσης, θα πρέπει να τονισθούν τα παρακάτω κρίσιμα σημεία:

1. Κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου σε ιοντικό διάλυμα, αφενός γίνεται ηλεκτρόλυση αφετέρου ηλεκτρομεταφορά (ή όδευση) ιόντων στο διάλυμα προς τα ηλεκτρόδια. Τα φαινόμενα είναι εντελώς διαφορετικά συνδέονται όμως στο βαθμό που ο χώρος των ηλεκτροδίων δρα ως σημείο εκκίνησης των βαθμίδων μεταβολής της συγκέντρωσης (dc/dx) και δυναμικού (dV/dx)
2. Στην περίπτωση που στο διάλυμα υπάρχουν περισσότερα από δύο ιόντα, είτε γιατί ο ηλεκτρολύτης διίσταται σε περισσότερα από δύο διαφορετικά ιόντα (π.χ. K_2PO_4), είτε γιατί το διάλυμα είναι μίγμα διαφόρων ηλεκτρολυτών (π.χ. $KCl + NaBr$) το ολικό φορτίο Q , που μεταφέρεται κατά την ηλεκτρόλυση, κατανέμεται σε όλα τα υπάρχοντα ιόντα, ανάλογα με τη συγκέντρωση και την ευκινησία καθενός ξεχωριστά, βλ. Εξ. (6.3). Από την εξίσωση αυτή προκύπτει ότι ο αριθμός μεταφοράς ιόντος μπορεί να μηδενιστεί.
3. Σε ένα μίγμα ηλεκτρολυτών μπορούμε να προσδιορίσουμε τον αριθμό μεταφοράς ενός ιόντος, αν χρησιμοποιήσουμε ως κάθοδο ηλεκτρόδιο ίδιας φύσης με το ιόν του οποίου θέλουμε να προσδιορίσουμε τον αριθμό μεταφοράς. Αυτό συμβαίνει γιατί το ιόν M^{z+} , το οποίο μας ενδιαφέρει, έχει το χαμηλότερο έως και μηδενικό δυναμικό εκφόρτισης στο ηλεκτρόδιο της καθόδου που είναι από M .
4. Η συγγενική σχέση των μεγεθών αγωγιμότητα, ιοντική ευκινησία, ταχύτητα όδευσης και αριθμού μεταφοράς, που εκφράζεται με αρκετές σχέσεις, είναι συνέπεια ότι τα παραπάνω αναφερθέντα μεγέθη ή ιδιότητες των ιόντων προκύπτουν από το γεγονός ότι τα ιόντα εμφανίζουν μια ροή, δηλαδή συμμετέχουν σε διεργασίες ή φαινόμενα μεταφοράς.

6.3 Πειραματικό μέρος

Στο δοχείο Hittorf τοποθετείται διάλυμα νιτρικού οξέος 0.1 M μέχρι τις χαραγές. Ο όγκος της ανοδικής και καθοδικής περιοχής είναι $V = 20$ ml. Στην ανοδική και καθοδική περιοχή του δοχείου Hittorf εμβαπτίζονται ηλεκτρόδια άνθρακα.

Ζυγίζονται ξεχωριστά τα δύο ηλεκτρόδια χαλκού και σημειώνεται η μάζα τους. Σε δοχείο ζέσεως τοποθετείται διάλυμα 0.05 M θειικού οξέος / θειικού χαλκού. Στο δοχείο εμβαπτίζονται δύο ηλεκτρόδια χαλκού.

Ένα ηλεκτρόδιο άνθρακα συνδέεται με το θετικό πόλο της πηγής ώστε να δρα ως άνοδος. Το άλλο ηλεκτρόδιο άνθρακα συνδέεται με ένα ηλεκτρόδιο χαλκού. Το άλλο ηλεκτρόδιο χαλκού συνδέεται με τον αρνητικό πόλο της πηγής. Το ηλεκτρόδιο άνθρακα δρα ως κάθοδος, το ηλεκτρόδιο του χαλκού που είναι συνδεδεμένο με το ηλεκτρόδιο άνθρακα δρα ως άνοδος και το ηλεκτρόδιο του χαλκού που είναι συνδεδεμένο με τον αρνητικό πόλο της πηγής δρα ως κάθοδος.

Εφαρμόζεται σταθερό ρεύμα $= 50$ mA για χρόνο $t = 1$ h. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης τιτλοδοτούνται $V_s = 5$ ml διαλύματος νιτρικού οξέος με διάλυμα $c = 0.1$ M NaOH. Σημειώνεται ο όγκος V^0 που καταναλώθηκε.

Μετά το πέρας της ηλεκτρόλυσης τιτλοδοτούνται $V_s = 5$ ml διαλύματος νιτρικού οξέος από την ανοδική περιοχή με διάλυμα $c = 0.1$ M NaOH. Σημειώνεται ο όγκος $V^{(a)}$. Από την Εξ. (6.28) προσδιορίζεται η μεταβολή της ποσότητας των γραμμομορίων ηλεκτρολύτη στην ανοδική περιοχή, $\Delta n^{(a)}$ σε mmol.

Μετά το πέρας της ηλεκτρόλυσης τιτλοδοτούνται $V_s = 5$ ml διαλύματος νιτρικού οξέος από την καθοδική περιοχή με διάλυμα $c = 0.1$ M NaOH. Σημειώνεται ο όγκος $V^{(c)}$ που καταναλώθηκε. Από την Εξ. (6.29) προσδιορίζεται η μεταβολή της ποσότητας των γραμμομορίων ηλεκτρολύτη στην καθοδική περιοχή, $\Delta n^{(c)}$ σε mmol.

Αποσυνδέονται τα ηλεκτρόδια χαλκού του κουλομέτρου, πλένονται προσεκτικά με νερό και ακετόνη, ξηραίνονται και ζυγίζονται. Προσδιορίζεται η μεταβολή της μάζας της ανόδου, $m_{\text{Cu}}^{(a)}$ και της καθόδου, $m_{\text{Cu}}^{(c)}$ σε mg. Υπολογίζεται το συνολικό φορτίο Q από την Εξ. (6.26) σε mC.

Με δεδομένα τις μεταβολές των ποσοτήτων και το συνολικό φορτίο υπολογίζονται οι αριθμοί μεταφοράς των νιτρικών ανιόντων και των κατιόντων υδρογόνου από τις Εξ. (6.18) και (6.19). Οι βιβλιογραφικές τιμές σε θερμοκρασία $T = 298$ K είναι $t_+ = 0.830$ και $t_- = 0.170$.

Βιβλιογραφία

1. L. I. Antropov, "Theoretical Electrochemistry", University Press of the Pacific, Honolulu, 2001

2. G. Prentice, “Electrochemical Engineering Principles”, Prentice-Hall Int. Ed., N.J., 1991
3. J. S. Newman, “Electrochemical Systems”, Prentice-Hall, N.J., 1991

Κεφάλαιο 7

Αναδιαλυτική ποτενσιομετρία

Α. Καραντώνης (Αναπλ. Καθηγητής), Ε. Ρακαντά (ΕΔΙΠ)

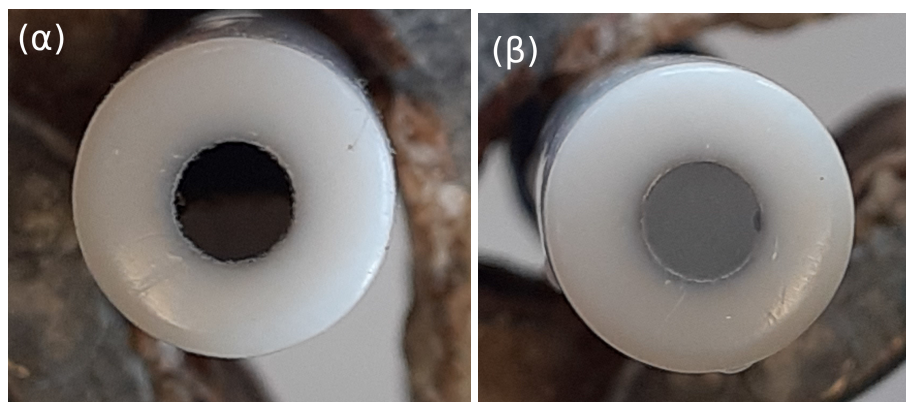
7.1 Σκοπός της άσκησης

Σκοπός της άσκησης είναι ο ποσοτικός προσδιορισμός μεταλλικών ιόντων με τη χρήση της τεχνικής της *αναδιαλυτικής ποτενσιομετρίας* (stripping potentiometry ή potentiometric stripping analysis).

7.2 Εισαγωγή

Οι αναδιαλυτικές τεχνικές ανάλυσης είναι πολύ ευαίσθητες ηλεκτροχημικές τεχνικές για τον προσδιορισμό μεταλλικών και μη μεταλλικών στοιχείων σε ίχνη. Η μεγάλη ευαισθησία των μεθόδων αυτών οφείλεται στον συνδυασμό ενός αποτελεσματικού σταδίου *προσυγκέντρωσης* των προς ανάλυση στοιχείων με προχωρημένες τεχνικές μέτρησης που έχουν ως αποτέλεσμα ένα ιδανικό λόγο σήματος:θορύβου (signal-to-noise ratio). Επειδή το προς ανάλυση στοιχείο *προσυγκεντρώνεται στο ηλεκτρόδιο* και έτσι η συγκέντρωση του στο ηλεκτρόδιο αυξάνει 100-1000 φορές, το όριο προσδιορισμού μειώνεται κατά δύο με τρεις τάξεις μεγέθους σε σχέση με τις ογκομετρικές τεχνικές ανάλυσης. Συνεπώς, τέσσερα ως έξι στοιχεία μπορούν να προσδιοριστούν ταυτόχρονα σε συγκεντρώσεις ως και 10^{-10} Μ και μάλιστα με χρήση σχετικά φθηνού εξοπλισμού. Φυσικά, η ικανότητα προσδιορισμού τόσο χαμηλών συγκεντρώσεων εξαρτάται και από το βαθμό επιμόλυνσης του διαλύματος.

Οι αναδιαλυτικές τεχνικές είναι τεχνικές δύο σταδίων. Το πρώτο στάδιο (*στάδιο προσυγκέντρωσης*) είναι το στάδιο όπου μία μικρή ποσότητα του προς ανάλυση στοιχείου ηλεκτροαποτίθεται και ταυτόχρονα ιόντα υδραγύρου ανάγονται στο ηλεκτρόδιο. Ως αποτέλεσμα σχηματίζεται αμάλγαμα του μετάλλου.



Σχήμα 7.1: (α) Ηλεκτρόδιο άνθρακα σχήματος κυκλικού δίσκου και (β) ηλεκτρόδιο λεπτού στρώματος υδραργύρου επί του ίδιου ηλεκτροδίου.

Το δεύτερο στάδιο (*στάδιο αναδιάλυσης*) είναι το στάδιο της οξείδωσης του προς ανάλυση στοιχείου που έχει αποτεθεί στο ηλεκτρόδιο. Συχνά μεταξύ των δύο αυτών βασικών σταδίων μεσολαβεί και ένα *στάδιο ανάπαυσης* κατά το οποίο επιτρέπεται στο διάλυμα να ηρεμήσει και στο αμάλγαμα που σχηματίζεται στο ηλεκτρόδιο να ομογενοποιηθεί. Εναλλακτικά, η μέθοδος εφαρμόζεται σε τρία στάδια, όπου κατά το πρώτο γίνεται ο σχηματισμός του ηλεκτροδίου υδραργύρου με αναγωγή ιόντων υδραργύρου και ακολουθεί στο διάδιο προσυγκέντρωσης του μετάλλου και το στάδιο ανάδιαλυσης.

7.3 Αρχή της μεθόδου

7.3.1 Σχηματισμός του ηλεκτροδίου υδραργύρου

Κατά το **πρώτο στάδιο** της μεθόδου, σχηματίζεται το ηλεκτρόδιο λεπτού στρώματος υδραργύρου (TFME, thin-film mercury electrode). Σε ένα όξινο διάλυμα που περιέχει ιόντα υδραργύρου Hg^{2+} εμβαπτίζεται ένα ηλεκτρόδιο γραφίτη ή υαλώδους άνθρακα, το οποίο καλείται *ηλεκτρόδιο εργασίας* (working electrode). Το ηλεκτρόδιο αυτό έχει συνήθως σχήμα κυκλικού δίσκου διαμέτρου d και κατασκευάζεται εγκιβωτίζοντας ένα κυλινδρικό στέλεχος γραφίτη ή υαλώδους άνθρακα διαμέτρου d σε εποξική ρητίνη. Όπως φαίνεται στο Σχ. 7.1(α), η επιφάνεια του άνθρακα (γραφίτη ή υαλώδους άνθρακα) έχει μαύρο χρώμα. Με τον τρόπο αυτό το εμβαδόν της επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας είναι, $A = \pi(d/2)^2$.

Στο διάλυμα εμβαπτίζονται επίσης ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode) και ένα ακόμα ηλεκτρόδιο, το οποίο καλείται *αντίθετο* (counter electrode)

ή βοηθητικό (auxiliary electrode), βλ. Σχ. 7.2.

Ο σχηματισμός του λεπτού στρώματος υδραργύρου επί της επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας γίνεται εφαρμόζοντας ένα επαρκώς αρνητικό δυναμικό στο ηλεκτρόδιο εργασίας (ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς) ώστε το ηλεκτρόδιο εργασίας να λειτουργήσει σαν κάθοδος και να συμβεί η αντίδραση,



Η αντίδραση αυτή γίνεται υπό συνεχή ανάδευση (με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα) ώστε να διευκολύνεται η κίνηση των ιόντων υδράργυρου προς το ηλεκτρόδιο εργασίας. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης το κελί διαρρέεται από ένα (σχεδόν) σταθερό ρεύμα I , που ρέει μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του αντίθετου ηλεκτροδίου.¹ Μετά από έναν ορισμένο χρόνο ηλεκτρόλυσης, στο ηλεκτρόδιο εργασίας έχει σχηματισθεί ένα λεπτό στρώμα υδραργύρου. Όπως φαίνεται στο Σχ. 7.1(β), το μαύρο ηλεκτρόδιο άνθρακα έχει αλλάξει χρώμα λαμβάνοντας το χαρακτηριστικό χρώμα του υδραργύρου.

Από την τιμή του (αρνητικού) ρεύματος I μπορεί να υπολογισθεί με ικανοποιητική ακρίβεια το πάχος του στρώματος υδραργύρου που σχηματίζεται, χρησιμοποιώντας το νόμο του Faraday. Έτσι, αν η ηλεκτρόλυση γίνεται για χρόνο t_f το πάχος του στρώματος θα είναι,

$$h = -\frac{It_f A_{\text{r,Hg}}}{nFA\rho_{\text{Hg}}} \quad (7.2)$$

όπου $A_{\text{r,Hg}} = 200.592 \text{ g/mol}$ το ατομικό βάρος του υδράργυρου, A η επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας, $F = 96500 \text{ C/mol}$ η σταθερά Faraday, $n = 2$ το πλήθος των ηλεκτροδίων που ανταλλάσσονται και $\rho_{\text{Hg}} = 13.534 \text{ g/cm}^3$ η πυκνότητα του υδραργύρου.²

Μετά από το σχηματισμό του ηλεκτροδίου λεπτού στρώματος υδραργύρου, το ηλεκτρόδιο απομακρύνεται από το διάλυμα και διατηρείται σε ένα δοχείο ζέσεως που έχει απιονισμένο νερό.

7.3.2 Προσυγκέντρωση του μετάλλου

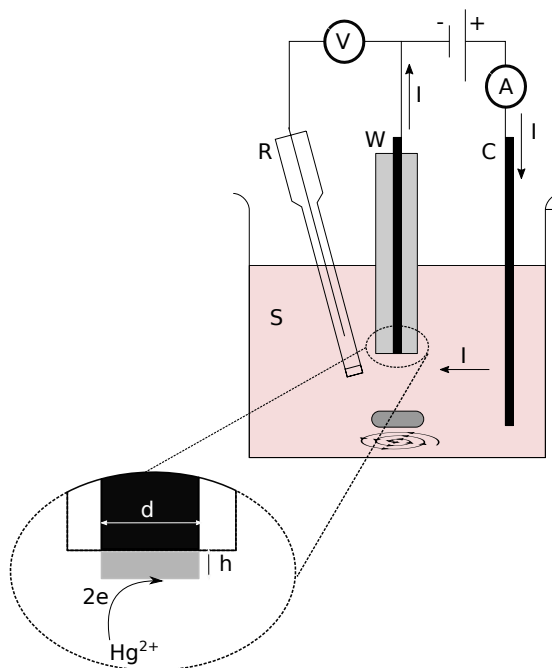
Κατά το **δεύτερο στάδιο** της μεθόδου (στάδιο προσυγκέντρωσης), το ηλεκτρόδιο λεπτού στρώματος υδραργύρου, το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το αντί-

¹Η φύση του ηλεκτρικού ρεύματος I στους ηλεκτρικούς αγωγούς είναι ηλεκτρονιακή (ροή ηλεκτρονίων) ενώ στο διάλυμα είναι ιοντική (ροή ιόντων).

²Ο νόμος του Faraday, όταν το ρεύμα είναι σταθερό, γράφεται,

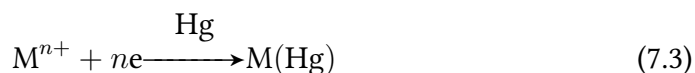
$$m_{\text{Hg}} = -\frac{ItA_{\text{r,Hg}}}{nF}$$

όπου $m_{\text{Hg}} = V_{\text{Hg}}\rho_{\text{Hg}}$ η μάζα του υδραργύρου που σχηματίζεται κατά την ηλεκτρόλυση. Ο όγκος του στρώματος είναι $V_{\text{Hg}} = Ah$.



Σχήμα 7.2: Σχηματισμός λεπτού στρώματος υδραργύρου. (W) ηλεκτρόδιο εργασίας, (R) ηλεκτρόδιο αναφοράς, (C) αντίθετο ηλεκτρόδιο, (S) όξινο διάλυμα ιόντων υδραργύρου Hg²⁺.

θετο ηλεκτρόδιο εμβαπτίζονται σε διάλυμα καθορισμένου όγκου V που περιέχει μεταλλικά κατιόντα M^{n+} άγνωστης συγκέντρωσης C , βλ. Σχ. 7.3. Εφαρμόζεται ένα επαρκώς αρνητικό δυναμικό (ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς) ώστε το ηλεκτρόδιο λεπτού στρώματος υδραργύρου να λειτουργεί ως κάθοδος, και να συμβεί η αντίδραση,



Η αντίδραση αυτή γίνεται υπό συνεχή ανάδευση (με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα) ώστε να διευκολύνεται η κίνηση των ιόντων του μετάλλου προς το ηλεκτρόδιο εργασίας. Ως αποτέλεσμα, τα ιόντα του μετάλλου M^{n+} ανάγονται και σχηματίζεται το αμάλγαμα του στοιχειακού μετάλλου στο στρώμα του υδραργύρου $M(\text{Hg})$. Η αντίδραση αυτή συμβαίνει υπό συνεχή ανάδευση και διαρκεί χρόνο t_d . Προφανώς, κατά το χρονικό αυτό διάστημα δεν ανάγεται όλη η ποσότητα των μεταλλικών κατιόντων που υπάρχουν στο διάλυμα, παρά μόνο ένα μικρό μέρος αυτής. Συνεπώς, το πλήθος των γραμμομορίων του στοιχειακού μετάλλου στον όγκο του στρώματος υδραργύρου, ακόμα και για σχετικά μεγάλους χρόνους t_d , είναι πολύ μικρότερο από το πλήθος των γραμμομορίων των μεταλλικών κατιόντων στο διάλυμα. Λόγω, όμως, το πολύ μικρού όγκου του

λεπτού στρώματος υδραργύρου, η συγκέντρωση του στοιχειακού μετάλλου στο λεπτό στρώμα είναι πολύ μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση των κατιόντων στο διάλυμα. Με ικανοποιητική ακρίβεια, κι εφόσον το δυναμικό του ηλεκτροδίου είναι πολύ αρνητικό, το ρεύμα που θα ρέει κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης θα είναι,³

$$I \approx -nF D_{M^{n+}} \frac{C}{\delta} \quad (7.4)$$

όπου $D_{M^{n+}}$ ο συντελεστής διάχυσης των ιόντων του μετάλλου, C η συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου στο διάλυμα και δ μία παράμετρος που καθορίζεται από τις υδροδυναμικές συνθήκες (ανάδευση κλπ).

Προσεγγιστικά, η συγκέντρωση του στοιχειακού μετάλλου στο λεπτό στρώμα υδραργύρου μπορεί και πάλι να υπολογισθεί από το νόμο του Faraday, οπότε,

$$C_{M(Hg)} \approx \frac{D_{M^{n+}} C t_d}{\delta h} \quad (7.5)$$

όπου t_d ο χρόνος προσυγκέντρωσης, και h το πάχος του στρώματος υδραργύρου. Παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση του μετάλλου στο στρώμα υδραργύρου είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ιόντων του μετάλλου στο διάλυμα, C .

³Η αντίδραση αναγωγής των ιόντων του μετάλλου μπορεί να θεωρηθεί ως μία διεργασία δύο σταδίων. Κατά το πρώτο στάδιο, τα ιόντα διαχέονται από το διάλυμα προς το στρώμα του υδραργύρου. Η ροή στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι,

$$j_{M^{n+}} = -D_{M^{n+}} \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} \approx -D_{M^{n+}} \frac{C - C(0)}{\delta}$$

όπου $C(0)$ η συγκέντρωση των ιόντων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου λεπτού στρώματος υδραργύρου. Κατά το δεύτερο στάδιο, τα ιόντα ανάγονται ηλεκτροχημικά. Ο ρυθμός της αναγωγής είναι,

$$r = -kC(0)e^{-\frac{anFE}{RT}}$$

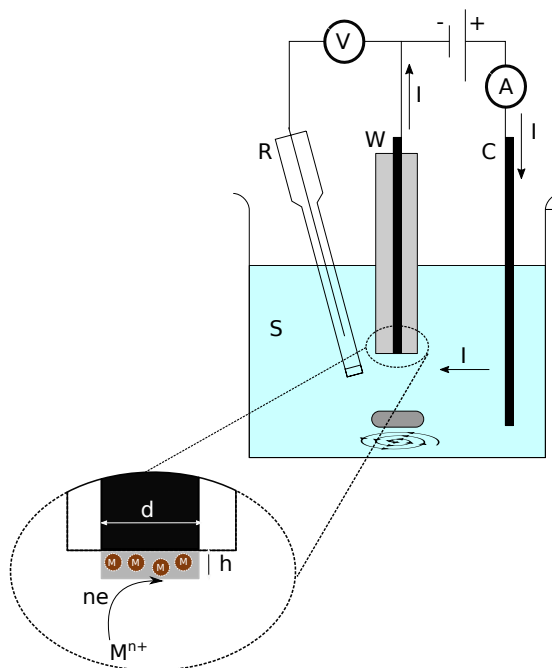
Υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης $r = j_M$ οπότε η συγκέντρωση του $C(0)$ είναι,

$$C(0) = \frac{D_{M^{n+}} C}{\delta k e^{-\frac{anFE}{RT}} + D_{M^{n+}}}$$

Αν το δυναμικό του ηλεκτροδίου E είναι πολύ αρνητικό τότε το δεύτερο στάδιο είναι ταχύτατο άρα το πρώτο είναι αυτό που καθορίζει το ρυθμό της διεργασίας, δηλαδή $r = j_M$. Υπό αυτές τις συνθήκες,

$$C(0) = \frac{D_{M^{n+}} C}{\delta k e^{-\frac{anFE}{RT}} + D_{M^{n+}}} \approx \frac{D_{M^{n+}} C}{\delta k e^{-\frac{anFE}{RT}}} \approx 0$$

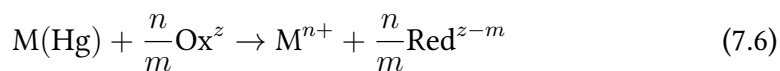
Άρα, ο ρυθμός της αναγωγής είναι $j_M = -D_{M^{n+}} C / \delta$ και το ρεύμα αναγωγής $I = -nF A D_{M^{n+}} C / \delta$.



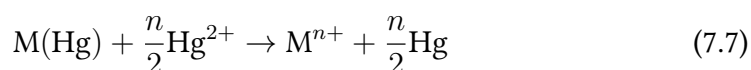
Σχήμα 7.3: Προσυγκέντρωση του μετάλλου. (W) ηλεκτρόδιο εργασίας λεπτού στρώματος υδραργύρου, (R) ηλεκτρόδιο αναφοράς, (C) αντίθετο ηλεκτρόδιο, (S) διάλυμα ιόντων του μετάλλου M^{n+} .

7.3.3 Αναδιάλυση του μετάλλου

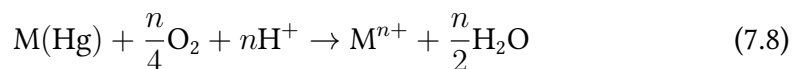
Κατά το **τρίτο στάδιο** της μεθόδου (στάδιο αναδιάλυσης), η διάταξη παραμένει ως έχει και απλά ανοίγει το κύκλωμα, παύει δηλαδή η εφαρμογή δυναμικού στο ηλεκτρόδιο και το κελί δεν διαρρέεται από ρεύμα, βλ. Σχ. 7.4. Υπό τις συνθήκες αυτές το στοιχειακό μέταλλο οξειδώνεται από το οξειδωτικό που υπάρχει στο διάλυμα,

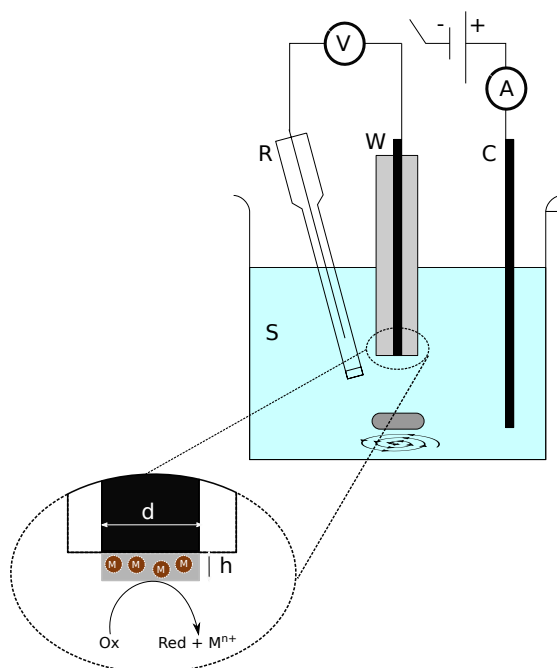


Στην ειδική περίπτωση που το οξειδωτικό είναι τα ιόντα του δισθενούς υδραργύρου, η αντίδραση είναι



ενώ, αν το οξειδωτικό είναι το διαλυμένο οξυγόνο, η αντίδραση είναι,





Σχήμα 7.4: Αναδιάλυση του μετάλλου. (W) ηλεκτρόδιο εργασίας αμάλγαμα του μετάλλου, (R) ηλεκτρόδιο αναφοράς, (C) αντίθετο ηλεκτρόδιο, (S) διάλυμα ιόντων του μετάλλου M^{n+} που περιέχει το οξειδωτικό Ox. Το κύκλωμα είναι ανοικτό και το ηλεκτρόδιο εργασίας δεν διαρρέεται από ρεύμα.

Σε κάθε περίπτωση, κατά το στάδιο της αναδιάλυσης, η συγκέντρωση του στοιχειακού μετάλλου στο λεπτό στρώμα υδραργύρου συνεχώς μειώνεται μέχρις ότου μηδενισθεί μετά το πέρας της αντίδρασης.

Η συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου κατά τη διάρκεια της αναδιάλυσης είναι,⁴

$$C_{M^{n+}} = C + \frac{D_{Ox}}{D_{M^{n+}}} \frac{m}{n} C_{Ox} \quad (7.9)$$

⁴Στην γενική περίπτωση που ο στοιχειομετρικός συντελεστής του οξειδωτικού είναι n/m , και ο ρυθμός της αντίδρασης καθορίζεται πλήρως από τη διάχυση του οξειδωτικού προς το ηλεκτρόδιο, τότε ο ρυθμός μεταβολής των γραμμομορίων των ιόντων του μετάλλου ανά μονάδα επιφάνειας θα είναι,

$$\frac{dn_{M^{n+}}}{dt} = -D_{M^{n+}} \frac{C - C_{M^{n+}}}{\delta}$$

ενώ για το οξειδωτικό,

$$\frac{dn_{Ox}}{dt} = -D_{Ox} \frac{C_{Ox}}{\delta}$$

Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, $\frac{dn_{M^{n+}}}{dt} = \frac{m}{n} \frac{dn_{Ox}}{dt}$, οπότε προκύπτει η Εξ. (7.9).

ενώ η συγκέντρωση του μετάλλου στο λεπτό στρώμα υδραργύρου μεταβάλλεται σύμφωνα με τη σχέση,⁵

$$C_M = \frac{D_{M^{n+}}}{\delta h} t_d - \frac{m}{n} D_{Ox} \frac{C_{Ox}}{\delta h} t \quad (7.10)$$

Ο χρόνος που απαιτείται για να ολοκληρωθεί η αντίδραση, δηλαδή ο χρόνος αναδιάλυσης τ , προκύπτει θέτοντας $C_M = 0$ στην Εξ. (7.10). Οπότε, ο χρόνος αναδιάλυσης είναι,

$$\tau = \frac{n}{m} \frac{C}{C_{Ox}} \frac{D_{M^{n+}}}{D_{Ox}} t_d \quad (7.11)$$

Παρατηρούμε ότι ο χρόνος αναδιάλυσης είναι ανάλογος της συγκέντρωσης των ιόντων του μετάλλου στο διάλυμα C .

7.3.4 Προσδιορισμός του χρόνου αναδιάλυσης

Αν καταστεί η μέτρηση του χρόνου αναδιάλυσης, γίνεται εφικτός κι ο προσδιορισμός της άγνωστης συγκέντρωσης των ιόντων του μετάλλου C . Η μέτρηση του χρόνου αναδιάλυσης μπορεί να γίνει *ποτενσιομετρικά*, καταγράφοντας δηλαδή την ένδειξη του βολτομέτρου όταν ανοίξει το κύκλωμα, βλ. Σχ. 7.4. Η ένδειξη του βολτομέτρου αντιστοιχεί στο δυναμικό του ηλεκτροδίου, το οποίο δίνεται από την εξίσωση Nernst,

$$E(t) = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C(t)}{C_M(t)} \quad (7.12)$$

όπου E^0 το πρότυπο δυναμικό της αντίδρασης. Χρησιμοποιώντας τις Εξ. (7.9), (7.10) και (7.11), η Εξ. (7.12) γράφεται,

$$E(t) = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{M^{n+}} \tau}{\delta h} - \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{t}{\tau} \right) \quad (7.13)$$

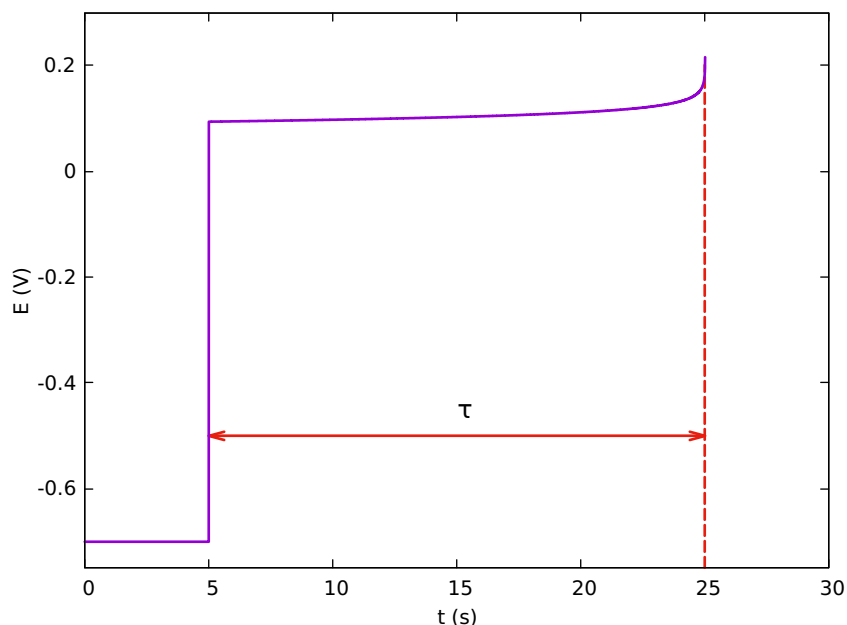
όπου έχουμε θεωρήσει ότι $C \ll C_{Ox}$.

Ένα παράδειγμα της μεταβολής του ηλεκτροδίου κατά την αναδιάλυση, βασισμένο στην Εξ. (7.13) παρουσιάζεται στο Σχ. 7.5. Στο παράδειγμα αυτό, τα ιόντα προσυγγεντρώνονται με εφαρμογή δυναμικού -0.7 V. Προφανώς, η καταγραφή του δυναμικού ως προς τον χρόνο είναι σταθερή. Τη χρονική στιγμή 5 s

⁵Ο ρυθμός μεταβολής των γραμμομορίων ανά μονάδα επιφάνεια του μετάλλου στο στρώμα του υδραργύρου είναι ίσος με το ρυθμό κατανάλωσης του οξειδωτικού στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, συνεπώς,

$$\frac{dn_M}{dt} = -\frac{m}{n} D_{Ox} \frac{C_{Ox}}{\delta}$$

Μετά από ολοκλήρωση, και χρησιμοποιώντας ως αρχική συνθήκη την Εξ. (7.5) προκύπτει η Εξ. (7.10).



Σχήμα 7.5: Θεωρητική καμπύλη αναδιάλυσης μετάλλου για χρόνο αναδιάλυσης $\tau = 20$ s. Τα μεταλλικά ιόντα ανάγονται σε δυναμικό -0.7 V. Τη χρονική στιγμή $t = 5$ s το κύκλωμα ανοίγει και το μέταλλο στο αμάλγαμα ανάγεται από το οξειδωτικό στο διάλυμα.

το κύκλωμα ανοίγει και το μέταλλο στο αμάλγαμα οξειδώνεται από το οξειδωτικό στο διάλυμα. Το δυναμικό καθίσταται θετικότερο και μεταβάλλεται αργά. Μετά από 20 s η αντίδραση οξείδωσης έχει ολοκληρωθεί και το δυναμικό μεταβάλλεται απότομα προς θετικότερες τιμές.

7.3.5 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ιόντων στο διάλυμα

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης C μπορεί να γίνει χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των *πρότυπων προσθηκών*. Κατά τη μέθοδο αυτή, μετά τον ποτενσιομετρικό προσδιορισμό του χρόνου αναδιάλυσης τ για το άγνωστο δείγμα συγκέντρωσης C και όγκου V , γίνονται προσθήκες πολύ μικρών όγκων V_s διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης C_s και επαναλαμβάνεται κάθε φορά η διαδικασία. Έτσι, πριν την προσθήκη, ο χρόνος αναδιάλυσης θα είναι ανάλογος της συγκέντρωσης C , βλ. Εξ. (7.11),

$$\tau = aC \quad (7.14)$$

Μετά την προσθήκη, ο νέος χρόνος αναδιάλυσης είναι,

$$\tau = a \left(\frac{VC + V_s C_s}{V + V_s} \right) \approx a \frac{C_s}{V} V_s + aC \quad (7.15)$$

όπου έχουμε θεωρήσει ότι $V_s \ll V$. Παρατηρούμε ότι αυτή η σχέση εμφανίζει μία γραμμική εξάρτηση του χρόνου αναδιάλυσης τ με τον όγκο V_s των προσθηκών του γνωστού διαλύματος.

Αν καταστρωθεί, λοιπόν, το διάγραμμα των χρόνων αναδιάλυσης τ ως προς τον όγκο V_s , και προσδιορισθεί η σχέση με γραμμική παλινδρόμηση, τότε η άγνωστη συγκέντρωση C μπορεί να υπολογισθεί από την αποτέμνουσα στον άξονα x , δηλαδή, στην τιμή $V_s(\tau = 0)$,

$$C = -\frac{C_s}{V} V_s(\tau = 0) \quad (7.16)$$

7.4 Πειραματικό μέρος

Ηλεκτρόδιο γραφίτη σχήματος κυκλικού δίσκου καθαρίζεται προσεκτικά λειαινώντας προσεκτικά σε μία σειρά από λειαντικά χαρτιά και ξεπλένεται με απιονισμένο νερό. Διάλυμα $\text{Hg}(\text{NO})_3$ συγκέντρωσης 1000 ppm σε 5% HNO_3 αραιώνεται 100 φορές και 25 mL το αραιωμένου διαλύματος τοποθετούνται σε δοχείο ζέσεως των 100 mL. Στο διάλυμα τοποθετούνται επίσης το ηλεκτρόδιο γραφίτη, ηλεκτρόδιο αναφοράς $\text{Ag}|\text{AgCl}$ (KCl sat.), αντίθετο ηλεκτρόδιο και μαγνήτης ανάδευσης ώστε να δημιουργηθεί το ηλεκτρολυτικό κελί του Σχ. 7.3. Προσέχουμε ώστε ο μαγνήτης να βρίσκεται κάτω από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας.

Τα τρία ηλεκτρόδια συνδέονται με ποτενσιοστάτη, το διάλυμα αναδεύεται με μαγνητικό αναδευτήρα και στο ηλεκτρόδιο εργασίας εφαρμόζεται δυναμικό -0.8 V ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς, για 15 min, και καταγράφεται η τιμή του ρεύματος I . Μετά το πέρας των 15 min, παύει η επιβολή του δυναμικού και η ανάδευση, το ηλεκτρόδιο εργασίας απομακρύνεται από το διάλυμα και τοποθετείται σε δοχείο ζέσεως που περιέχει απιονισμένο νερό. Το ηλεκτρόδιο αυτό είναι τώρα ένα ηλεκτρόδιο λεπτού στρώματος υδραργύρου, βλ. Σχ. 7.1.

Σε δοχείο ζέσεως των 50 mL τοποθετείται διάλυμα άγνωστης συγκέντρωσης ιόντων χαλκού Cu^{2+} και όγκου $V = 25 \text{ mL}$. Το ηλεκτρόδιο λεπτού στρώματος υδραργύρου, αναφοράς, αντίθετο και ο μαγνήτης ξεπλένονται με απιονισμένο νερό και τοποθετούνται στο άγνωστο διάλυμα. Επίσης, το διάλυμα οξινίζεται με 1 mL υδροχλωρικού οξέος 2 M.

Τα τρία ηλεκτρόδια συνδέονται με ποτενσιοστάτη, το διάλυμα αναδεύεται με μαγνητικό αναδευτήρα και στο ηλεκτρόδιο εργασίας εφαρμόζεται δυναμικό

-0.8 V ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς, για 5 min. Στο διάλυμα δεν είναι ανάγκη να προστεθεί οξειδωτικό καθώς το διαλυμένο οξυγόνο στο διάλυμα δρα ως οξειδωτικό.⁶ Μερικά δευτερόλεπτα πριν το πέρας των 5 min ενεργοποιείται το πρόγραμμα καταγραφής του δυναμικού στον υπολογιστή. Ακριβώς μετά από πέρας των 5 min παύει η επιβολή του δυναμικού και στον υπολογιστή καταγράφεται η καμπύλη αναδιάλυσης, $E(t)$, του αγνώστου δείγματος, βλ. Σχ. 7.6 (μωβ καμπύλη).

Στην ίδια διάταξη γίνεται προσθήκη γνωστού δείγματος ιόντων χαλκού, συγκέντρωσης 15.2 $\mu\text{g/L}$ και όγκου $V_s = 0.2 \text{ mL}$. στο ηλεκτρόδιο εργασίας εφαρμόζεται δυναμικό -0.8 V ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς, για 5 min. Μερικά δευτερόλεπτα πριν το πέρας των 5 min ενεργοποιείται το πρόγραμμα καταγραφής του δυναμικού στον υπολογιστή. Ακριβώς μετά από πέρας των 5 min παύει η επιβολή του δυναμικού και στον υπολογιστή καταγράφεται η καμπύλη αναδιάλυσης, $E(t)$, του δείγματος με την πρώτη προσθήκη, Σχ. 7.6 (πράσινη καμπύλη). Προφανώς, ο χρόνος αναδιάλυσης είναι μεγαλύτερος καθώς έχει αυξηθεί η συγκέντρωση των ιόντων χαλκού. Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται για δύο ακόμα προσθήκες, Σχ. 7.6 (κυανή και κίτρινη καμπύλη). Κατά τη δεύτερη προσθήκη προστίθενται 0.2 mL γνωστού διαλύματος, οπότε ο συνολικός όγκος που έχει προστεθεί είναι $V_s = 0.4 \text{ mL}$. Αντίστοιχα, μετά την τρίτη προσθήκη $V_s = 0.6 \text{ mL}$.

7.5 Επεξεργασία αποτελεσμάτων

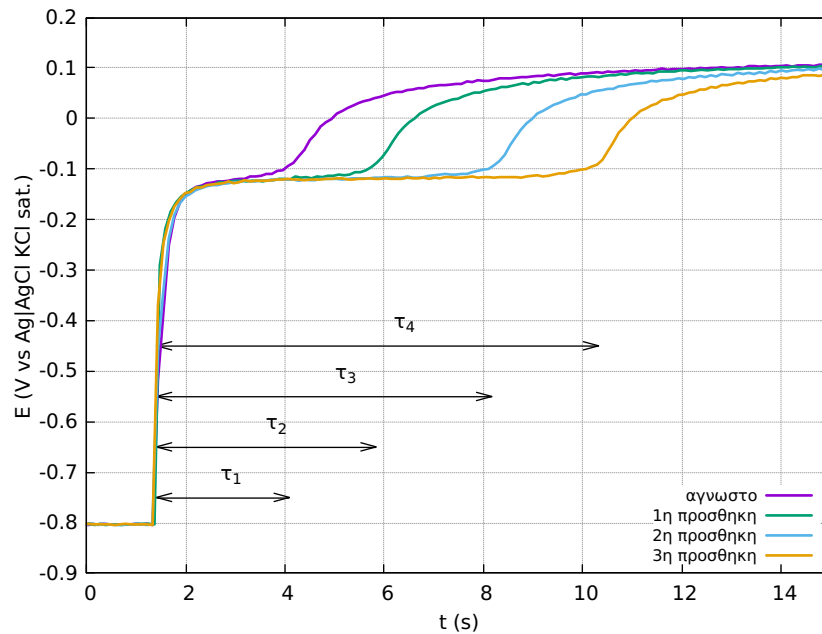
Από την καταγραφή του ρεύματος I του πειράματος δημιουργίας του λεπτού στρώματος υδραργύρου, υπολογίζεται το πάχος του στρώματος χρησιμοποιώντας την Εξ. (8.2).

Από τις καμπύλες αναδιάλυσης, προσδιορίζονται οι χρόνοι αναδιάλυσης τ και καταστρώνεται ο παρακάτω πίνακας,

	τ (s)	V_s (mL)
Άγνωστο		
1η προσθήκη		
2η προσθήκη		
3η προσθήκη		

Από τα στοιχεία του πίνακα, δημιουργείται η γραφική παράσταση του χρόνου αναδιάλυσης τ ως προς τον όγκο των προτύπων που έχουν προστεθεί στο διάλυμα V_s . Η γραμμική εξάρτηση προσδιορίζεται με γραμμική παλινδρόμηση

⁶Η συγκέντρωση κορεσμού διαλυμένου οξυγόνου στο νερό είναι $1.26 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.



Σχήμα 7.6: Πειραματικές καμπύλες αναδιάλυσης μετάλλου για άγνωστο δείγμα (μωβ καμπύλη), μετά την 1η (πράσινη καμπύλη), 2η (κυανή καμπύλη) και 3η (κίτρινη καμπύλη) προσθήκη. Τη χρονική στιγμή $t = 1.4$ s το κύκλωμα ανοίγει και το μέταλλο στο αμάλγαμα ανάγεται από το οξειδωτικό στο διάλυμα.

$\tau = aV_s + b$. Η αποτέμνουσα στον άξονα x προσδιορίζεται από τους συντελεστές της ευθείας, δηλαδή $V_s(\tau = 0) = -b/a$. Η άγνωστη συγκέντρωση υπολογίζεται από την Εξ. (7.16).

Ένα παράδειγμα παρουσιάζεται στο Σχ. 7.7. Τα κόκκινα σημεία αφορούν τις πειραματικές μετρήσεις χρόνου αναδιάλυσης ενώ η πράσινη ευθεία την γραμμική προσέγγιση. Στο παράδειγμα αυτό η ευθεία είναι η εξής,

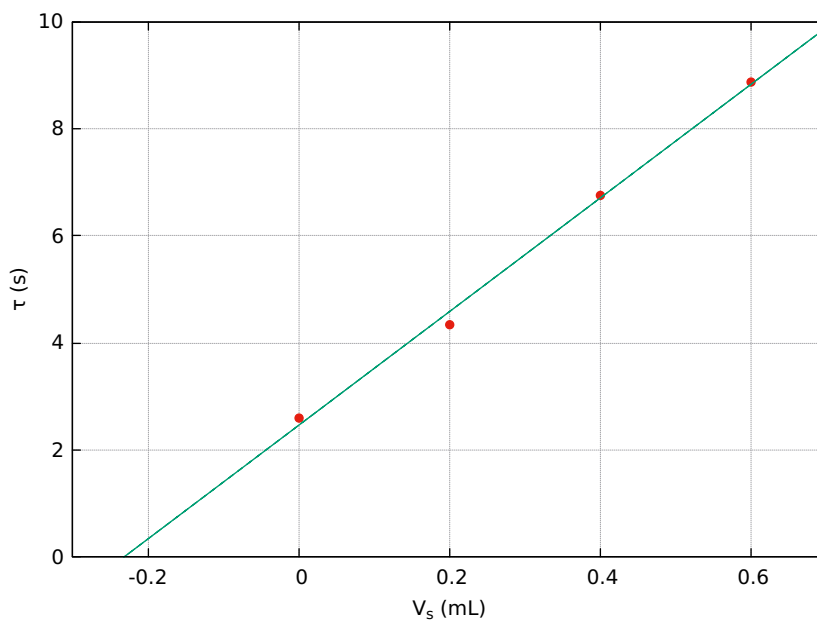
$$\tau = 10.605 \times V_s + 2.461$$

Η αποτέμνουσα στον άξονα x είναι,

$$V_s(\tau = 0) = -\frac{2.461}{10.605} = -0.232$$

Τέλος, η άγνωστη συγκέντρωση υπολογίζεται από την Εξ. (7.16),

$$C = -\frac{15.2}{25} \times (-0.232) = 0.141 \text{ mg/L}$$



Σχήμα 7.7: Προσδιορισμός της άγνωστης συγκέντρωσης με τη μέθοδο των πρότυπων προσθηκών.

Βιβλιογραφία

1. D. Jagner and A. Graneli. Potensiometric stripping analysis. *Analytica Chimica Acta*, 83: 19-26, 1976.
2. D. Jagner and K. Aren. Derivative potentiometric stripping analysis with a thin film of mercury on a glassy carbon electrode. *Analytica Chimica Acta*, 100: 357-388, 1978.
3. A. Hussam and J.F. Coetzee. Potensiometric stripping analysis: Theory, experimental verification, and generation of stripping polarograms. *Analytical Chemistry*, 57: 581-585, 1985.

Κεφάλαιο 8

Αναδιαλυτική βολταμμετρία

Αντώνης Καραντώνης (Αναπλ. Καθηγητής), Ελένη Ντάφλου (ΕΔΙΠ)

8.1 Σκοπός της άσκησης

Σκοπός της άσκησης είναι ο ποσοτικός προσδιορισμός μεταλλικών ιόντων με τη χρήση της τεχνικής της *αναδιαλυτικής βολταμμετρίας* (stripping voltammetry).

8.2 Θεωρητικό μέρος

Οι αναδιαλυτικές τεχνικές ανάλυσης είναι πολύ ευαίσθητες ηλεκτροχημικές τεχνικές για τον προσδιορισμό μεταλλικών και μη μεταλλικών στοιχείων σε ίχνη. Η μεγάλη ευαισθησία των μεθόδων αυτών οφείλεται στον συνδυασμό ενός αποτελεσματικού σταδίου *προσυγκέντρωσης* των προς ανάλυση στοιχείων με προχωρημένες τεχνικές μέτρησης που έχουν ως αποτέλεσμα ένα ιδανικό λόγο σήματος:θορύβου (signal-to-noise ratio). Επειδή το προς ανάλυση στοιχείο *προσυγκεντρώνεται στο ηλεκτρόδιο* και έτσι η συγκέντρωση του στο ηλεκτρόδιο αυξάνει 100-1000 φορές, το όριο προσδιορισμού μειώνεται κατά δύο με τρεις τάξεις μεγέθους σε σχέση με τις ογκομετρικές τεχνικές ανάλυσης. Συνεπώς, τέσσερα ως έξι στοιχεία μπορούν να προσδιοριστούν ταυτόχρονα σε συγκεντρώσεις ως και 10^{-10} Μ και μάλιστα με χρήση σχετικά φθηνού εξοπλισμού. Φυσικά, η ικανότητα προσδιορισμού τόσο χαμηλών συγκεντρώσεων εξαρτάται και από το βαθμό επιμόλυνσης του διαλύματος.

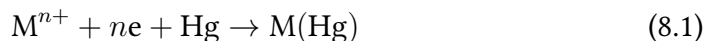
Οι αναδιαλυτικές τεχνικές είναι ουσιαστικά τεχνικές δύο σταδίων. Το πρώτο στάδιο (*στάδιο προσυγκέντρωσης*) είναι το στάδιο όπου μία μικρή ποσότητα του προς ανάλυση στοιχείου ηλεκτροαποτίθεται σε ηλεκτρόδιο υδραργύρου σχηματίζοντας αμάλγαμα. Το δεύτερο στάδιο (*στάδιο αναδιάλυσης*) είναι το στάδιο της ηλεκτροδιάλυσης του προς ανάλυση στοιχείου που έχει αποτεθεί στο

ηλεκτρόδιο. Συχνά μεταξύ των δύο αυτών βασικών σταδίων μεσολαβεί και ένα στάδιο ανάπαυσης κατά το οποίο επιτρέπεται στο διάλυμα να ηρεμήσει και στο αμάλγαμα που σχηματίζεται στο ηλεκτρόδιο να ομογενοποιηθεί.

8.2.1 Ανοδική αναδιαλυτική βολταμετρία

Αρχή της μεθόδου ASV

Η ανοδική αναδιαλυτική βολταμετρία (anodic stripping voltammetry, ASV) είναι η πιο συνήθης αναδιαλυτική τεχνική. Στην περίπτωση αυτή, τα ιόντα των μετάλλων που βρίσκονται στο διάλυμα προσυγκεντρώνονται σε ένα ηλεκτρόδιο μικρού όγκου - συνήθως ενός ηλεκτροδίου κρεμάμενης σταγόνας υδραργύρου - (hunging mercury drop electrode, HMDE).¹ Η προσυγκέντρωση γίνεται με καθοδική απόθεση των ιόντων υπό σταθερό δυναμικό E και για ορισμένο χρονικό διάστημα. Το δυναμικό που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο HMDE θα πρέπει να είναι αρκετά καθοδικό, συνήθως 300 έως 500 mV καθοδικότερο (αρνητικότερο) από το πρότυπο δυναμικό E^0 το μεταλλικού ιόντος που είναι πιο δύσκολο να αναχθεί. Τα μεταλλικά ιόντα καταφθάνουν στο ηλεκτρόδιο HMDE λόγω διάχυσης και συναγωγής όπου και ανάγονται και στη συνέχεια σχηματίζουν αμάλγαμα με τον υδράργυρο,



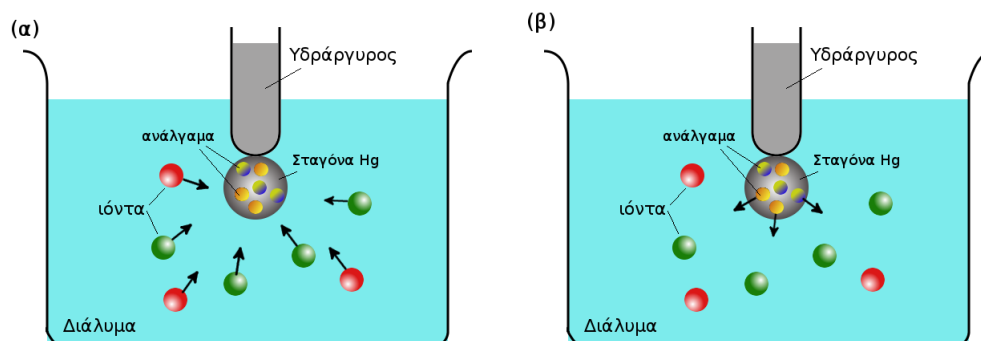
όπου ο συμβολισμός $M(Hg)$ παριστά το αμάλγαμα του μετάλλου. Η κίνηση των ιόντων μέσω συναγωγής επιτυγχάνεται με ανάδευση του διαλύματος. Η διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης εξαρτάται από τα επίπεδα συγκέντρωσης στο διάλυμα και κυμαίνεται από 0.5 λεπτά για επίπεδα 10^{-7} M έως 20 λεπτά για επίπεδα 10^{-10} M. Υπό αυτές τις συνθήκες, η συγκέντρωση του μετάλλου στον υδράργυρο C_{Hg} θα δίνεται από το νόμο του Faraday,²

$$C_{Hg} = \frac{I_1 t_d}{n F V_{Hg}} \quad (8.2)$$

όπου I_1 το (οριακό) ρεύμα της ηλεκτροαπόθεσης, t_d ο χρόνος της ηλεκτροαπόθεσης (προσυγκέντρωσης), V_{Hg} ο όγκος της σταγόνας υδραργύρου, n ο αριθμός των ηλεκτρονίων της αναγωγής και F η σταθερά Faraday. Η συνολική ποσότητα του μετάλλου που ηλεκτροαποτίθεται αποτελεί ένα μικρό ποσοστό του

¹Το ηλεκτρόδιο HMDE αποτελείται από έναν τριχοειδή σωλήνα που έχει πληρωθεί με υδράργυρο. Ο τριχοειδής είναι εμβαπτισμένος στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα και στην άκρη του επιτρέπεται ο σχηματισμός μίας σχεδόν σφαιρικής σταγόνας υδραργύρου.

²Η πιο γνωστή μορφή του νόμου το Faraday είναι $m = \frac{I t A_r}{n F}$ όπου m η μάζα του στοιχείου αντιδρά και A_r το ατομικό του βάρος.



Σχήμα 8.1: Τα στάδια της αναδιαλυτικής βολταμετρίας. (α) Αναγωγή των ιόντων (πράσινες και κόκκινες σφαίρες) και ηλεκτροαπόθεση (προσυγκέντρωση) τους στην σταγόνα ηλεκτροδίου υδραργύρου και (β) Οξείδωση των στοιχείων του αμαλγάματος και επαναδιάλυση των ιόντων στο διάλυμα (αναδιάλυση).

μετάλλου που βρίσκεται στο διάλυμα σε μορφή ιόντων και εξαρτάται από το χρόνο t_d . Όπως φαίνεται από την Εξ. (8.2), για σταθερό όγκο σταγόνας υδραργύρου και σταθερό χρόνο απόθεσης, η συγκέντρωση του μετάλλου στη σταγόνα υδραργύρου καθορίζεται από την τιμή του οριακού ρεύματος i_d . Αν θεωρηθεί ότι λόγω της ανάδευσης στην γειτονιά του ηλεκτροδίου υπάρχει μία σταθερή στοιβάδα πάχους δ_0 όπου η κίνηση των ιόντων οφείλεται μόνο στη διάχυση και ότι η κατανομή της συγκέντρωσης εντός της στοιβάδας αυτής είναι γραμμική,³ τότε το οριακό ρεύμα δίνεται από τη σχέση,

$$I_l = \frac{nF D A C^*}{\delta_0} \quad (8.3)$$

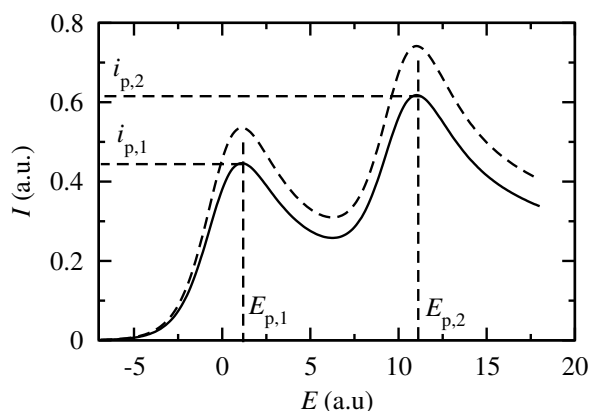
όπου D ο συντελεστής διάχυσης των μεταλλικών ιόντων, A το εμβαδόν της επιφάνειας του ηλεκτροδίου και C^* η συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα. Συνεπώς η ποσότητα που προσυγκεντρώνεται στο ηλεκτρόδιο HMDE είναι ευθέως ανάλογη της ποσότητας που υπάρχει στο διάλυμα.

Μετά το πέρας του χρόνου t_d η ανάδευση διακόπτεται για ένα χρονικό διάστημα 10 - 30 s ενώ το δυναμικό E συνεχίζει να εφαρμόζεται για να αποφευχθεί τυχόν επανοξείδωση του μετάλλου που έχει αποτεθεί από ίχνη οξυγόνου που υπάρχουν στο διάλυμα. Το στάδιο ανάπαυσης επιτρέπει στο διάλυμα να ηρεμήσει και στο αμάλγαμα που σχηματίζεται στο ηλεκτρόδιο να ομογενοποιηθεί.

Στη συνέχεια το δυναμικό σαρώνεται ανοδικά (προς θετικές τιμές) είτε γραμμικά είναι με τη μορφή βαθμωτών παλμών (square wave).⁴ Κατά τη διάρκεια της

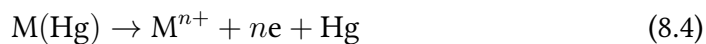
³Η στοιβάδα αυτή ονομάζεται *στοιβάδα Nernst*

⁴Η σάρωση του δυναμικού με τη μορφή βαθμωτών παλμών έχει το πλεονέκτημα ότι εξαλείφεται η επίδραση των ρευμάτων φόρτισης της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας.



Σχήμα 8.2: Εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό κατά την ανοδική οξείδωση δύο χημικών ειδών στο αμάλγαμα (σε αυθαίρετες μονάδες) για διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλυμάτων.

ανοδικής σάρωσης, τα ανηγμένα ιόντα που βρίσκονται σε μορφή αμαλγάματος οξειδώνονται και μεταπηδούν στο διάλυμα με τη μορφή ιόντων, δηλαδή *αναδιαλύονται*. Η αλληλουχία με την οποία οξειδώνονται τα στοιχεία αντιστοιχεί στην αλληλουχία των πρότυπων δυναμικών του κάθε μετάλλου και γίνεται σύμφωνα με την αντίδραση,



Η διαδικασία αυτών των σταδίων μπορεί να επαναληφθεί με καλή επαναληψιμότητα εφόσον μεσολαβήσει ένα στάδιο ηλεκτροχημικού καθαρισμού του ηλεκτροδίου HDME διατηρώντας το δυναμικό σε ανοδικές τιμές (π.χ. 100 mV) για 30 έως 60 s.

Η οξείδωση του κάθε στοιχείου κατά την ανοδική σάρωση του δυναμικού αντιστοιχεί με την εμφάνιση μίας κορυφής στην καμπύλη $I - E$ που προκύπτει κατά την ανοδική σάρωση, όπως φαίνεται στο Σχ. 8.2. Η τιμή δυναμικού $E_{p,i}$ στην οποία παρατηρείται η κορυφή του ρεύματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ποιοτικό προσδιορισμό του ιόντος.

Από την άλλη μεριά, η ένταση της κορυφής του ρεύματος I_p εξαρτάται από διάφορους παράγοντες αλλά και από τη συγκέντρωση του στοιχείου στο ηλεκτρόδιο HDME, C_{Hg} ,

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2} C_{Hg} \quad (8.5)$$

όπου A το εμβαδόν της επιφάνειας του ηλεκτροδίου HDME, D ο συντελεστής διάχυσης των μεταλλικών ιόντων που προσδιορίζονται και ν η ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού.⁵

⁵ Αναλυτικότερη παρουσίαση της εξάρτησης του ρεύματος ως προς το δυναμικό γίνεται στις σημειώσεις της άσκησης “Κυκλική βολταμετρία”.

Από τις Εξ. (8.2), (8.3) και (8.5) προκύπτει ότι η ένταση της κορυφής του ρεύματος I_p είναι μία συνάρτηση της μορφής,

$$I_p = kC^* \quad (8.6)$$

συνεπώς το μέγεθος I_p μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης C^* . Στο σχηματικό παράδειγμα του Σχ. 8.2 με διακεκομμένη καμπύλη παριστάνεται η εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό για διάλυμα υψηλότερης συγκέντρωσης σε σχέση με αυτό που παριστάνεται με τη συνεχή καμπύλη.

Η μέθοδος προτύπων προσθηκών στην ASV

Η Εξ. (8.6) φανερώνει ότι η ένταση της κορυφής του ρεύματος I_p κατά την οξείδωση του ιόντος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του στο διάλυμα, C^* . Η παράμετρος k , όμως, εξαρτάται από το συντελεστή διάχυσης των ιόντων, τον αριθμό των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται, το μέγεθος της σταγόνας υδραργύρου, το χρόνο απόθεσης (προσυγκέντρωσης), την ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού και το πάχος της στοιβάδας Nernst (που καθορίζεται από την ανάδευση). Επειδή η παράμετρος k δεν μπορεί να προσδιορισθεί εύκολα πειραματικά, ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης C^* μπορεί να γίνει με βαθμονόμηση με τη μέθοδο των *προτύπων προσθηκών*.

Έστω ένα διάλυμα όγκου V_X άγνωστης συγκέντρωσης C_X ενός συστατικού. Έστω επίσης ότι η απόκριση I του συστήματος αυτού είναι ανάλογη της συγκέντρωσης. Συνεπώς,

$$I_X = kC_X \quad (8.7)$$

όπου ο συντελεστής k είναι άγνωστος αλλά ανεξάρτητος της συγκέντρωσης.

Έστω ότι στο διάλυμα προστίθεται όγκος V_S πρότυπου διαλύματος του συστατικού συγκέντρωσης C_S . Η συγκέντρωση του νέου διαλύματος C_1 θα δίνεται από την σχέση,

$$C_1 V_1 = C_X V_X + C_S V_S \quad (8.8)$$

όπου V_1 ο νέος όγκος του διαλύματος,

$$V_1 = V_X + V_S \quad (8.9)$$

Συνεπώς, η νέα συγκέντρωση είναι,

$$C_1 = \frac{V_X}{V_X + V_S} C_X + \frac{V_S}{V_X + V_S} C_S \quad (8.10)$$

Η απόκριση του συστήματος θα είναι τώρα,

$$I_1 = kC_1 = k \frac{V_X}{V_X + V_S} C_X + k \frac{V_S}{V_X + V_S} C_S \quad (8.11)$$

Στο νέο διάλυμα προστίθεται ξανά όγκος V_S πρότυπου διαλύματος του συστατικού συγκέντρωσης C_S . Η συγκέντρωση του νέου διαλύματος C_2 θα δίνεται από την σχέση,

$$C_2 = \frac{V_X}{V_X + 2V_S} C_X + \frac{V_S}{V_X + 2V_S} 2C_S \quad (8.12)$$

Προφανώς, η απόκριση θα είναι τώρα,

$$I_2 = kC_2 = k \frac{V_X}{V_X + 2V_S} C_X + k \frac{V_S}{V_X + 2V_S} 2C_S \quad (8.13)$$

Μετά από n προσθήκες, η συγκέντρωση του διαλύματος θα είναι,

$$C_n = \frac{V_X}{V_X + nV_S} C_X + \frac{V_S}{V_X + nV_S} nC_S \quad (8.14)$$

και η απόκριση θα είναι,

$$I_n = kC_n = k \frac{V_X}{V_X + nV_S} C_X + k \frac{V_S}{V_X + nV_S} nC_S \quad (8.15)$$

Από τις Εξ. (8.7) και (8.15) μπορεί να απαλειφθεί η άγνωστη παράμετρος k ,

$$\frac{I_n}{I_X} = \frac{V_X}{V_X + nV_S} + \frac{nV_S}{V_X + nV_S} \frac{C_S}{C_X} \quad (8.16)$$

ή αλλιώς,

$$I_n \frac{V_X + nV_S}{V_X} = I_X + \frac{I_X}{C_X} C_S \frac{nV_S}{V_X} \quad (8.17)$$

Θέτοντας,

$$\bar{I}_n = I_n \frac{V_X + nV_S}{V_X} \quad (8.18)$$

$$\bar{C}_S = C_S \frac{nV_S}{V_X} \quad (8.19)$$

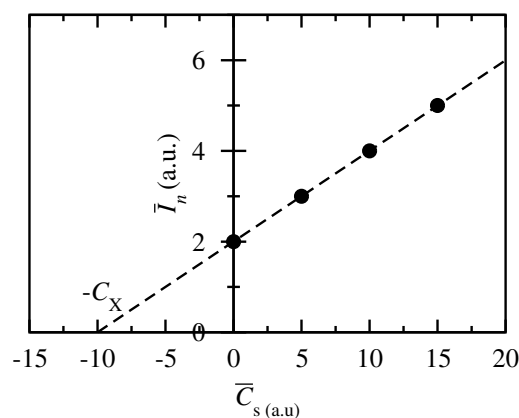
η Εξ. (8.17) γράφεται,

$$\bar{I}_n = I_X + \frac{I_X}{C_X} \bar{C}_S \quad (8.20)$$

Παρατηρούμε ότι η Εξ. (8.20) είναι μία γραμμική σχέση μεταξύ των $\bar{I}_n$ και $\bar{C}_S$. Συνεπώς, η γραφική παράσταση θα είναι μία ευθεία γραμμή με κλίση I_X/C_X και τεταγμένη επί την αρχή (δηλ. για $\bar{I}_n = 0$) ίση με,

$$C_X = -\bar{C}_S \quad (8.21)$$

Άρα με τη μέθοδο των προτύπων προσθηκών μπορεί να προσδιορισθεί η άγνωστη συγκέντρωση C_X από την τεταγμένη επί της αρχής του διαγράμματος της τροποποιημένης απόκρισης $\bar{I}_n$ ως προς την τροποποιημένη συγκέντρωση $\bar{C}_S$.



Σχήμα 8.3: Γραφικός προσδιορισμός της άγνωστης συγκέντρωσης C_x με τη μέθοδο των προτύπων προσθηκών.

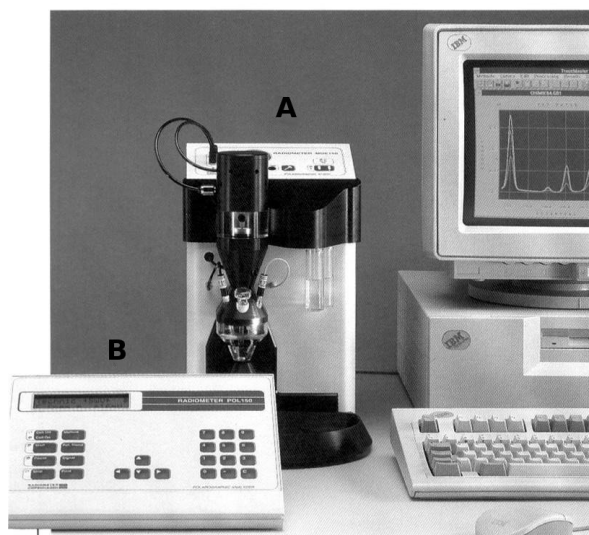
8.3 Πειραματικό μέρος

8.3.1 Αναδιαλυτική βολταμετρία - Περιγραφή της διάταξης

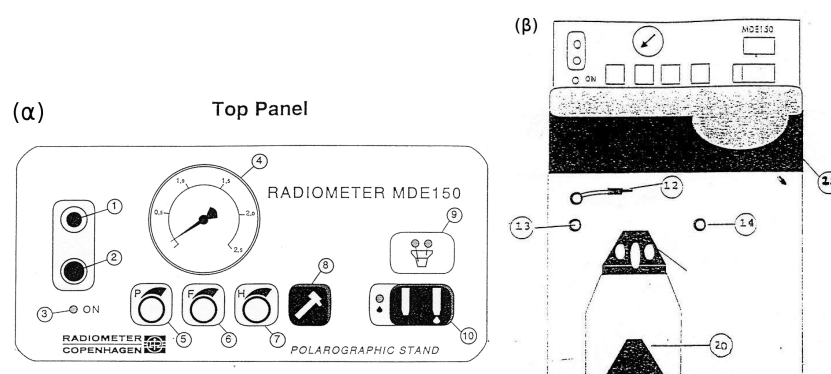
Για την εκτέλεση των μετρήσεων με τη μέθοδο ASV χρησιμοποιείται η διάταξη του Σχ. 8.4 Trace Lab 50 της Radiometer, η οποία αποτελείται από τη μονάδα ηλεκτρόλυσης [A] (MDE 150 Polarographic Stand) και τον αναλυτή [B] (POL 150 Polarographic Analyzer).

Η μονάδα ηλεκτρόλυσης [A] αποτελείται από τα εξής μέρη, Σχ. 8.5 και 8.6:

1. Βύσμα σύνδεσης σωλήνα εισαγωγής αδρανούς αερίου (αζώτου) στη κεφαλή του συστήματος της σταγόνας υδραργύρου.
2. Υποδοχή σύνδεσης του βύσματος παροχής ρεύματος στη κεφαλή του συστήματος της σταγόνας υδραργύρου.
3. Λάμπα ένδειξης παροχής ρεύματος.
4. Μανόμετρο ένδειξης πίεσης του αδρανούς αερίου (σε bar και psi) που παρέχεται στο δοχείο υδραργύρου.
5. Ρυθμιστής πίεσης παροχής αδρανούς αερίου στο δοχείο υδραργύρου.
6. Ρυθμιστής ροής αδρανούς αερίου στο υπόλοιπο σύστημα.



Σχήμα 8.4: Διάταξη αναδιαλυτικής βολταμμετρίας Trace Lab 50. Α. μονάδα ηλεκτρόλυσης (MDE 150 Polarographic Stand) και Β. αναλυτής (POL 150 Polarographic Analyzer).

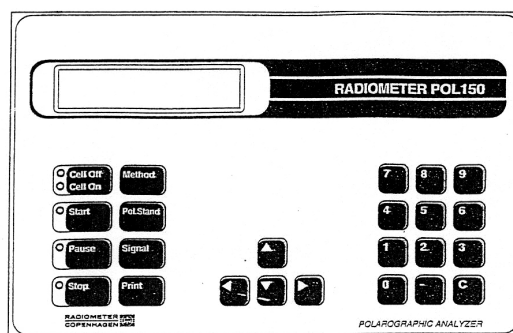


Σχήμα 8.5: (α) Ενδείξεις μονάδας ηλεκτρόλυσης 1-10 και (β) ενδείξεις μονάδας ηλεκτρόλυσης 11-14.

7. Ποτενσιόμετρο που χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση της ρήψης σταγόνων υδραργύρου χειροκίνητα.
8. Κουμπί χειροκίνητου σχηματισμού και ρίψης της σταγόνας υδραργύρου . Λειτουργεί και χρησιμοποιείται όταν η λάμπα (10) είναι σβηστή (αυτόματο σύστημα εκτός λειτουργίας).
9. Αριστερό ενδεικτικό λαμπάκι: ανάβει ως ένδειξη ενεργοποίησης της απαέρωσης του κυκλώματος (η απαέρωση του κελιού βρίσκεται σε εξέλιξη). Δεξί ενδεικτικό λαμπάκι: ανάβει ως ένδειξη ενεργοποίησης του κυκλώματος κάλυψης του κελιού με άζωτο(το κελί μέτρησης είναι πλέον υπό ατμόσφαιρα αζώτου).
10. Κουμπί επιλογής τρόπου λειτουργίας του ηλεκτροδίου υδραργύρου. Μία βελόνα στη θέση DOWN κλείνει και στην UP ανοίγει τον τριχοειδή σωλήνα. Στη θέση UP ανάβει και το ενδεικτικό λαμπάκι.
11. Δύο παγίδες αερίου
12. Υποδοχή σύνδεσης βύσματος του ηλεκτροδίου εργασίας (ηλεκτρόδιο αιωρούμενης σταγόνας υδραργύρου).
13. Υποδοχή σύνδεσης βύσματος του ηλεκτροδίου αναφοράς.
14. Υποδοχή σύνδεσης βύσματος του βοηθητικού ηλεκτροδίου.
15. Υποδοχή της κεφαλής του ηλεκτροδίου υδραργύρου. Περιλαμβάνει 4 οπές για επιλογή της θέσης του ηλεκτροδίου καθώς και το σύστημα παροχής ρεύματος στο ηλεκτρόδιο.
16. Χώρος εισαγωγής του αδρανούς αερίου προς διοχέτευση στο δοχείο υδραργύρου.
17. Δοχείο υδραργύρου(μέγιστη χωρητικότητα 6 ml) με άνοιγμα εισαγωγής του υδραργύρου(χρησιμοποιείται ειδική σύριγγα).Το μέγιστο ύψος του υδραργύρου στο δοχείο δεν πρέπει να ξεπερνά τη θέση του ανοίγματος εισαγωγής.
18. Κεφαλή του ηλεκτροδίου υδραργύρου.
19. Κάλυμμα του δοχείου του κελιού με θέσεις υποδοχής των ηλεκτροδίων.
 - Ηλεκτρόδιο αναφοράς (συνδέεται με τη θέση 13) Ag/AgCl
 - Βοηθητικό ηλεκτρόδιο (συνδέεται με τη θέση 14) Pt



Σχήμα 8.6: (α) Ενδείξεις μονάδας ηλεκτρόλυσης 15-21.



Σχήμα 8.7: Αναλυτής (POL 150 Polarographic Analyzer).

- Άνοιγμα για τη προσθήκη δείγματος. Παραμένει κλειστό κατά τη διάρκεια λειτουργίας του συστήματος.

20. Στήριγμα του κελιού.

21. Κελί

Η μονάδα του αναλυτή [B] αποτελείται από τα εξής μέρη, Σχ. 8.7:

1. Cell on: Σύνδεση του ηλεκτροδίου εργασίας με τον αναλυτή. Στη θέση Cell on εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο η επιλεγμένη διέγερση ($E = f(t)$), ανάλογα με τη μέθοδο σάρωσης του δυναμικού (ενδεικτικό λαμπάκι κόκκινο αναμμένο).

2. Cell off: Αποσύνδεση του ηλεκτροδίου εργασίας από τον αναλυτή.
3. Start: Ξεκινά η σάρωση
4. Stop: Διακόπτεται η σάρωση, το ηλεκτρόδιο εργασίας αποσυνδέεται αυτόματα και ανάβει το πράσινο λαμπάκι ένδειξης λειτουργίας στο κουμπί Cell off.
5. Pause: Πατώντας το κουμπί κρατάμε τη σάρωση ή γενικά τη διεργασία σε εξέλιξη. Το δυναμικό που εφαρμόστηκε διατηρείται στην τιμή που είχε πριν πατηθεί το Pause (ενδεικτικό πορτοκαλί λαμπάκι αναμμένο). Ξαναπατώντας το Pause η σάρωση ή η διεργασία συνεχίζεται από το σημείο που τη σταματήσαμε.
6. Βέλη-νούμερα: χρησιμοποιούνται για την επιλογή των παραμέτρων και των τιμών τους.

8.3.2 Αναδιαλυτική βολταμμετρία - Ορισμός παραμέτρων

Οι παράμετροι χωρίζονται σε 3 κατηγορίες. Αυτές είναι:

1η κατηγορία παραμέτρων: Αυτές που περιγράφουν τη μέθοδο λειτουργίας του αναλυτή και επιλέγονται με το κουμπί Method.

1. Ο τύπος της διάταξης που συνδέεται με τον αναλυτή
2. Το είδος της μεθόδου (π.χ. ASV/CSV - Anodic Stripping Voltammetry/Cathodic Stripping Voltammetry).
3. Το είδος του ηλεκτροδίου εργασίας
4. Η επιλογή της γλώσσας

2η κατηγορία παραμέτρων: Αυτές που ορίζουν τη λειτουργία του κελιού και επιλέγονται με το κουμπί Pol. Stand.

1. Ο χρόνος διοχέτευσης του αδρανούς αερίου στο κελί
2. Ο χρόνος της διάρκειας ηλεκτροαπόθεσης
3. Ο χρόνος ανάπαυσης
4. Ο αριθμός των σταγόνων που θέλουμε να πέσουν πριν την μέτρηση
5. Ο χρόνος μέχρι πλήρους σχηματισμού της σταγόνας
6. Ο ρυθμός ανάδευσης

7. Η ταχύτητα ανάδευσης

3η κατηγορία παραμέτρων: Αυτές που ορίζουν τη τεχνική και τις τιμές του δυναμικού και επιλέγονται με το κουμπί Signal.

1. Η πολαρογραφική ή Βολταμετρική τεχνική που θα χρησιμοποιηθεί (Staircase ή Normal pulse Polarography, Differential pulse ή Square Wave Voltammetry).
2. Η αρχική, ενδιάμεση και τελική τιμή του δυναμικού σε mV.
3. Το ελάχιστο και μέγιστο όριο της τιμής του ρεύματος.
4. Η διάρκεια του βήματος.
5. Το εύρος του βήματος (η διαφορά του τελικού από το αρχικό δυναμικό)
6. Ο αριθμός των κύκλων ανά σάρωση για την περίπτωση της κυκλικής βολταμετρίας.

Ο Αναλυτής μπορεί επίσης να προγραμματιστεί χρησιμοποιώντας το λογισμικό Trace Master 5 από τον υπολογιστή και έτσι να λειτουργήσουμε τη διάταξη μέσω του υπολογιστή. Το πρόγραμμα αυτό μας δίνει τη δυνατότητα να ελέγχουμε κάθε βήμα της διαδικασίας, όπως επίσης να παρακολουθούμε τη σάρωση στην οθόνη και να αποθηκεύουμε, να επεξεργαζόμαστε και να εκτυπώνουμε τα διαγράμματα. Οι υπολογισμοί μπορούν να γίνουν αυτόματα από το πρόγραμμα.

8.3.3 Αναδιαλυτική βολταμετρία - Διεξαγωγή των μετρήσεων

Χρησιμοποιούμε το πρόγραμμα Trace Master 5 και ορίζουμε τις παραμέτρους λειτουργίας για τη διεξαγωγή των μετρήσεων.

1. Από το μενού Parameters επιλέγουμε τη διαταγή Operating conditions. Επιλέγουμε στο παράθυρο το ASV/CSV (Anodic Stripping Voltammetry / Cathodic Stripping Voltammetry).
2. Ορίζουμε τις παραμέτρους λειτουργίας του κελιού ηλεκτρόλυσης πατώντας στην επιλογή Cell parameters. Στο παράθυρο που ανοίγει επιλέγουμε αρχικά: (α) το είδος του ηλεκτροδίου που θα χρησιμοποιήσουμε: Hanging Mercury Drop Electrode, (β) τον αριθμό των σταγόνων: 4, (γ) το ρυθμό ανάδευσης: 400 rpm, (δ) το χρόνο απαέρωσης : 300 s, (ε) το χρόνο δημιουργίας μιας πλήρους σταγόνας ικανής για τη μέτρηση: 0.1-9.9 s.

3. Ορίζουμε τις παραμέτρους για την ηλεκτροχημική τεχνική αναδιάλυσης που θα χρησιμοποιηθεί και τις τιμές των δυναμικών που θα εφαρμόσουμε. Στο παράθυρο Signal parameters επιλέγουμε: (α) Την τεχνική που θα χρησιμοποιηθεί: (Square Wave Voltammetry), (β) την αρχική τιμή του δυναμικού: -800 mV, (γ) την τελική τιμή του δυναμικού: +50 mV, (δ) το ελάχιστο όριο της τιμής του ρεύματος: 10 nA, (ε) το μέγιστο όριο της τιμής του ρεύματος: 100 μ A, (στ) τη διάρκεια του βήματος: 0.04 s, (ζ) το εύρος του βήματος: 1 mV, το εύρος του παλμού: +50 mV, και (η) τη διάρκεια του παλμού: 20-200 ms (στην τεχνική που χρησιμοποιούμε η διάρκεια του παλμού ισούται με το 1/2 του εύρους του βήματος).
4. Ορίζουμε τον τρόπο επεξεργασίας των διαγραμμάτων. Στο παράθυρο Curve processing επιλέγουμε Typical point search. Για παράδειγμα ένα τυπικό σημείο στα διαγράμματα πολαρογραφικής μεταβολής ρεύματος-δυναμικού είναι ή αυτό του δυναμικού ημίσεως κύματος ή το ύψος του κύματος. Στην άσκηση χρησιμοποιείται το ύψος του δυναμικού όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.
5. Προσθέτουμε 10 ml δείγματος και 1 ml διαλύματος HCl 1 M (φέρων ηλεκτρολύτης) και επιλέγουμε το Run. Ξεκινάει η ανάδευση, απαερώνεται το κελί και αρχίζουν να σχηματίζονται οι σταγόνες υδραργύρου, τρεις αρχικά πέφτουν στον πυθμένα του κελιού. Η 4η σταγόνα είναι αυτή στην οποία θα πραγματοποιηθεί η απόθεση και η οποία παραμένει σταθερή στο άκρο του τριχοειδή σωλήνα. Το ηλεκτρόδιο τίθεται αυτόματα σε θέση λειτουργίας. Εφαρμόζεται το αρχικό δυναμικό και ξεκινάει η ηλεκτροαπόθεση. Στη συνέχεια σταματάει η ανάδευση και εφαρμόζεται το τελικό δυναμικό, ξεκινάει η σάρωση και εμφανίζεται στην οθόνη το διάγραμμα μεταβολής ρεύματος- δυναμικού του δείγματος. Μετά το τέλος της καταγραφής της καμπύλης προσθέτουμε 50 μ l του προτύπου διαλύματος (50 ppm Cu- 10 ppm Pb) και επαναλαμβάνουμε την ηλεκτρόλυση λαμβάνοντας συγκριτική καμπύλη σάρωσης. Στη συνέχεια ακολουθούν 2 προσθήκες των 50 μ l του προτύπου διαλύματος. Μετά από κάθε προσθήκη και με το τέλος της κάθε ηλεκτρόλυσης λαμβάνουμε συγκριτική καμπύλη σάρωσης.

Τέλος, οι υπολογισμοί των συγκεντρώσεων γίνονται όπως περιγράφηκε στην Παρ. 8.2.1.

Βιβλιογραφία

1. A.J. Bard and L.R. Faulkner. *Electrochemical Methods*. Wiley, New York, 1980.

2. T.C. Chaou, D.Y. Li, and Y.L. Wu. Studies on potentiometric stripping analysis. *Talanta*, 29:1083–1087, 1982.
3. M. Honeychurch. Potentiometric stripping analysis. In P. Worsfold, A. Townshend, and C. Poole, editors, *Encyclopedia of Analytical Science*, volume 7, pages 272–277. Elsevier, 2 edition, 2005.
4. A. Hussam and J.F. Coetzee. Potentiometric stripping analysis: theory, experimental verification, and generation of stripping polarograms. *Anal. Chem.*, 57:581–585, 1985.
5. H. Matsuda and Y. Ayabe. Zur Theorie der Randles-Sevcíkschen Kathodenstrahl-Polarographie. *Z. Elektrochem.*, 59(6):494–503, 1955.
6. V. Mirčeski, Š. Komorsky-Lovrić, and M. Lovrić. *Square-wave Voltammetry*. Springer, Berlin, 2007.
7. R.S. Nicholson and I. Shain. Theory of stationary electrode polarography. *Anal. Chem.*, 36(4):706–723, 1964.
8. W.H. Reinmuth. Nernst-controlled currents in hanging-drop polarography. *J. Am. Chem. Soc.*, 79:6358–6360, 1957.
9. W.H. Reinmuth. Theory of stationary electrode polarography. *Anal. Chem.*, 33(12):1793–1793, 1961.
10. W.H. Reinmuth. Theory of diffusion limited charge-transfer processes in electroanalytical techniques. *Anal. Chem.*, 34(11):1446–1454, 1962.
11. J. Wang. *Analytical Electrochemistry*. Wiley, New York, 3 edition, 2006.

Κεφάλαιο 9

Ηλεκτροδιακά δυναμικά - Τάση διάσπασης

Αντώνης Καραντώνης (Αναπλ. Καθηγητής), Αγορίτσα Κωνσταντή (ΕΔΙΠ)

9.1 Σκοπός της άσκησης

Σκοπός της άσκησης είναι η μέτρηση των ηλεκτροδιακών δυναμικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, η μέτρηση του δυναμικού γαλβανικού στοιχείου και η κατανόηση της φυσικής σημασίας του καθώς και ο πειραματικός προσδιορισμός της τάσης διάσπασης κατά την ηλεκτρόλυση υδατικών διαλυμάτων HCl, HBr και HI.

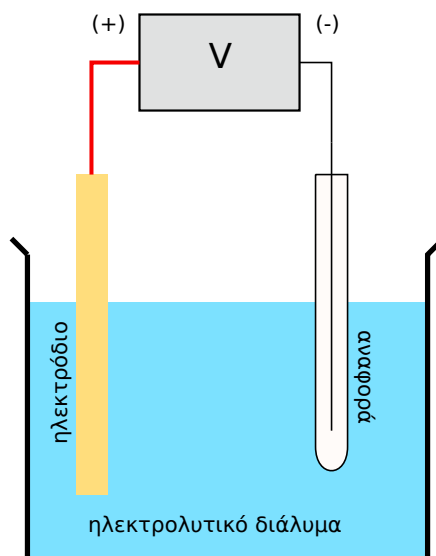
9.2 Ηλεκτροδιακά δυναμικά

Η εμφάνιση ενός ηλεκτρονιακού αγωγού (πχ ενός σύρματος μετάλλου) σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα (δηλαδή ενός διαλύματος που περιέχει ανιόντα και κατιόντα) ονομάζεται *ηλεκτρόδιο*. Ας θεωρήσουμε δύο περιπτώσεις:

- Έστω ότι το μέταλλο είναι αδρανές και εμβαπτίζεται σε ένα διάλυμα όπου προϋπάρχουν η οξειδωμένη (O) και η ανηγμένη (R) μορφή ενός χημικού είδους, με ενεργότητες a_O και a_R , αντίστοιχα. Τότε, προκειμένου να διασφαλισθεί η ισορροπία φάσεων μεταξύ του μετάλλου και του διαλύματος καθώς και η χημική ισορροπία μεταξύ της οξειδωμένης και ανηγμένης μορφής του χημικού είδους,

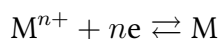


στα όρια της διεπιφάνειας μετάλλου/διαλύματος θα εμφανισθεί αυθόρμητα *διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού*.



Σχήμα 9.1: Συνδεσμολογία για τη μέτρηση του ηλεκτροδιακού δυναμικού.

- Έστω ότι το μέταλλο εμβαπτίζεται σε ένα διάλυμα όπου προϋπάρχουν τα ιόντα του μετάλλου. Στην περίπτωση αυτή το είδος O είναι τα ιόντα του μετάλλου με ενεργότητα $a_{M^{n+}}$ και το R είδος είναι το μέταλλο με ενεργότητα μονάδα. Τότε, προκειμένου να διασφαλισθεί η ισορροπία φάσεων μεταξύ του μετάλλου και του διαλύματος καθώς και η χημική ισορροπία μεταξύ της οξειδωμένης και ανηγμένης μορφής του μετάλλου,

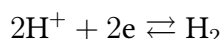


στα όρια της διεπιφάνειας μετάλλου/διαλύματος θα εμφανισθεί αυθόρμητα *διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού*.

Η διαφορά δυναμικού που εμφανίζεται στα όρια της διεπιφάνειας και στις δύο παραπάνω περιπτώσεις εξαρτάται από τη φύση του μετάλλου και των χημικών ειδών που συμμετέχουν στην αντίδραση, τη θερμοκρασία και τις ενεργότητες όλων των χημικών ειδών που συμμετέχουν στην αντίδραση.

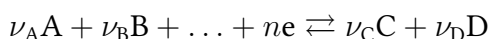
Η διαφορά δυναμικού στη διεπιφάνεια δεν μπορεί να μετρηθεί άμεσα. Είναι εφικτή όμως, η μέτρηση της διαφοράς δυναμικού μεταξύ του μετάλλου και ενός *ηλεκτροδίου αναφοράς*. Αυτή η μετρήσιμη ποσότητα καλείται *ηλεκτροδιακό δυναμικό* ή *δυναμικό ηλεκτροδίου* και συμβολίζεται ως E . Το δυναμικό του ηλεκτροδίου μετράται συνδέοντας πάντα τον θετικό πόλο του βολτομέτρου με το ηλεκτρόδιο και τον αρνητικό πόλο του βολτομέτρου με το ηλεκτρόδιο αναφοράς, βλ. Σχ. 9.1.

Υπάρχουν αρκετά ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια αναφοράς αλλά το ηλεκτρόδιο του υδρογόνου θεωρείται το *πρότυπο* ηλεκτρόδιο αναφοράς. Το ηλεκτρόδιο αυτό αποτελείται από ένα έλασμα λευκοχρύσου (Pt) εμβαπτισμένο σε όξινο διάλυμα με ενεργότητα ιόντων υδρογόνου ίση με τη μονάδα. Στην επιφάνεια του ελάσματος Pt διοχετεύεται αέριο υδρογόνο με πίεση 1 atm. Η αντίδραση που συμβαίνει στο πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου είναι,



και το δυναμικό του θεωρείται (κατά σύμβαση) ίσο με το μηδέν. Συνεπώς, για το δυναμικό του πρότυπου ηλεκτροδίου υδρογόνου ισχύει $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ V}$.

Το ηλεκτροδιακό δυναμικό E εξαρτάται από τη φύση των χημικών ειδών, τη θερμοκρασία και τις ενεργότητες των χημικών ειδών που συμμετέχουν στην αντίδραση. Αν η αντίδραση γραφεί στην παρακάτω γενική μορφή,

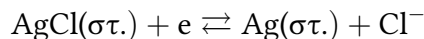


τότε η εξάρτηση του ηλεκτροδιακού δυναμικού από τις ενεργότητες δίνεται από την εξίσωση Nernst,

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{A}}^{\nu_{\text{A}}} a_{\text{B}}^{\nu_{\text{B}}} \dots}{a_{\text{C}}^{\nu_{\text{C}}} a_{\text{D}}^{\nu_{\text{D}}} \dots} \quad (9.1)$$

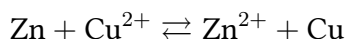
όπου E^0 το *πρότυπο ηλεκτροδιακό δυναμικό* της παραπάνω αντίδρασης. Προφανώς το E^0 μίας αντίδρασης δεν εξαρτάται από τις ενεργότητες. Στην περίπτωση που κάποιο χημικό είδος είναι στερεό, η ενεργότητα του είναι μονάδα ενώ αν είναι αέριο αντί της ενεργότητας χρησιμοποιείται η μερική του πίεση. Τιμές πρότυπων δυναμικών για ορισμένες αντιδράσεις παρουσιάζονται στο Παράρτημα I.

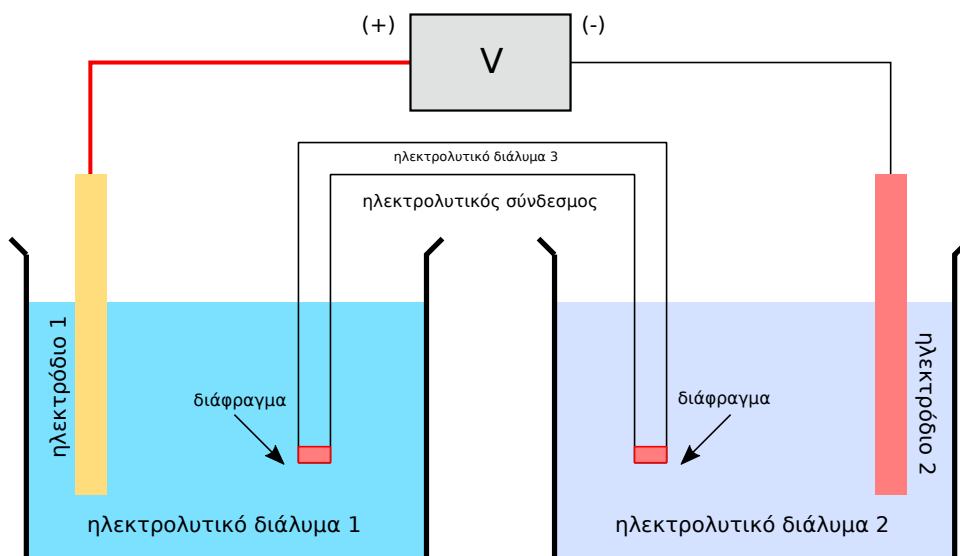
Ένα άλλο ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιείται συχνά ως αναφορά είναι το ηλεκτρόδιο αργύρου/χλωριούχου αργύρου. Το ηλεκτρόδιο αυτό αποτελείται από ένα σύρμα Ag καλυμμένο με το δυσδιάλυτο AgCl. Το σύστημα αυτό είναι εμβαπτισμένο σε διάλυμα KCl. Η αντίδραση που συμβαίνει στο ηλεκτρόδιο Ag/AgCl είναι,



Ορισμένα ηλεκτρόδια αναφοράς καθώς και τα δυναμικά τους ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.1.

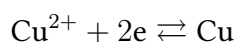
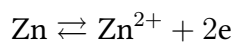
Οι τιμές των ηλεκτροδιακών δυναμικών είναι πολύ χρήσιμες για διάφορους υπολογισμούς, μεταξύ άλλων και της ενέργειας Gibbs διαφόρων αντιδράσεων. Έστω ότι θέλουμε να υπολογίσουμε την ΔG^0 της παρακάτω αντίδρασης,





Σχήμα 9.2: Συνδεσμολογία για τη μέτρηση του δυναμικού γαλβανικού στοιχείου.

Η αντίδραση αυτή μπορεί να γραφεί ως άθροισμα των εξής ημιαντιδράσεων,



όπου η πρώτη περιγράφει την οξείδωση του Zn προς τα ιόντα του και η δεύτερη την αναγωγή των ιόντων Cu^{2+} προς Cu. Από το Παράρτημα I παρατηρούμε ότι για την ημιαντίδραση οξείδωσης $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.7618 \text{ V}$ και για την ημιαντίδραση αναγωγής $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.3419 \text{ V}$. Το δυναμικό της συνολικής αντίδρασης, E_{cell}^0 προκύπτει αφαιρώντας την τιμή της ημιαντίδρασης οξείδωσης από την ημιαντίδραση αναγωγής,

$$E_{\text{cell}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0.3419 - (-0.7618) = 1.1108 \text{ V}$$

Από την τιμή του E_{cell}^0 υπολογίζεται η ΔG^0 σύμφωνα με τη σχέση,

$$\Delta G^0 = -nFE_{\text{cell}}^0 \quad (9.2)$$

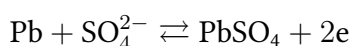
που, στην προκειμένη περίπτωση είναι -214.3 kJ/mol . Εφόσον η μεταβολή της ενέργειας Gibbs είναι αρνητική, η συνολική αντίδραση είναι αυθόρμητη. Έτσι, αν εμβαπτιστεί ένα σύρμα Zn σε ένα διάλυμα που περιέχει ιόντα Cu^{2+} , ο Zn αυθόρμητα θα διαλύεται προς Zn^{2+} ενώ τα ιόντα Cu^{2+} αυθόρμητα θα αναχθούν σε Cu, επί της επιφάνειας του Zn. Συνεπώς, ο ψευδάργυρος θα επιχαλκωθεί αυθόρμητα.

Η πειραματική μέτρηση του δυναμικού της συνολικής αντίδρασης (δυναμικό γαλβανικού στοιχείου) βασίζεται σε διατάξεις σαν και αυτή που παρουσιάζεται στο Σχ. 9.2. Στην διάταξη αυτή κάθε επιμέρους σύστημα (ημιστοιχείο) συνδέεται με το άλλο μέσω ενός ηλεκτρολυτικού συνδέσμου που περιέχει ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα διασφαλίζοντας την ηλεκτρική συνέχεια αλλά αποτρέποντας την ανάμιξη των διαλυμάτων λόγω της ύπαρξης διαφραγμάτων. Κατά τη σύνδεση που παρουσιάζεται στο σχήμα αυτό, το αριστερό σύστημα έχει θεωρηθεί κάθοδος (δηλαδή ότι στο ηλεκτρόδιο συμβαίνουν αναγωγές) ενώ το δεξί έχει θεωρηθεί άνοδος (δηλαδή ότι στο ηλεκτρόδιο συμβαίνουν οξειδώσεις).

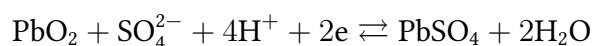
Πίνακας 9.1: Δυναμικά ορισμένων ηλεκτροδίων αναφοράς για υδατικά διαλύματα

Όνομα	Ημιαντίδραση	Συμβολισμός	Συγκέντρωση	Δυναμικό
Πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου	$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	SHE	$a_{\text{H}^+} = 1$	0 V
Κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου	$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	NHE	$a_{\text{H}^+} = 1 \text{ M}$	$\approx 0 \text{ V}$
Αντιστρεπτό ηλεκτρόδιο υδρογόνου	$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	RHE	-	-0.059pH V
Κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανα	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	SCE	KCl κορεσμένο	0.241 V
Χαλκού - θειικού χαλκού	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cu}$	CSE	CuSO_4 κορεσμένο	0.314 V
Υδραργύρου - θειικού υδραργύρου	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	MSE	K_2SO_4 κορεσμένο	0.64 V
Υδραργύρου - θειικού υδραργύρου	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	MSE	$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.5 \text{ M}$	0.68 V
Αργύρου - χλωριούχου αργύρου	$\text{AgCl} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	Ag AgCl	KCl κορεσμένο	0.197 V
Αργύρου - χλωριούχου αργύρου	$\text{AgCl} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	Ag AgCl	$c_{\text{KCl}} = 3 \text{ M}$	0.210 V

Οι τιμές των ηλεκτροδιακών δυναμικών επιτρέπουν επίσης τον υπολογισμό της θεωρητικής (μέγιστης) τάσης μίας μπαταρίας. Ας θεωρήσουμε, λοιπόν, ότι το ένα ηλεκτρόδιο είναι μόλυβδος (Pb) και το άλλο ηλεκτρόδιο είναι το οξείδιο του μολύβδου (PbO₂), ενώ το διάλυμα είναι θειικό οξύ (H₂SO₄). Μελετώντας το Παράρτημα I, διαπιστώνουμε ότι μία υποψήφια αντίδραση για το ηλεκτρόδιο Pb είναι η εξής οξείδωση,



με πρότυπο δυναμικό $E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^0 = -0.3588 \text{ V}$. Από την άλλη πλευρά, μία υποψήφια αντίδραση για το ηλεκτρόδιο PbO₂ είναι η παρακάτω αναγωγή,



με πρότυπο δυναμικό $E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^0 = 1.6913 \text{ V}$. Όπως αναφέρθηκε, το πρότυπο δυναμικό του κελιού θα προκύψει από την αφαίρεση του δυναμικού της αντίδρασης οξείδωσης από αυτό της αντίδρασης αναγωγής. Συνεπώς, το δυναμικό το κελιού είναι,

$$E_{\text{cell}}^0 = E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^0 - E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^0 = 1.6913 - (-0.3588) = 2.0501 \text{ (V)}$$

Εφόσον το δυναμικό του κελιού είναι θετικό, η ΔG^0 της συνολικής αντίδρασης,



είναι αρνητική, άρα η αντίδραση είναι αυθόρμητη. Αυτό σημαίνει ότι, αν συνδέσουμε στα άκρα των δύο ηλεκτροδίων έναν εξωτερικό καταναλωτή ηλεκτρικής ενέργειας (πχ μία αντίσταση) τότε αυτός θα διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα και οι δύο ημιαντιδράσεις θα συμβαίνουν αυθόρμητα στα δύο ηλεκτρόδια. Τα ηλεκτρόνια που παράγονται στο ηλεκτρόδιο Pb θα ρέουν προς το ηλεκτρόδιο PbO₂, όπου και θα καταναλώνονται. Αυτό που μόλις περιγράφηκε είναι η γνωστή μπαταρία μολύβδου/οξέος (μπαταρία αυτοκινήτου). Ο Pb (όπου συμβαίνει η οξείδωση) θα είναι ο αρνητικός πόλος της μπαταρίας - η άνοδος - και ο PbO₂ (όπου συμβαίνει η αναγωγή) θα είναι ο θετικός πόλος της μπαταρίας - η κάθοδος. Οι συνήθεις μπαταρίες αυτοκινήτου έχουν τάση περίπου 12 V καθώς είναι κατασκευασμένες από μία συστοιχία έξι γαλβανικών κελιών μολύβδου/οξέος, συνδεδεμένα σε σειρά (δηλαδή η άνοδος του ενός κελιού συνδεδεμένη με την κάθοδο του άλλου, κ.ο.κ).

9.3 Τάση διάσπασης

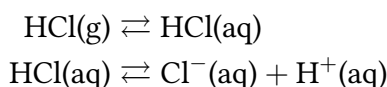
Οι τιμές των ηλεκτροδιακών δυναμικών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της ενέργειας Gibbs σχηματισμού και της σταθεράς ισορροπίας ισορροπίας χημικών αντιδράσεων.

Ας μελετήσουμε την περίπτωση του υδροχλωρικού οξέος, HCl. Από θερμοδυναμικά δεδομένα, η ενέργεια Gibbs σχηματισμού του υδροχλωρίου είναι η παρακάτω,



όπου όλα τα χημικά είδη βρίσκονται στην αέρια κατάσταση (g).

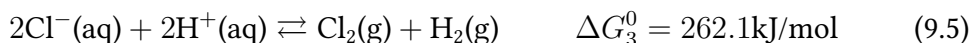
Για τη διάλυση και διάσπαση του υδροχλωρίου ισχύει,



Για την συνολική αντίδραση που προκύπτει από την άθροιση των δύο παραπάνω, έχει προταθεί η εξής τιμή για τη σταθερά διάστασης του υδροχλωρικού οξέος $K_a = 1.85 \times 10^6$ στους 300 K. Συνεπώς, κάνοντας χρήση της σχέσης $\Delta G_2^0 = -RT \ln K_a$ έχουμε,



Αν αντιστρέψουμε την αντίδραση της Εξ. (9.3) και πολλαπλασιάσουμε με τον συντελεστή 2, αντιστρέψουμε την αντίδραση της Εξ. (9.4) και πολλαπλασιάσουμε με τον συντελεστή 2 και αθροίσουμε τις αντιδράσεις που προκύπτουν, τότε για την αντίδραση διάσπασης του υδροχλωρικού οξέος ισχύει,



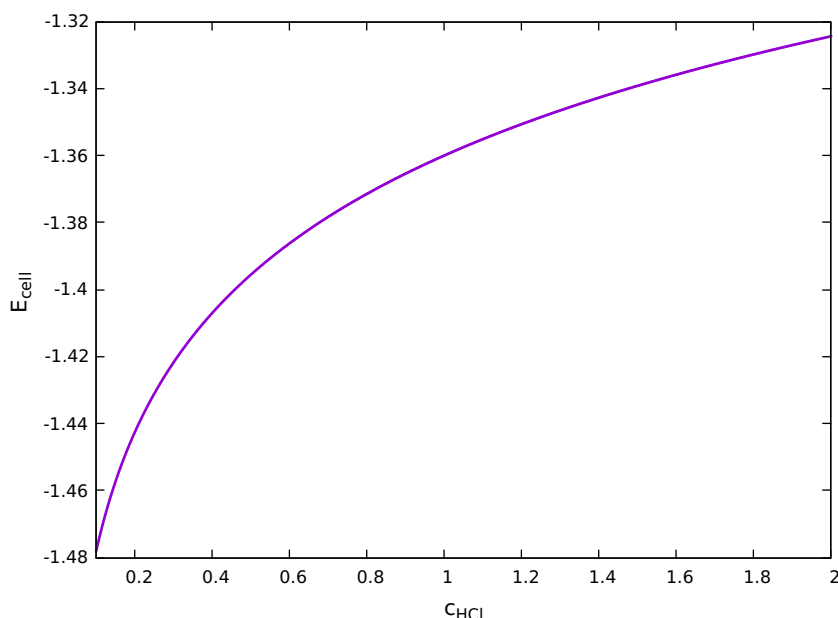
όπου $\Delta G_3^0 = -2\Delta G_1^0 - 2\Delta G_2^0$. Κάνοντας χρήση της σχέσης $\Delta G_3^0 = -2FE_{\text{cell}}^0$ προκύπτει ότι η θεωρητική τάση διάσπασης του υδροχλωρικού οξέος είναι $E_{\text{cell}}^0 = -1.3582 \text{ V}$. Η θεωρητική τιμή της τάσης διάσπασης παριστά την ελάχιστη τιμή τάσης που απαιτείται για την ηλεκτρόλυση διαλύματος υδροχλωρικού οξέος προς αέριο υδρογόνο και αέριο χλώριο, υπό πρότυπες συνθήκες, δηλαδή για ενεργότητες χλωριόντων και υδρογονοκατιόντων ίσες με τη μονάδα και μερικές πιέσεις των αερίων χλωρίου και υδρογόνου ίσες με μία ατμόσφαιρα.

Η θεωρητική τιμή της τάσης διάσπασης μπορεί να προσδιορισθεί άμεσα από τις τιμές των πρότυπων δυναμικών των ημιαντιδράσεων. Έτσι, το δυναμικό της οξειδωσης των ιόντων χλωρίου, που βρίσκονται σε υδατικό διάλυμα (aq) είναι το εξής,



ενώ το δυναμικό της αναγωγής των ιόντων υδρογόνου, που βρίσκονται σε υδατικό διάλυμα (aq) είναι,





Σχήμα 9.3: Εξάρτηση της θεωρητικής τιμής της τάσης διάσπασης του υδροχλωρικού οξέος από την συγκέντρωση για $p_{\text{H}_2} = p_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ atm}$ και $T = 298 \text{ K}$.

Το δυναμικό της αντίδρασης που προκύπτει από την άθροιση των Εξ. (9.6) και (9.7), δηλαδή της αντίδρασης της Εξ. (9.5) είναι, θα είναι,

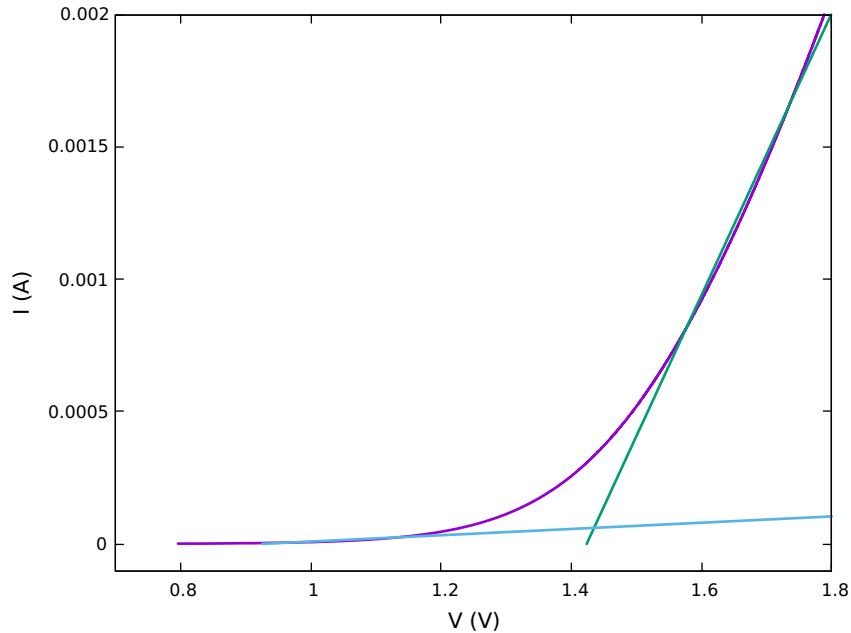
$$E_{\text{cell}}^0 = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = 0 - 1.35827 = -1.35827 \text{ V}$$

που ταυτίζεται με την τιμή που υπολογίσθηκε από θερμοδυναμικά δεδομένα. Στην περίπτωση που οι ενεργότητες και οι πιέσεις δεν βρίσκονται σε πρότυπη κατάσταση, τότε η θεωρητική τιμή της τάσης διάσπασης θα προκύπτει εφαρμόζοντας την εξίσωση Nernst για την αντίδραση οξείδωσης και της αναγωγής. Συνεπώς,

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} - \left(E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2} \right)$$

Η εξάρτηση του E_{cell} από τη συγκέντρωση του HCl στο διάλυμα, για $p_{\text{H}_2} = p_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ atm}$, παρουσιάζεται στο Σχ. 9.3.

Η πραγματική τιμή της τάσης διάσπασης διαφέρει από την θεωρητική και είναι πάντοτε μεγαλύτερη. Κατά την ηλεκτρόλυση, το ηλεκτρολυτικό κελί διαρρέεται από ρεύμα. Έτσι, η εφαρμοζόμενη τάση για την πραγματοποίηση της ηλεκτρόλυσης περιλαμβάνει μία σειρά πτώσεων τάσης ($\eta_a(i_a) > 0$ η υπέρταση



Σχήμα 9.4: Σχηματικό παράδειγμα της σχέσης ρεύματος και τάσης κατά την ηλεκτρόλυση του υδροχλωρικού οξέος. Η τάση που αντιστοιχεί στο σημείο τομής των δύο ευθειών είναι η πειραματικά παρατηρούμενη τάση διάσπασης.

στην άνοδο, $\eta_c(i_c) < 0$ η υπέρταση στην κάθοδο, IR η πτώση τάσης στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων), δηλαδή,

$$V = \eta_a(i_a) - \eta_c(i_c) + IR_S - E_{\text{cell}} \quad (9.8)$$

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι υπερτάσεις στα ηλεκτρόδια είναι συναρτήσεις της πυκνότητας ρεύματος σε κάθε ένα από αυτό, δηλαδή $i_a = I/A_a$ και $i_c = I/A_c$, όπου A_a και A_c το εμβαδόν της ανόδου και της καθόδου, αντίστοιχα. Από τη σχέση αυτή διαπιστώνουμε ότι η απαιτούμενη τάση για τη διάσπαση του υδροχλωρικού οξέος προς αέριο υδρογόνο και αέριο χλώριο θα ταυτίζεται με την τιμή $-E_{\text{cell}}$ μόνο αν το ηλεκτρολυτικό διάλυμα έχει μηδενική αντίσταση (δηλαδή πάρα πολύ μεγάλη αγωγιμότητα) και αν οι υπερτάσεις σε άνοδο και κάθοδο είναι μηδενικές (δηλαδή οι οξειδώσεις και αναγωγές στα ηλεκτρόδια αυτά είναι ταχύτατες).

Η πειραματικά παρατηρούμενη τάση διάσπασης μπορεί να προσδιορισθεί αν σε ένα πείραμα ηλεκτρόλυσης καταγραφεί η σχέση του ρεύματος και της εφαρμοζόμενης τάσης, όπως παρουσιάζεται με τη μορφή καμπύλης στο Σχ. 9.4. Για χαμηλές τιμές εφαρμοζόμενης τάσης, το ρεύμα που ρέει στο κελί έχει πρακτικά μηδενική τιμή ενώ αυξάνει αυξανόμενης της τιμής του V . Η πειραματικά προσ-

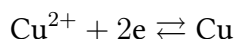
διοριζόμενη τάση διάσπασης προκύπτει από την τάση που αντιστοιχεί στο σημείο τομής των δύο ευθειών, της εφαπτομενικής ευθείας στο αρχικό τμήμα της καμπύλης, όπου το ρεύμα έχει πρακτικά μηδενική τιμή και της εφαπτομενικής ευθείας στο τμήμα της καμπύλης όπου το ρεύμα αυξάνει αυξανόμενης της τάσης. Στο συγκεκριμένο σχηματικό παράδειγμα, η προσδιοριζόμενη τιμή είναι 1.43 V.

9.4 Πειραματικό μέρος

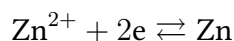
9.4.1 Προσδιορισμός ηλεκτροδιακών δυναμικών - δυναμικού γαλβανικού στοιχείου

Αρχικά σε δύο ποτήρια ζέσεως τοποθετείται ο κατάλληλος ηλεκτρολύτης για κάθε ηλεκτρόδιο (CuSO_4 και ZnSO_4 συγκέντρωσης 0.1 M) και στη συνέχεια στον ηλεκτρολύτη τοποθετείται η μεταλλική φάση του ηλεκτροδίου του οποίου το δυναμικό πρόκειται να μετρηθεί, δηλαδή ένα σύρμα χαλκού στο διάλυμα θεικού χαλκού και ένα σύρμα ψευδαργύρου στο διάλυμα θεικού ψευδαργύρου.

Για τη μέτρηση του ηλεκτροδιακού δυναμικού για κάθε ημιστοιχείο, στο ίδιο διάλυμα τοποθετείται ηλεκτρόδιο αναφοράς. Στα άκρα του μετάλλου και του ηλεκτροδίου αναφοράς συνδέεται ηλεκτρονικό βολτόμετρο, συνδέοντας τον θετικό πόλο (κόκκινο) με το μέταλλο και τον αρνητικό πόλο (μαύρο) με το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Τέλος, καταγράφεται η ένδειξη του βολτομέτρου. Η ένδειξη αυτή είναι το ηλεκτροδιακό δυναμικό, στη δεδομένη θερμοκρασία και συγκέντρωση, ως προς το συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο αναφοράς που χρησιμοποιήθηκε. Για το σύστημα του χαλκού, η αντίδραση που μελετάται είναι η εξής,

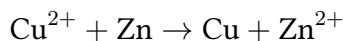


ενώ για το σύστημα του ψευδαργύρου είναι,



Για τον προσδιορισμό του δυναμικού γαλβανικού στοιχείου, κατασκευάζεται γέφυρα άλατος που περιέχει διάλυμα 0.1 M Na_2SO_4 , το ένα άκρο της εμβαπτίζεται στο διάλυμα θεικού χαλκού και το άλλο στο διάλυμα θεικού ψευδαργύρου. Συνδέοντας τα δύο ημιστοιχεία του προηγούμενου πειράματος με τη γέφυρα άλατος, λαμβάνεται η διάταξη του γαλβανικού στοιχείου. Το βολτόμετρο συνδέεται με τα ηλεκτρόδια χαλκού και ψευδαργύρου, συνδέοντας τον θετικό πόλο (κόκκινο) στον χαλκό και τον αρνητικό πόλο (μαύρο) στον ψευδαργύρο. Καταγράφεται η ένδειξη του βολτομέτρου, η οποία είναι το δυναμικό

του γαλβανικού κελιού που κατασκευάστηκε, θεωρώντας το ηλεκτρόδιο χαλκού ως κάθοδο και το ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου ως άνοδο. Δηλαδή, η αντίδραση που μελετάται είναι η εξής,

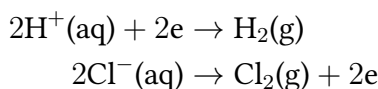


Η παρουσίαση - επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων περιλαμβάνει:

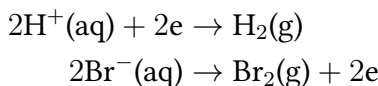
- Το συμβολισμό, την αναγραφή των συντελούμενων αντιδράσεων και τη σχηματική απεικόνιση των δύο επιμέρους ημιστοιχείων και του γαλβανικού στοιχείου.
- Την παρουσίαση των πειραματικών μετρήσεων σε πίνακα, των ηλεκτροδιακών δυναμικών και του δυναμικού του γαλβανικού στοιχείου
- Τη σύγκριση των παραπάνω πειραματικών τιμών με τις αντίστοιχες θεωρητικές, όπως αυτές υπολογίζονται με τη βοήθεια της εξίσωσης Nernst.

9.4.2 Προσδιορισμός τάσης διάσπασης

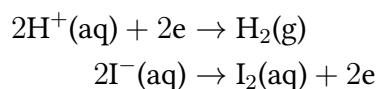
Λαμβάνονται 30 mL διαλύματος HCl 0.5 N σε δοχείο ζέσεως. Εντός του δοχείου εμβαπτίζονται δύο ηλεκτρόδια λευκοχρύσου. Στο ηλεκτρολυτικό κελί διοχετεύεται ρεύμα μέσω ενός τροφοδοτικού και καταγράφεται το ρεύμα και η τάση βηματικά, μειώνοντας την τιμή της αντίστασης στο τροφοδοτικό. Οι αντιδράσεις σε κάθοδο και άνοδο είναι,



Στη συνέχεια λαμβάνονται 30 mL HCl 0.5 N, στα οποία προστίθενται 1.8 g KBr, οπότε δημιουργείται διάλυμα HBr 0.5 N (η συνύπαρξη HCl ελάχιστα επηρεάζει τη μέτρηση δεδομένου ότι η τάση διάσπασης του HCl είναι πολύ μεγαλύτερη εκείνης του HBr). Επαναλαμβάνεται η ίδια εργασία όπως παραπάνω. Οι αντιδράσεις σε κάθοδο και άνοδο είναι,



Τέλος λαμβάνονται 30 mL HCl 0.5 N στα οποία προστίθενται 2.5 g KI, οπότε δημιουργείται διάλυμα HI 0.5 N. Επαναλαμβάνεται η ίδια εργασία όπως παραπάνω. Οι αντιδράσεις σε κάθοδο και άνοδο είναι,



Καταστρώνεται διάγραμμα με τεταγμένες την ένταση του ρεύματος και τετμημένες την τάση. Με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων χαράσσονται οι πλησιέστερες προς τα σημεία ευθείες. Η αποτέμνουσα της ευθείας στον άξονα των τετμημένων αντιστοιχεί στην τάση διάσπασης του HCl, HBr ή HI σε κανονικότητα 0.5 N.

Η παρουσίαση - επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων περιλαμβάνει:

- Την αναγραφή των συντελούμενων αντιδράσεων.
- Την παρουσίαση σε πίνακα των τιμών των πειραματικά μετρούμενων ζευγών V , I κατά τη μεταβολή της τιμής της αντίστασης του τροφοδοτικού, όπως αυτά προκύπτουν κατά την ηλεκτρόλυση διαλυμάτων HCl, HBr και HI, αντίστοιχα.
- Τη σχεδίαση των διαγραμμάτων $-V$ βάσει των παραπάνω πειραματικών τιμών για τα διαλύματα HCl, HBr και HI, και τον προσδιορισμό της πειραματικής τιμής της τάσης διάσπασης διαλυμάτων HCl, HBr και HI.
- Τη σύγκριση των παραπάνω πειραματικών τιμών με τις αντίστοιχες θεωρητικές τιμές, κάνοντας την παραδοχή ότι τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα έχουν μηδενική αντίσταση και οι υπερτάσεις σε άνοδο και κάθοδο είναι μηδενικές.

Βιβλιογραφία

1. A.J. Bard and L.R. Faulkner. "Electrochemical Methods". Wiley, New York, 1980.
2. L. I. Antropov, "Theoretical Electrochemistry", University Press of the Pacific, Honolulu, 2001

Κεφάλαιο 10

Κινητική μελέτη της ενζυμικής υδρόλυσης της ουρίας

Α. Καραντώνης (Αναπλ. Καθηγητής), Κ. Δελέγκου (ΕΔΙΠ),
Κ. Λαμπρόπουλος (ΕΔΙΠ), Δ. Ζουράρης (Δρ. Χημικός Μηχανικός)

10.1 Σκοπός της άσκησης

Σκοπός της άσκησης είναι η κινητική μελέτη της ενζυμικής υδρόλυσης της ουρίας με καταλύτη το ένζυμο ουρεάση. Η μελέτη θα γίνει αγωγιμομετρικά και θα προσδιορισθούν η μέγιστη ταχύτητα της αντίδρασης, $r_{\max}$ και η σταθερά Michaelis, K_M .

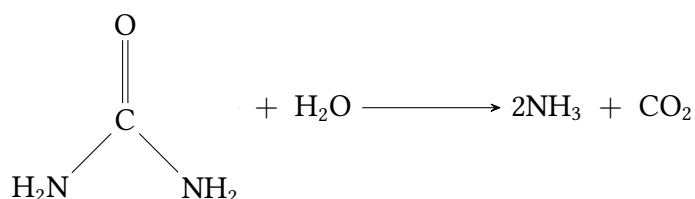
10.2 Θεωρητικό μέρος

Έχει παρατηρηθεί πειραματικά ότι ο ρυθμός πολλών χημικών αντιδράσεων αυξάνεται παρουσία ενός άλλου χημικού είδους, χωρίς να αλλάζει η μεταβολή της πρότυπης ενέργειας Gibbs, ΔG^0 , της αντίδρασης. Αυτά τα χημικά είδη ονομάζονται *καταλύτες* και οι αντίστοιχες αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν ονομάζονται *καταλυτικές*.

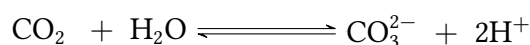
Συχνά ως καταλύτης ονομάζεται μία ουσία που αυξάνει το ρυθμό (ταχύτητα) μίας αντίδρασης συμμετέχοντας στο μηχανισμό της (δηλ. στα διάφορα ενδιάμεσα στάδια) χωρίς το ίδιο με μεταβάλλεται η χημική του σύσταση και η μάζα του μετά το τέλος της αντίδρασης. Μία τέτοιου είδους ομογενής καταλυτική δράση είναι η κατάλυση από ένζυμα. Τα ένζυμα μπορούν να δρουν ως εκλεκτικοί καταλύτες και να επιταχύνουν χημικές αντιδράσεις.

10.2.1 Υδρόλυση της ουρίας

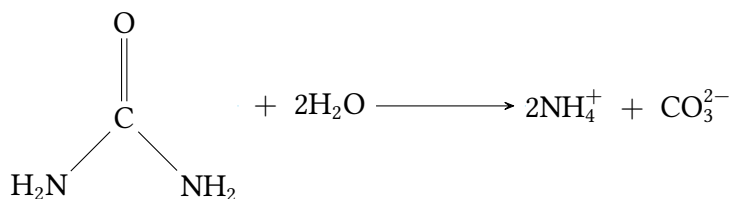
Η αντίδραση της υδρόλυσης της ουρίας, έχει ως προϊόντα την αμμωνία και διοξείδιο του άνθρακα,



τα οποία, στο υδατικό διάλυμα θα βρεθούν σε ισορροπία με τα ιόντα τους,



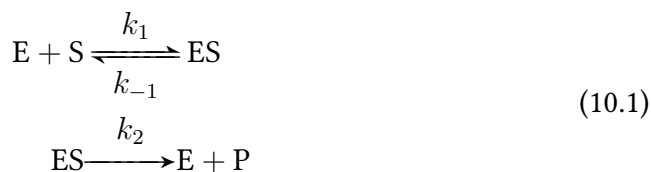
Συνεπώς, η συνολική αντίδραση υδρόλυσης της ουρίας είναι,



Η υδρόλυση της ουρίας μπορεί να καταλυθεί από το ένζυμο *ουρεάση*. Η καταλυτική δράση του ενζύμου αυτού οδηγεί σε σημαντική αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης και συνεπώς του ρυθμού κατανάλωσης της ουρίας και του ρυθμού παραγωγής της αμμωνίας.

10.2.2 Μηχανισμός της καταλυτικής υδρόλυσης της ουρίας

Η καταλυτική δράση της ουρεάσης στην υδρόλυση της ουρίας μπορεί να ερμηνευτεί με το μηχανισμό Michaelis - Menten. Σύμφωνα με τον μηχανισμό αυτό, η ουρεάση (E) αντιδρά με την ουρία (S) προς ένα ενδιάμεσο χημικό είδος ES. Στη συνέχεια το ενδιάμεσο αντιδρά προς τα προϊόντα P (κατιόντα αμμωνίου και ανθρακικά ανιόντα) και την αρχική μορφή της ουρεάσης.



Είναι προφανές ότι η ουρεάση E δρα ως καταλύτης και κάθε χρονική στιγμή ισχύει,

$$c_E^0 = c_E(t) + c_{ES}(t) \quad (10.2)$$

όπου c_E^0 η αρχική συγκέντρωση της ουρεάσης. Ο ρυθμός του κάθε σταδίου είναι,

$$r_1 = k_1 c_E c_S - k_{-1} c_{ES} \quad (10.3)$$

$$r_2 = k_2 c_{ES} \quad (10.4)$$

όπου r_i ο ρυθμός (ταχύτητα) του κάθε σταδίου.¹ Υπό συνθήκες στατικής κατάστασης² ο ρυθμός της συνολικής αντίδρασης είναι $r = r_1 = r_2$, δηλαδή,

$$k_1 c_E c_S - (k_{-1} + k_2) c_{ES} = 0 \quad (10.5)$$

ή, χρησιμοποιώντας την Εξ. (10.2),

$$c_{ES} = \frac{k_1 c_E^0 c_S}{k_{-1} + k_2 + k_1 c_S} \quad (10.6)$$

Αντικαθιστώντας στην Εξ. (10.4), και υπό συνθήκες στατικής κατάστασης, $r = r_2$, προκύπτει ότι ο ρυθμός της ενζυμικής αντίδρασης είναι,

$$r = \frac{k_1 k_2 c_E^0 c_S}{k_{-1} + k_2 + k_1 c_S}$$

Συχνά, ο ρυθμός της ενζυμικής δράσης γράφεται διαιρώντας αριθμητή και παρονομαστή με τη σταθερά k_1 , δηλαδή,

$$r = \frac{k_2 c_E^0 c_S}{M + c_S} \quad (10.7)$$

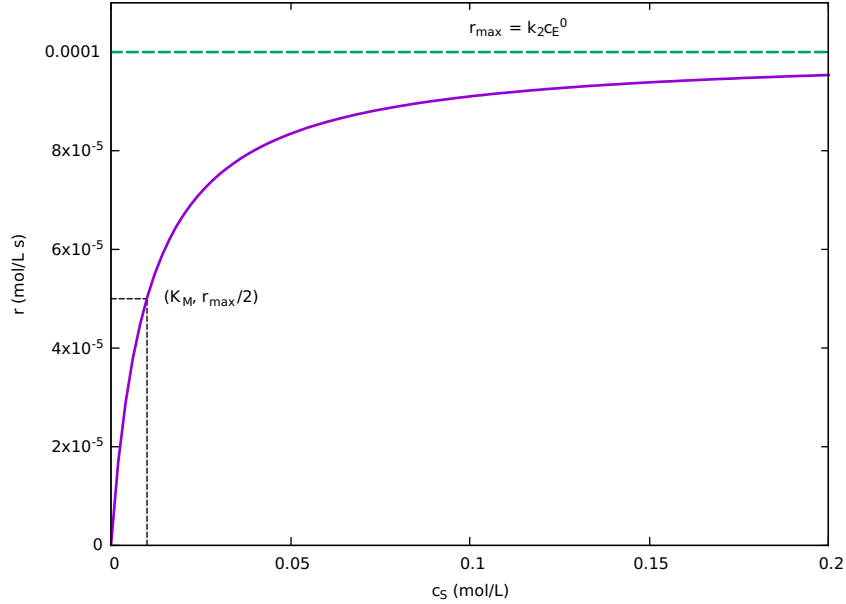
όπου,

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad (10.8)$$

η σταθερά *Michaelis*. Η ανάλυση αυτή φέρει το όνομα των Briggs και Haldane. Σύμφωνα, λοιπόν, με την ανάλυση των Briggs και Haldane, ο ρυθμός υδρόλυσης της ουρίας θα αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης της ουρεάσης c_E^0 , και εξαρτάται από δύο κινητικές σταθερές, την k_2 και την K_M .

¹Ο ρυθμός (ταχύτητα) μίς αντίδρασης συμβολίζεται ως r (rate) ή R αλλά εξίσου συχνά και ως v (velocity).

²Η προσέγγιση στατικής ή μόνιμης κατάστασης υποθέτει ότι κάθε χρονική στιγμή ο ρυθμός μεταβολής του ενδιαμέσου ES είναι πρακτικά μηδέν, δηλαδή $\frac{dc_{ES}}{dt} = 0$. Συνέπεια της προσέγγισης αυτής είναι ότι υπό συνθήκες στατικής κατάστασης ο ρυθμός της συνολικής αντίδρασης r καθώς και οι ρυθμοί κάθε σταδίου είναι ίσοι, $r = r_1 = r_2$.



Σχήμα 10.1: Εξάρτηση του ρυθμού από τη συγκέντρωση του υποστρώματος για τον μηχανισμό Michaelis-Menten. Τιμές παραμέτρων: $k_2 = 10^4 \text{ s}^{-1}$, $K_M = 10^{-2} \text{ mol/L}$, $c_E^0 = 10^{-8} \text{ mol/L}$.

10.2.3 Οριακές περιπτώσεις του ρυθμού της ενζυμικής αντίδρασης

Στην Εξ. (10.7), διαπιστώνουμε δύο οριακές περιπτώσεις. Όταν η συγκέντρωση της ουρίας είναι μικρή, $c_S \ll K_M$, τότε,

$$r = \frac{k_2 c_E^0}{K_M} c_S \quad (10.9)$$

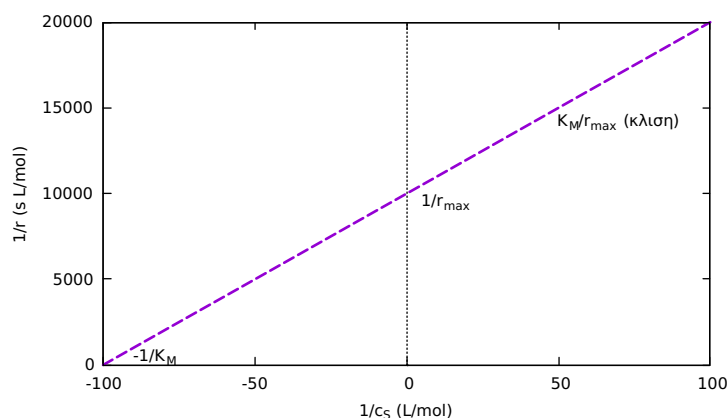
και η κινητική είναι πρώτης τάξης ως προς την ουρία. Όταν $c_S \gg K_M$ τότε η Εξ. (10.7) γράφεται,

$$r = k_2 c_E^0 \quad (10.10)$$

και η κινητική είναι μηδενικής τάξης ως προς την ουρία.

Η εξάρτηση του ρυθμού από τη συγκέντρωση του υποστρώματος παρουσιάζεται στο Σχ. 10.1 για $k_2 = 10^4 \text{ s}^{-1}$, $K_M = 10^{-2} \text{ mol/L}$, $c_E^0 = 10^{-8} \text{ mol/L}$. Παρατηρούμε ότι, για μικρές τιμές της c_S η κινητική είναι πρώτης τάξης ενώ για μεγάλες τιμές είναι μηδενικής τάξης. Ο μέγιστος ρυθμός είναι,

$$r_{\max} = k_2 c_E^0 \quad (10.11)$$



Σχήμα 10.2: Διάγραμμα Lineweaver-Burk. Τιμές παραμέτρων: $r_{\max} = 10^{-4}$ mol/L s και $K_M = 10^{-2}$ mol/L.

συνεπώς, ο ρυθμός της ενζυμικής δράσης μπορεί να γραφεί,

$$r = \frac{r_{\max} c_S}{K_M + c_S} \quad (10.12)$$

Όταν $c_S = K_M$ τότε ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ίσος με το μισό του μέγιστου ρυθμού $r = r_{\max}/2$.

10.2.4 Προσδιορισμός των κινητικών σταθερών

Ο προσδιορισμός των σταθερών της ενζυμικής δράσης μπορεί να γίνει βάσει του διαγράμματος Lineweaver-Burk. Σύμφωνα με τη μεθοδολογία αυτή, η Εξ. (10.12) γράφεται,

$$\frac{1}{r} = \frac{K_M}{r_{\max} c_S} + \frac{1}{r_{\max}} \quad (10.13)$$

Αν γίνει γραφική παράσταση του αντίστροφου του ρυθμού ως προς το αντίστροφο της συγκέντρωσης του υποστρώματος, τότε από την κλίση και τις αποτέμνουσες προκύπτει η $r_{\max}$ (και η k_2 για γνωστή συγκέντρωση ενζύμου) και η K_M , βλ. Σχ. 10.2.

Συνεπώς, για να προσδιορισθούν οι κινητικές σταθερές K_M και k_2 είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός του ρυθμού της αντίδρασης r (υπό συνθήκες στατικής κατάστασης) για διάφορες συγκεντρώσεις ουρίας c_S . Από τις αντιδράσεις υδρόλυσης της ουρίας διαπιστώνουμε ότι τα προϊόντα είναι ιόντα ενώ τόσο το ένζυμο όσο και η ουρία είναι μοριακά είδη. Συνεπώς, κατά την πορεία της αντίδρασης μέσα στο υδατικό διάλυμα παράγονται συνεχώς ιόντα. Η αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων στο διάλυμα έχει ως αποτέλεσμα την αύ-

ξηση της αγωγιμότητας (τη μείωση της αντίστασης) του υδατικού διαλύματος (βλ. άσκηση “Αγωγιμομετρία”). Αν θεωρήσουμε ότι για χαμηλές συγκεντρώσεις ιόντων, η αγωγιμότητα είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ιόντων, τότε η κλίση του διαγράμματος της εξάρτησης της αγωγιμότητας από το χρόνο θα ταυτίζεται με το ρυθμό παραγωγής των προϊόντων. Υπό συνθήκες στατικής κατάστασης, η κλίση θα πρέπει να είναι ανεξάρτητη του χρόνου.

Συνεπώς, κατά την πορεία της αντίδρασης καταγράφεται η αγωγιμότητα του διαλύματος ως προς τον χρόνο. Σε αρχικούς χρόνους η συνθήκη στατικής κατάστασης δεν ικανοποιείται και η εξάρτηση της αγωγιμότητας ως προς τον χρόνο δεν είναι γραμμική. Μετά από ορισμένο χρόνο, η συνθήκη στατικής κατάστασης ικανοποιείται και ο ρυθμός της αντίδρασης r είναι σχεδόν σταθερός. Αλλά υπό συνθήκες στατικής κατάστασης, ο συνολικός ρυθμός είναι ίσος με το ρυθμό παραγωγής των προϊόντων,

$$r = \frac{dc_p}{dt} \approx \frac{c_p(t_2) - c_p(t_1)}{(t_2 - t_1)} \quad (10.14)$$

σε μονάδες συγκέντρωσης ανά μονάδα χρόνου. Αντίστοιχα, ο ρυθμός εκφραζόμενος σε μονάδες ειδικής αγωγιμότητας ανά μονάδα χρόνου,

$$r \approx \frac{\sigma(t_2) - \sigma(t_1)}{(t_2 - t_1)} \quad (10.15)$$

όπου σ η ειδική αγωγιμότητα του διαλύματος (με μονάδες αγωγιμότητας ανά μονάδα απόστασης). Ο προσδιορισμός του ρυθμού γίνεται για διαφορετικές τιμές της συγκέντρωσης της ουρίας και καταστρώνεται το διάγραμμα Lineweaver-Burk. Από την αποτέμνουσα στον κάθετο άξονα προσδιορίζεται η $r_{\max}$ (σε μονάδες ειδικής αγωγιμότητας ανά μονάδα χρόνου) και από την κλίση η σταθερά Michaelis με μονάδες συγκέντρωσης.

10.3 Πειραματικό μέρος

10.3.1 Αντιδραστήρια και διατάξεις

Για το πείραμα θα χρειαστούν τα παρακάτω αντιδραστήρια:

- Ουρία
- Ουρεάση (διάλυμα 1.5 mg/ml, MB=480 kD)
- Αποσταγμένο νερό

Επίσης, θα χρειαστούν:

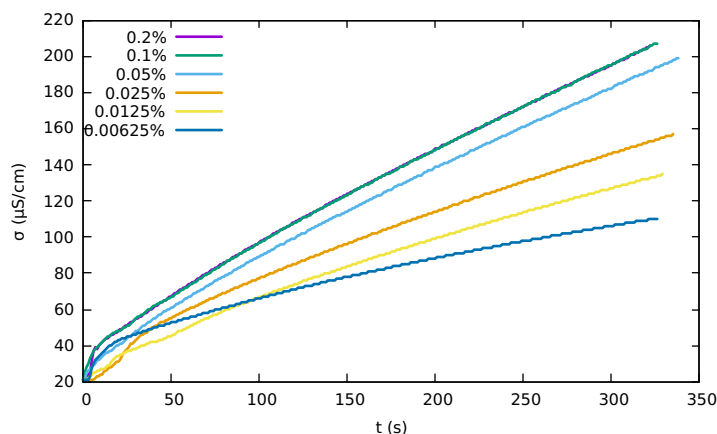
- Αγωγιμόμετρο
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Κωνικές φιάλες
- Δοχείο ζέσεως
- Υδατόλουτρο
- Σιφόνια και μικρο-πιπέτες
- Ζυγός και υλικά ζύγισης

10.3.2 Πειραματική διαδικασία

1. Παρασκευάζεται υδατικό διάλυμα ουρίας περιεκτικότητας 0.2% w/v προσθέτοντας 0.2 g ουρίας σε 100 mL απεσταγμένου νερού.
2. Πραγματοποιούνται διαδοχικές αραιώσεις ώστε να προκύψουν διαλύματα ουρίας με περιεκτικότητες 0.1, 0.05, 0.025, 0.0125 και 0.00625%.
3. Αν χρειάζεται, βαθμονομείται το αγωγιμόμετρο.
4. Σε δοχείο ζέσεως τοποθετούνται 5 mL διαλύματος ουρίας 0.2%. Στο δοχείο ζέσεως τοποθετείται μαγνήτης ανάδευσης. Το υδατόλουτρο τοποθετείται πάνω στον μαγνητικό αναδευτήρα και το δοχείο ζέσεως τοποθετείται εντός του υδατόλουτρου.
5. Το αγωγιμόμετρο τοποθετείται εντός του διαλύματος ουρίας, έτσι ώστε τα ηλεκτρόδια του να είναι εμβαπτισμένα.
6. Εντός του διαλύματος ουρίας και υπό συνθήκες ανάδευσης προστίθενται 50 μ L ουρεάσης και ταυτόχρονα αρχίζει να καταγράφεται η αγωγιμότητα ως προς τον χρόνο για 200 s περίπου.
7. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται από το βήμα 4 για τα υπόλοιπα διαλύματα.

10.3.3 Ανάλυση των αποτελεσμάτων

1. Καταγράφονται τα διαγράμματα ειδικής αγωγιμότητας (μ S cm⁻¹)-χρόνου (s) για τις διάφορες συγκεντρώσεις ουρίας (σε ένα διάγραμμα), βλ. Σχ. 10.3.

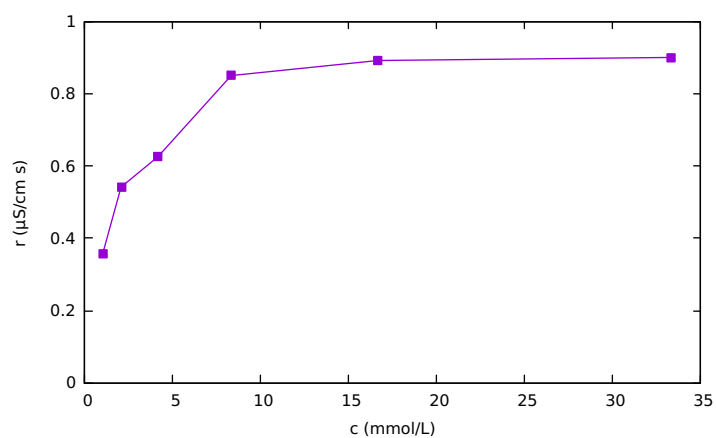


Σχήμα 10.3: Χρονική εξέλιξη της ειδικής αγωγιμότητας για διάφορες συγκεντρώσεις ουρίας.

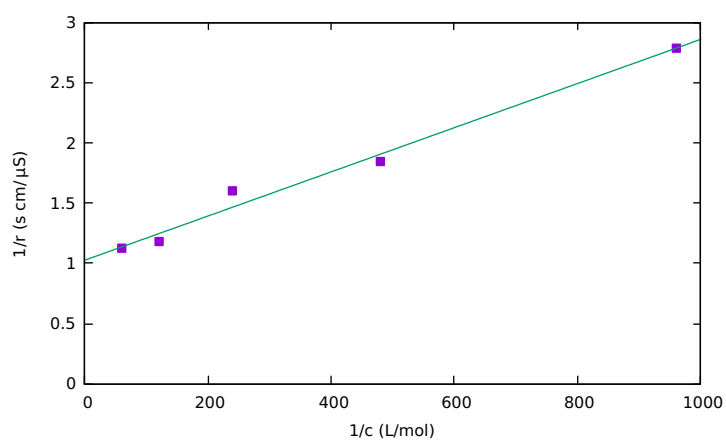
2. Από την κλίση των διαγραμμάτων ειδικής αγωγιμότητας - χρόνου προσδιορίζεται ο μέσος ρυθμός της αντίδρασης (σε $\mu\text{S cm}^{-1} \text{s}^{-1}$) για κάθε συγκεντρώση ουρίας (mmol L^{-1}). Ο προσδιορισμός γίνεται καταγράφοντας τις τιμές αγωγιμότητας στα 80 και 200 s και διαιρώντας τη διαφορά τους με το χρονικό διάστημα των 120 s.
3. Καταγράφεται το διάγραμμα ρυθμού ($\mu\text{S cm}^{-1} \text{s}^{-1}$) ως προς συγκεντρώση ουρίας (mmol L^{-1}), βλ. Σχ. 10.4.
4. Καταγράφεται το διάγραμμα Lineweaver-Burk και προσδιορίζεται ο μέγιστος ρυθμός r_{max} και η σταθερά Michaelis, βλ. Σχ. 10.5. Η αποτέμνουσα στον άξονα y είναι ίση με $1/r_{\text{max}}$ και η κλίση ίση με K_M/r_{max} . Στο συγκεκριμένο διάγραμμα η αποτέμνουσα είναι 1.024 και η κλίση 0.00183 άρα $r_{\text{max}} = 0.976 \mu\text{S/cm s}$ και $K_M = 1.73 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Βιβλιογραφία

1. K.J. Laidler, "Chemical Kinetics", Harper & Row, N.Y., 1987
2. W.-T. Chin and W. Kroontje, J. Agric. Food Chem. 10 (1962) 347-348.



Σχήμα 10.4: Εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης από τη συγκέντρωση της ουρίας.



Σχήμα 10.5: Διάγραμμα Lineweaver-Burk για τον προσδιορισμό των κινητικών σταθερών.

Κεφάλαιο 11

Φωτόλυση του οξαλικού οξέος - Χημικό Ακτινόμετρο

Μαρία Κουή (Καθηγήτρια), Παναγιώτης Παπανδρεόπουλος (ΕΔΠ)

11.1 Σκοπός της άσκησης

Σκοπός της άσκησης είναι η μελέτη της χημικής επίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Ειδικότερα, με αυτή την άσκηση μπορεί να σκιαγραφηθεί η πειραματική σπουδή της επίδρασης διαφόρων παραγόντων (όπως του χρόνου, του όγκου, της απόστασης και της συγκέντρωσης) στο ρυθμό μιας φωτοχημικής αντίδρασης. Ακόμη μπορεί να μελετηθεί ο τρόπος μέτρησης – με τη χρήση ενός χημικού ακτινόμετρου – του συνολικού αριθμού των φωτονίων, που απορροφήθηκαν από κάποιο σύστημα και επομένως να προσδιοριστεί η ένταση της ακτινοβολίας που απορροφήθηκε. Η φωτόλυση του οξαλικού οξέος παρουσία θειικού ουρανυλίου είναι η πιο συνηθισμένη ακτινομετρική αντίδραση από τις όσες έχουν κατά καιρούς χρησιμοποιηθεί σαν χημικά ακτινόμετρα για τον προσδιορισμό της κβαντικής απόδοσης μιας φωτοχημικής αντίδρασης.

11.2 Θεωρητικό μέρος

Η φωτοχημεία αποτελεί το μέρος της φυσικοχημείας που ασχολείται:

1. Με τη μελέτη των αποτελεσμάτων της δράσης του φωτός από 110 – 800 nm, στις χημικές ουσίες και στα συστήματά τους.
2. Με τη παραγωγή ακτινοβολίας κατά τις χημικές αντιδράσεις

3. Με τις οπτικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται για διάφορους προσδιορισμούς στη χημεία.

Εξετάζει δηλαδή, κύρια τις φωτοχημικές αντιδράσεις, και ακόμη την απορρόφηση ακτινοβολίας, τη χημειοφωταύγεια και τη χρήση οπτικών μεθόδων στη μελέτη των συστημάτων.

Φωτοχημικές αντιδράσεις ονομάζονται γενικά όλες οι χημικές αντιδράσεις που επιταχύνονται ή προκαλούνται από το φως. Σε αυτές υπάγονται διάφορα είδη αντιδράσεων, όπως φωτοσυνθέσεις, φωτοαποσυνθέσεις, φωτοϊσομερειώσεις, φωτοοξειδώσεις κ.α.

Η εξέταση των φωτοχημικών αντιδράσεων περιλαμβάνει γενικά δύο περιπτώσεις:

1. Μελέτη του άμεσου αποτελέσματος της απορρόφησης φωτός από τα σωματίδια (μόρια, άτομα, ιόντα) που οδηγεί στο σχηματισμό διεγερμένων καταστάσεων. Το αποτέλεσμα αυτό ονομάζεται *πρωτεύουσα ή πρωτογενής φωτοχημική αντίδραση*.
2. Μελέτη των αντιδράσεων μεταξύ των διεγερμένων καταστάσεων των μορίων, ατόμων ή ριζών που σχηματίστηκαν κατά την πρωτογενή φωτοχημική αντίδραση. Αυτές ακολουθούν την πρωτογενή αντίδραση και χαρακτηρίζονται ως δευτερεύουσες ή δευτερογενείς χημικές αντιδράσεις.

Οι φωτοχημικές αντιδράσεις διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: τις *Άμεσες* και τις *Φωτοευαισθητοποιημένες*.

Στις *άμεσες* φωτοχημικές αντιδράσεις το φως απορροφάται από ένα ή και περισσότερα από τα αντιδρώντα συστατικά και γίνεται η περαιτέρω χημική μεταβολή.

Αντίθετα, στις *Φωτοευαισθητοποιημένες* αντιδράσεις η απορρόφηση δεν γίνεται απ' ευθείας από τα αντιδρώντα σώματα. Υπάρχουν ουσίες που τα μόρια τους απορροφούν το φως, διεγείρονται και η διεγερμένη τους κατάσταση μεταφέρει την ενέργεια σε κάποιο από τα αντιδρώντα το οποίο διεγείρεται με τη σειρά του και οδηγεί σε έμμεση φωτοχημική αντίδραση. Τέτοιες ουσίες ονομάζονται *φωτοευαισθητοποιητές*.

Τα διεγερμένα μόρια είναι ασταθή και γι' αυτό υπόκεινται σε σταθεροποιητικές διεργασίες. Η σταθεροποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί με χημικές αντιδράσεις και / ή φυσικές διεργασίες απενεργοποίησης. Κάθε μία διεργασία που αρχίζει με την απορρόφηση ενός φωτονίου και τελειώνει με την εξαφάνιση του μορίου ή την αποδιέγερση του σε μία μη δραστική κατάσταση ονομάζεται *πρωτογενής διεργασία*.

Η αποτελεσματικότητα μιας φωτοχημικής ή φωτοφυσικής πρωτογενούς διεργασίας ονομάζεται κβαντική απόδοση Φ και ορίζεται:

$$\Phi = \frac{\text{αριθμός χημικών ειδών (δηλ. ατόμων, μορίων κλπ) που αντέδρασαν σε ορισμένο χρόνο} / \text{cm}^3 \text{sec}}{\text{αριθμός φωτονίων που απορροφήθηκαν στον ίδιο χρόνο από το αντιδρών} / \text{cm}^3 \text{sec}} \quad (11.1)$$

όταν τα προϊόντα της πρωτογενούς χημικής διεργασίας είναι ρίζες ή άλλες ασταθείς ενώσεις, είναι δυνατόν να οδηγήσουν σε δευτερογενείς θερμικές αντιδράσεις. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η πειραματικά προσδιοριζόμενη κβαντική απόδοση (συνολική κβαντική απόδοση) μπορεί να είναι είτε μεγαλύτερη (αλυσωτές αντιδράσεις) είτε μικρότερη (αποδιέγερση της διεγερμένης κατάστασης με εκπομπή, φθορισμού, θερμότητας ή σύγκρουση με άλλα μόρια) από την πρωτογενή κβαντική απόδοση.

Ο προσδιορισμός της κβαντικής απόδοσης απαιτεί την μέτρηση δύο ποσοτήτων: την μεταβολή της συγκέντρωσης των αντιδρώντων (ή των προϊόντων) και τον αριθμό των απορροφούμενων φωτονίων από το αντιδρών. Η πρώτη ποσότητα προσδιορίζεται φασματοφωτομετρικά ή με κοινές χημικές αναλύσεις. Η δεύτερη με μεθόδους όπως: Φωτολυχνίες, Φωτοπολλαπλασιαστές, Θερμοηλεκτρικά στοιχεία, Ακτινόμετρα.

Οι μέχρι τώρα γνωστές τιμές κβαντικής απόδοσης φωτοχημικών αντιδράσεων κυμαίνονται από γειτονικές του μηδενός μέχρι περίπου 10^6 .

Οι φωτοχημικές αντιδράσεις διέπονται από τους νόμους της φωτοχημείας. Ειδικότερα,

- *Πρώτος νόμος της φωτοχημείας:* Ο T. Grotthuss το 1817 στην Ρωσία και ο J. Draper το 1841 στις Ηνωμένες Πολιτείες, διαμόρφωσαν ένα νόμο βάσει του οποίου: *μόνο το φως που απορροφάται από ένα μόριο μπορεί να προκαλέσει χημικές μεταβολές στο μόριο.* Γι' αυτό όταν φωτολύεται ένα σώμα πρέπει να είναι γνωστό το φάσμα απορρόφησης του, το φάσμα εκπομπής της φωτεινής πηγής, το φάσμα απορρόφησης του φίλτρου, και τα φάσματα απορρόφησης του διαλύτη και των προϊόντων της φωτόλυσης.
- *Δεύτερος νόμος:* Οι Stark το 1908 και Einstein το 1912 ορίζουν ότι: *κάθε χημικό είδος (άτομο, μόριο, ιόν κτλ) που υπόκειται σε μία χημική αντίδραση, η οποία είναι το άμεσο αποτέλεσμα απορρόφησης ακτινοβολίας, απορροφά ένα και μόνο ένα μόνο φωτόνιο της ακτινοβολίας, που προκαλεί την αντίδραση.* Έτσι το άθροισμα των κβαντικών αποδόσεων Φ των πρωτογενών διεργασιών ισούται με τη μονάδα ($\sum \Phi_i = 1$). Οι πρωτογενείς διεργασίες μπορεί να περιλαμβάνουν διάσπαση, ισομερίωση, φθορισμό, φωσφορισμό, μεταπτώσεις χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας και όλα τα άλλα στάδια της αντίδρασης που οδηγούν στην καταστροφή ή την αποδιέγερση του διεγερμένου μορίου.

Η μονοφωτονιακή απορρόφηση ανά μόριο, ισχύει όταν το ηλεκτρονικά διεγερμένο μόριο έχει σχετικά μικρό χρόνο ζωής και όταν η ένταση του φωτός είναι σχετικά μέτρια, όπως συμβαίνει στα συνήθη φωτοχημικά συστήματα που φωτίζονται συνεχώς με σταθερή μονοχρωματική ακτινοβολία ($10^{13} - 10^{15}$ απορροφούμενα φωτόνια/ $\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$). Σε αυτές τις περιπτώσεις, η συγκέντρωση των ηλεκτρονικά διεγερμένων μορίων είναι πολύ μικρή και η απορρόφηση ενός δευτέρου φωτονίου από ένα διεγερμένο μόριο είναι πολύ απίθανη. Τα τελευταία όμως χρόνια έχουν παρατηρηθεί διφωτονιακές διεγέρσεις σε αρκετά συστήματα.

11.3 Πειραματικό μέρος

Το οξαλικό οξύ $(\text{COOH})_2$ σε υδατικό διάλυμα απορροφά υπεριώδη ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος. Τα ιόντα ουρανυλίου σε υδατικό διάλυμα απορροφούν ακτινοβολία μήκους κύματος μικρότερου των $4360 \text{ \AA}$ περίπου.

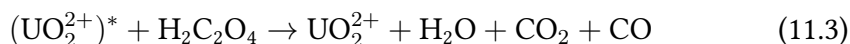
Αν φωτίσουμε ξεχωριστά κάθε ένα απ' αυτά τα υδατικά διαλύματα με την πολυχρωματική ακτινοβολία μήκους κύματος μεταξύ $2000 \text{ \AA}$ και $4500 \text{ \AA}$ που εκπέμπει η λάμπα της συσκευής μας, τότε η όση ακτινοβολία απορροφηθεί θα μετατραπεί κατά κύριο λόγο σε θερμότητα. Μάλιστα, πρακτικά συνήθως, θεωρούμε ότι το υδατικό διάλυμα του οξαλικού οξέος δεν απορροφά σ' αυτά τα μήκη κύματος.

Αν όμως αναμείξουμε τα υδατικά διαλύματα του οξαλικού οξέος και των ιόντων ουρανυλίου και φωτίσουμε το μίγμα τους με την ίδια πολυχρωματική ακτινοβολία, τότε θα παρατηρήσουμε αφενός αύξηση της απορροφούμενης ακτινοβολίας ως προς το άθροισμα των επί μέρους απορροφήσεων από κάθε ένα αρχικό διάλυμα χωριστά, και αφετέρου ταχεία διάσπαση του οξαλικού οξέος.

Η ερμηνεία και των δύο αυτών πειραματικών διαπιστώσεων βρίσκεται κατά μία θεωρία στο σχηματισμό κάποιας ασταθούς ένωσης μεταξύ ιόντος ουρανυλίου και μορίου οξαλικού οξέος. Αυτή η ασταθής ένωση απορροφά περισσότερο από το άθροισμα των ακτινοβολιών, που απορροφούν χωριστά κάθε ένα από τα επί μέρους συστατικά της. Κατά την ίδια πάντα θεωρία, η απορροφούμενη ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος διεγείρει από τα δύο συστατικά της ασταθούς ένωσης το ιόν ουρανυλίου,



και το διεγερμένο ιόν ουρανυλίου στη συνέχεια αποδίδει την ενέργεια που απορρόφησε υπό τη μορφή ακτινοβολίας, μικρότερου μήκους κύματος (φαινόμενο anti-Stokes), την οποία απορροφά το οξαλικό οξύ και στη συνέχεια διασπάται σύμφωνα με την αντίδραση,



Στην παραπάνω διεργασία λέμε ότι το ιόν του ουρανυλίου παίζει το ρόλο φωτοευαισθητοποιητού. Οι αντιδράσεις, στις οποίες έχουμε φωτοχημική διάσπαση μιας ουσίας, λέγονται φωτολύσεις. Ειδικότερα οι φωτολύσεις, που πραγματοποιούνται με την παρουσία φωτοευαισθητοποιητού, λέγονται φωτοευαισθητοποιημένες φωτολύσεις.

Η φωτοευαισθητοποιημένη φωτόλυση του οξαλικού οξέος είναι από τις πιο καλά μελετημένες φωτοχημικές αντιδράσεις. Η κβαντική απόδοση της στους 25°C αυξομειώνεται συναρτήσει του μήκους κύματος της ακτινοβολίας και παίρνει τις τιμές 0,60 στα 2540 Å 0,49 στα 3600 Å και ξανά αυξάνεται σε 0,58 στα 4350 Å.

(Στην περίπτωση μη χρησιμοποίησης μονοχρωματικής ακτινοβολίας γίνεται αναγωγή - βάσει παραδοχών και κατάλληλων τύπων - ως προς κάποιο μέσο αντιπροσωπευτικό μήκος κύματος. Η αναγωγή αυτή είναι κατ' ανάγκη προσεγγιστικού χαρακτήρα και τόσο πιο αναξιόπιστη, όσο ευρύτερο είναι το φάσμα μήκων κύματος της ακτινοβολίας. Γι' αυτό και οι περισσότερες από τις πρωτότυπες ερευνητικές εργασίες της Φωτοχημείας, που έγιναν παλαιότερα, οπότε δεν είχαν επινοηθεί αρκετές διατάξεις μονοχρωματικής ή τουλάχιστον στενού φάσματος πολυχρωματικής ακτινοβολίας και έκαναν χρήση αυτών των προσεγγιστικών αναγωγών, σήμερα δεν χρησιμοποιούνται).

Το ειδικότερο ενδιαφέρον της φωτοευαισθητοποιημένης φωτόλυσης του οξαλικού οξέος βρίσκεται στο ότι λόγω του απλού, όπως επί του παρόντος πιστεύεται, μηχανισμού της και της γνώσης - με σημαντικό βαθμό αξιοπιστίας της κβαντικής απόδοσης της για μήκη κύματος ακτινοβολίας μεταξύ 2000 Å και 4360 Å αποτέλεσε το πιο αξιόπιστο από τα χημικά ακτινόμετρα, που κατά καιρούς χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την περιοχή του φάσματος. Με τα χημικά ακτινόμετρα προσδιορίζουμε την ένταση της πηγής (δηλ. τον αριθμό των φωτονίων που εκπέμπονται ανά cm^3 και sec σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος και με βάση αυτό υπολογίζουμε το συνολικό αριθμό των φωτονίων που απορροφήθηκαν από κάποιο σύστημα σε ορισμένο χρονικό διάστημα.

Το χημικό ακτινόμετρο οξαλικού οξέος, βασίζεται στην ακτινομετρική αντίδραση της διάσπασης του οξαλικού οξέος παρουσία θειϊκού ουρανυλίου (το ανιόν του χρησιμοποιούμενου άλατος δεν υπεισέρχεται στις σχετικές αντιδράσεις και γι' αυτό δεν μας ενδιαφέρει η ταυτότητα του. Έτσι μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε αντί του θειϊκού ουρανυλίου, οξικό ουρανύλιο, νιτρικό ουρανύλιο κτλ.).

Κατά τη χρήση του χημικού ακτινομέτρου γίνονται δύο μετρήσεις: μία "με" και μία "χωρίς το σύστημα", που ακτινοβολείται να παρεμβάλλεται μεταξύ της πηγής ακτινοβολίας και του ακτινομέτρου. Η διαφορά μεταξύ των ενεργειών, που υπολογίζονται σε κάθε μια από αυτές τις μετρήσεις με το ακτινόμετρο, ισούται προφανώς με την ενέργεια, που απορρόφησε το σύστημα που ακτινοβολήθηκε. Ο υπολογισμός των ενεργειών για κάθε μια από τις μετρήσεις γίνε-

ται ως εξής: μετά το τέλος της ακτινοβολήσης, προσδιορίζουμε τιτλοδοτώντας με υπερμαγγανικό κάλιο το οξαλικό οξύ που απόμεινε. Γνωρίζοντας το αρχικό ποσόν του οξαλικού οξέος και την κβαντική απόδοση της ακτινομετρικής αντίδρασης για το μέσο αντιπροσωπευτικό μήκος κύματος ακτινοβολίας, στο οποίο δουλεύουμε, μπορούμε να υπολογίσουμε από τον τύπο ορισμού της κβαντικής απόδοσης τον αριθμό των φωτονίων, που απορρόφησε το σύστημα, το οποίο ακτινοβολήθηκε.

Παρ' όλο ότι γενικά η ακρίβεια των χημικών ακτινομέτρων θεωρείται μικρότερη από εκείνη άλλων σύγχρονων διατάξεων, που χρησιμοποιούνται για τις ίδιες μετρήσεις (τέτοιες είναι ένα πλήθος από Χρωματομετρικές, Φωτομετρικές, Φασματοφωτομετρικές, Φωτογραφικές, Φωτολυχνίες, Φωτοπολλαπλασιαστές, και Θερμοηλεκτρικές συσκευές), τα χημικά ακτινόμετρα χρησιμοποιούνται ευρέως και σήμερα.

11.3.1 Διάταξη - Αντιδραστήρια

Χρησιμοποιούμε συσκευή παραγωγής πολυχρωματικής ακτινοβολίας μήκους κύματος μεταξύ 2000 Å και 4500 Å (που καλύπτει όλο το κοντινό υπεριώδες και η αρχή του ορατού του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος) και τέσσερα χωνευτήρια πορσελάνης χωρητικότητας 30 ml το καθένα.

Τα αντιδραστήρια μας είναι υδατικά διαλύματα οξαλικού οξέος 0.02 N, οξικού ουρανυλίου 0.02 N, υπερμαγγανικού καλίου 0.02 N και θεικού οξέος 5 N.¹

11.3.2 Διεξαγωγή των μετρήσεων

Σε κάθε ένα από τα τέσσερα χωνευτήρια πορσελάνης βάζουμε από 10 cm³ οξαλικού οξέος 0.02 N και 10 cm³ οξικού ουρανυλίου επίσης 0.02 N.

Στη συνέχεια τοποθετούμε τα χωνευτήρια, που περιέχουν τα αντιδραστήρια, στο χώρο που φωτίζεται από την πολυχρωματική ακτινοβολία της λάμπας. Η στιγμή της τοποθέτησης είναι ο χρόνος μηδέν για την εμφώτιση.

Μετά από 20 min απομακρύνουμε το ένα χωνευτήριο από το χώρο φωτισμού της λάμπας, ενώ αφήνουμε τα υπόλοιπα τρία χωνευτήρια να εξακολουθούν να ακτινοβολούνται. Μετά από ακόμη 20 min, δηλ. σε 40 min συνολικά από το χρόνο μηδέν της εμφώτισης, απομακρύνουμε το δεύτερο χωνευτήριο. Το τρίτο και το τέταρτο από τα χωνευτήρια τα απομακρύνουμε μετά από εμφώτιση επί 60 min και 80 min αντίστοιχα.

¹Πρέπει να αποφεύγουμε την απ' ευθείας παρατήρηση της ακτινοβολίας της λάμπας. Επίσης, η τοποθέτηση και η απομάκρυνση των χωνευτηρίων με τα αντιδραστήρια από το χώρο φωτισμού να γίνεται με τη χρήση ειδικών λαβίδων, ώστε να αποφεύγεται η απ' ευθείας έκθεση των χεριών στην ακτινοβολία της λάμπας.

Κατόπιν το περιεχόμενο καθενός χωριστά από τα χωνευτήρια μεταγγίζεται σε κωνική φιάλη και τιτλοδοτείται με διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου 0.02 N. Γι' αυτές τις τιτλοδοτήσεις θα πρέπει να προσεχθούν δύο σημεία :

1. θα πρέπει να γίνεται οξύνιση με διάλυμα θειϊκού οξέος μέχρι $\text{pH} < 1$, (3 ml για κάθε χωνευτήριο)
2. το δείγμα θα πρέπει να θερμαίνεται σε θερμοκρασία 60°C .

Όλη αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται με τις ίδιες συνθήκες για μια ακόμη φορά. Οι μετρήσεις αυτές αρκούν για τη σπουδή της επίδρασης του χρόνου στο ρυθμό της φωτόλυσης του οξαλικού οξέος. Θα πρέπει να κάνουμε πρόσθετες μετρήσεις - συνήθως τέσσερις για κάθε περίπτωση - αν θα θέλαμε να μελετήσουμε την επίδραση (α) του όγκου των αντιδραστηρίων, που περιέχονται στα χωνευτήρια, (β) της απόστασης από τη λάμπα και (γ) της συγκέντρωσης του θειϊκού ουρανυλίου.

11.3.3 Υπολογισμοί

- Για τον υπολογισμό του αριθμού των φωτονίων, που απορρόφησε το αντιδρών σύστημα σε κάθε ένα από τα τέσσερα χωνευτήρια, εφαρμόζουμε τον τύπο του ορισμού της κβαντικής απόδοσης. Σ' αυτόν τον τύπο αντικαθιστούμε όπου $\Phi = 0.57$ μόρια οξαλικού οξέος διασπώμενα ανά απορροφούμενο φωτόνιο, που είναι η βιβλιογραφικά γνωστή μέση κβαντική απόδοση της αντίδρασης μας στις συνθήκες εργασίας του πειράματος. Ο αριθμός των χημικών ειδών, που αντέδρασαν σε ορισμένο χρόνο, δηλ. ο αριθμός των μορίων του οξαλικού οξέος, που διασπάστηκαν σ' αυτό το χρόνο, ισούται με $N_A \cdot \kappa$, όπου N_A η σταθερά του Avogadro ίση με $6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ και κ ο αριθμός των moles του οξαλικού οξέος, που διαπιστώσαμε από τις τιτλοδοτήσεις με το υπερμαγγανικό κάλιο ότι διασπάστηκαν σε χρόνους 20, 40, 60 και 80 min αντίστοιχα.
- Βάσει της κανονικότητας (0.02 N) των αρχικών 10 cm^3 του διαλύματος του οξαλικού οξέος, υπολογίσουμε τα g του οξαλικού οξέος, που περιέχονται στα 10 cm^3 . Το αυτό γίνεται και για τα τέσσερα δείγματα βάσει των cm^3 του υπερμαγγανικού καλίου 0,02 N που καταναλώθηκαν, καθώς και για τα δείγματα της επανάληψης. Για κάθε δείγμα υπολογίζεται η επί τοις % διάσπαση του οξαλικού οξέος. (Σε χρόνο μηδέν αυτή η διάσπαση είναι 0%, σε χρόνο 20 min θα είναι : $(\alpha - \alpha_1/\alpha) \times 100\%$ όπου α τα αρχικά γραμμάρια του οξαλικού οξέος και α_1 τα γραμμάρια που απόμειναν. Αντίστοιχα ισχύουν για τους χρόνους 40, 60 και 80 min). Καταστρώνεται διάγραμμα με τετμημένες το χρόνο και τεταγμένες το ποσοστό επί τοις % του οξαλικού οξέος που διασπάστηκε.

Βιβλιογραφία

1. Σκουλικίδης Θ.Ν. : “Φυσικοχημεία Π1γ” (σελ. 227-659), β έκδοση, Αθήνα, 1976.
2. Γιαννακουδάκης Δ.Α.: “Φυσικοχημεία πρώτου κύκλου” (σελ. 848-884), Θεσσαλονίκη, 1982.
3. Δημοτίκαλη Δ. : ‘Βασικές Αρχές Φωτοχημείας’ Αθήνα 1995.
4. Wayne R.P.: “Photochemistry”, American Elsevier Publishing Co., 1970.
5. Arnold D.R., et al.: “Photochemistry. An Introduction”, Academic Press, 1974.
6. Barltrop J.A., and Coyle J.D.: “Principles in Photochemistry”, John Wiley, 1978.
7. Calvert J.G., and J.N. Pitts, Jr. : “Photochemistry”, John Wiley, 1966.
8. Turro N.J.: “Molecular Photochemistry”, W.A. Benjamin, 1965.

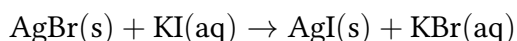
Κεφάλαιο 12

Μελέτη της κινητικής ετερογενούς αντίδρασης: Προσβολή AgBr από KJ και παρατήρηση στο μικροσκόπιο

Δήμητρα Δημοσικάλη (Καθηγήτρια), Μαρία Καρόγλου (ΕΔΙΠ),
Αντώνης Καραντώνης (Αναπλ. Καθηγητής)

12.1 Σκοπός της άσκησης

Στην άσκηση αυτή παρακολουθείται η χρονική εξέλιξη της ετερογενούς αντίδρασης του στερεού βρωμιούχου αργύρου με διάλυμα ιωδιούχου καλίου,



και διαπιστώνεται αν ο ρυθμός της αντίδρασης καθορίζεται από την κινητική της αντίδρασης ή την διάχυση. Επίσης, προσδιορίζεται η παρατηρούμενη ειδική ταχύτητα της ετερογενούς αντίδρασης.

12.2 Θεωρητικό μέρος

Μία χημική αντίδραση όπου κάποιο από τα αντιδρώντα είναι στερεό (S) και κάποιο άλλο (A) βρίσκεται στην υγρή (συνήα υδατική) φάση ονομάζεται *ετερογενής αντίδραση*. Στην περίπτωση που το προϊόν της αντίδρασης (P) είναι διαλυτό στην υδατική φάση, τότε το γενικό σχήμα μίας ετερογενούς αντίδρασης είναι το εξής,



ενώ, αν το προϊόν παραμένει ως δυσδιάλυτο στην επιφάνεια του στερεού (S), τότε,



Σε κάθε περίπτωση, η ετερογενής αντίδραση μπορεί να θεωρηθεί ως μία διεργασία δύο, τουλάχιστον, σταδίων. Το πρώτο στάδιο είναι η μεταφορά των σωματιδίων του A στην επιφάνεια του στερεού S και το δεύτερο στάδιο η αντίδραση των A και S προς το προϊόν P. Ο ρυθμός μετατροπής των A και S στο προϊόν θα καθορίζεται από το ποιο από τα δύο στάδια είναι το *βραδύτερο*.

Στην περίπτωση που ο ρυθμός της χημικής αντίδρασης είναι πολύ πιο αργός από το ρυθμό που τα σωματίδια του A μεταφέρονται προς την επιφάνεια του S, τότε ο ρυθμός της διεργασίας καθορίζεται πλήρως από την κινητική της αντίδρασης. Δηλαδή, το *το στάδιο που καθορίζει το ρυθμό* είναι η αντίδραση, και η μεταφορά των σωματιδίων μπορεί να αγνοηθεί. Ας μελετήσουμε την αντίδραση που περιγράφεται από την Εξ. (12.2) όταν το στάδιο που καθορίζει το ρυθμό είναι η κινητική της αντίδρασης. Εφόσον η αντίδραση είναι αργή, η συγκέντρωση του A παραμένει πρακτικά σταθερή, ίση με c_A^* mol/L, οπότε ενώ ο ρυθμός παραγωγής του προϊόντος θα είναι,

$$\frac{dn_P}{dt} = kc_A^* \quad (12.3)$$

όπου n_P τα γραμμομόρια που παράγονται και k η σταθερά της αντίδρασης εκφρασμένη σε L/s. Συνεπώς, μετά από ολοκλήρωση προκύπτει ότι τα γραμμομόρια του προϊόντος κάθε χρονική στιγμή είναι,

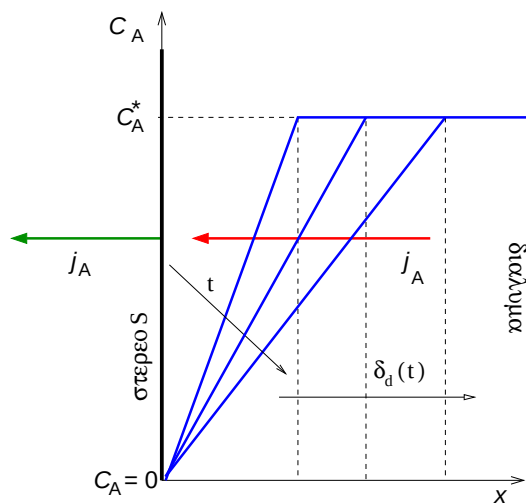
$$n_P(t) = kc_A^*t \quad (12.4)$$

συνεπώς, η μάζα του παραγόμενου προϊόντος είναι $m_P(t) = kM_{r,p}c_A^*t$, όπου $M_{r,p}$ το μοριακό βάρος του προϊόντος. Ανάλογα, ο όγκος του προϊόντος είναι $V_P(t) = \frac{kM_{r,p}c_A^*}{d_P}t$, όπου d_P η πυκνότητα του στερεού προϊόντος. Αν η ανάπτυξη του προϊόντος γίνεται σε μία διάσταση, τότε $V_P(t) = A_S\delta(t)$, οπότε το πάχος του παραγόμενου προϊόντος είναι,

$$\delta(t) = k_{obs}t \quad (12.5)$$

όπου $k_{obs} = \frac{kM_{r,p}c_A^*}{d_P A_S}$, η παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης, εκφρασμένη σε dm/s. Άρα, αν είναι δυνατή η παρατήρηση της ανάπτυξης του προϊόντος P σε μία διάσταση, το πάχος $\delta(t)$ του προϊόντος θα μεταβάλλεται γραμμικά στο χρόνο.

Στην περίπτωση που η μεταφορά του αντιδρώντος είναι το στάδιο που καθορίζει το ρυθμό, τότε η κινητική της αντίδρασης μπορεί να αγνοηθεί. Το *στάδιο που καθορίζει το ρυθμό* είναι η *διάχυση*, δηλαδή η μεταφορά των σωματιδίων του



Σχήμα 12.1: Διάχυση σωματιδίων του A προς την επιφάνεια του στερεού S και κατανομή της συγκέντρωσης, σύμφωνα με το μοντέλο Nernst-Brünnner.

A από περιοχές υψηλής συγκέντρωσης, προς περιοχές χαμηλής συγκέντρωσης. Άρα, ο ρυθμός παραγωγής του προϊόντος θα είναι,

$$\frac{dn_p}{dt} = -A_s j_A \quad (12.6)$$

όπου j_A η διάχυση των σωματιδίων A στην επιφάνεια που γίνεται η αντίδραση (δηλαδή στην επιφάνεια του στερεού), εκφρασμένη σε γραμμομόρια ανά μονάδα επιφάνειας ανά μονάδα χρόνου. Ακολουθώντας τους συλλογισμούς της προηγούμενης παραγράφου, η μεταβολή του πάχους της στοιβάδας του στερεού προϊόντος που παράγεται θα είναι,

$$\frac{d\delta}{dt} = -\frac{M_{r,A}}{d_p} j_A \quad (12.7)$$

Η τιμή της διάχυσης των σωματιδίων του A στην επιφάνεια του στερεού θα δίνεται από τον 1ο νόμο του Fick, δηλαδή,

$$j_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad (12.8)$$

Ας υπολογίσουμε τώρα, την χρονική εξέλιξη του πάχους του παραγόμενου προϊόντος όταν ο ρυθμός της αντίδρασης καθορίζεται από τη διάχυση.

Αν θεωρήσουμε ότι το μοντέλο των Nernst-Brünnner περιγράφει ικανοποιητικά τη διάχυση. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η κατανομή της συγκέντρωσης

του Α που αντιδρά στην επιφάνεια του στερεού S θα είναι, (βλ. Σχ. 12.1),

$$c_A(x, t) = \begin{cases} c_A(0, t) + \frac{c_A^* - c_A(0, t)}{\delta_d(t)} x, & x \leq \delta_d(t) \\ c_A^*, & x > \delta_d(t) \end{cases}$$

Τότε, ο 1ος νόμος του Fick γράφεται,

$$j_A = -D_A \frac{c_A^* - c_A}{\delta_d(t)} \quad (12.9)$$

όπου c_A η συγκέντρωση του Α στην επιφάνεια του στερεού και $\delta_d(t)$ το μήκος της στοιβάδας διάχυσης. Αλλά, προκειμένου το Α να φτάσει στην επιφάνεια του στερεού διαχέεται μέσω του στερεού προϊόντος Συνεπώς, το πάχος της στοιβάδας διάχυσης ταυτίζεται με το πάχος της στοιβάδας του στερεού προϊόντος, δηλαδή $\delta_d(t) = \delta(t)$. Επίσης, εφόσον η αντίδραση είναι ταχύτατη, η συγκέντρωση του αντιδρώντος στην επιφάνεια του στερεού είναι μηδέν (όσο αντιδρών καταφθάνει στην επιφάνεια αντιδρά ακαριαία). Άρα, η ροή του Α θα δίνεται από τη σχέση,

$$j_A = -D_A \frac{c_A^*}{\delta(t)} \quad (12.10)$$

Συνδυάζοντας τις Εξ. (12.7) και (12.10) προκύπτει ότι το πάχος της στοιβάδας του στερεού προϊόντος θα δίνεται από την παρακάτω διαφορική εξίσωση,

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{M_{r,A} D_A c_A^*}{d_p \delta(t)} \quad (12.11)$$

Η λύση της εξίσωσης αυτής είναι,

$$\delta(t) = k'_{\text{obs}} \sqrt{t} \quad (12.12)$$

όπου $k'_{\text{obs}} = \sqrt{2M_{r,A} D_A c_A^* / d_p}$. Παρατηρούμε, λοιπόν, ότι αν ο ρυθμός της αντίδρασης καθορίζεται από τη διάχυση, το πάχος της στοιβάδας του στερεού προϊόντος θα είναι ανάλογο της ρίζας του χρόνου της αντίδρασης, σε αντίθεση με την περίπτωση που ο ρυθμός καθορίζεται από την κινητική όπου το πάχος της στοιβάδας του στερεού προϊόντος θα είναι ανάλογο του χρόνου της αντίδρασης. Το κριτήριο αυτό μπορεί να εφαρμοσθεί ώστε να διακριθεί ο μηχανισμός της αντίδρασης, δηλαδή ποιο από τα δύο στάδια (διάχυση ή κινητική) είναι το πιο αργό και από τις αντίστοιχες εξαρτήσεις να προσδιορισθεί η παρατηρούμενη ειδική ταχύτητα της αντίδρασης.

12.3 Πειραματικό μέρος

Η εργαστηριακή άσκηση αποτελείται από δύο μέρη: α) Ετοιμασία δοκιμίων για το μικροσκόπιο (βλ. Παράρτημα VI) και β) Παρακολούθηση της αντίδρασης στο μικροσκόπιο. Για το πρώτο μέρος χρειάζεται ένας φούρνος που να θερμαίνεται τουλάχιστον μέχρι τους 600 °C και για το δεύτερο ένα οπτικό μικροσκόπιο.

12.3.1 Παρασκευή των δοκιμίων AgBr

Τοποθετείται σε γυάλινη αντικειμενοφόρο πλάκα ένας μικρός κόκκος AgBr και σκεπάζεται με καλυπτρίδα (Σχ. 12.2). Το όλο σύστημα μπαίνει στο φούρνο και θερμαίνεται πάνω από τους 434 °C, που είναι το σημείο τήξεως του AgBr. Όταν ο κόκκος του AgBr αρχίσει να τήκεται ασκείται πίεση στην καλυπτρίδα με μία λαβίδα και ο λιωμένος κόκκος γίνεται μια λεπτή στοιβάδα μεταξύ της αντικειμενοφόρου πλάκας και της καλυπτρίδας. Το δοκίμιο ψύχεται αργά για να αποφευχθεί ο εγκλωβισμός αέρα μέσα στη στοιβάδα, οπότε λαμβάνεται μονοκρυστάλλος AgBr. Παρασκευάζονται τέσσερα δοκίμια.

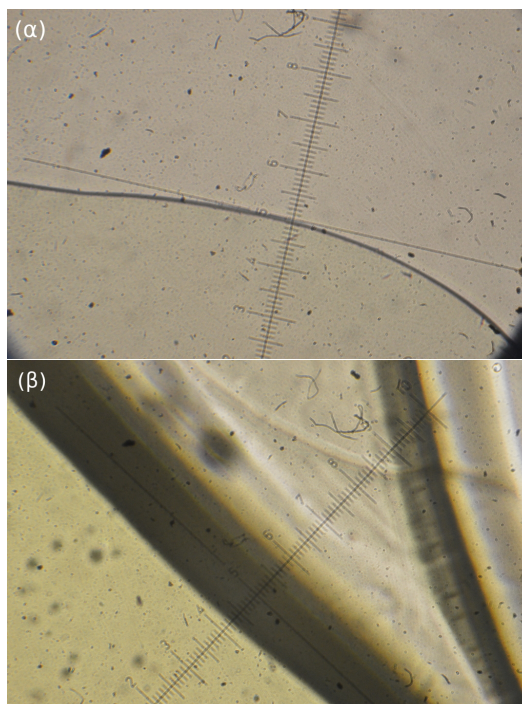


Σχήμα 12.2: Αντικειμενοφόρος πλάκα – Καλυπτρίδα.

12.3.2 Διεξαγωγή των μετρήσεων

Το δοκίμιο τοποθετείται σε θερμοκρασία δωματίου κάτω από τη φωτεινή ακτίνα του μικροσκοπίου. Με την βοήθεια της ευθείας του μικρομετρικού κοχλία βρίσκεται ένα σχετικά ευθύγραμμο τμήμα στο μέτωπο του δείγματος AgBr. Σε μία πλευρά της καλυπτρίδας τοποθετούνται μερικές σταγόνες διαλύματος 0.5 M KJ. Το διάλυμα του KJ εισέρχεται, λόγω τριχοειδών δυνάμεων, μεταξύ της αντικειμενοφόρου πλάκας και της καλυπτρίδας, έρχεται σε επαφή με το μέτωπο του AgBr και ξεκινάει η χημική αντίδραση του AgBr με το KJ. Μόλις το KJ φτάσει στο μέτωπο του AgBr αρχίζει η χρονομέτρηση.

Σε τακτά χρονικά διαστήματα μετρείται το πλάτος της μαύρης ζώνης του AgJ που σχηματίζεται με τη βοήθεια του μικρομετρικού κοχλία. Ο AgJ παράγεται προς τα μέσα λόγω της διάχυσης του υγρού KJ διαμέσου των κόκκων



Σχήμα 12.3: (α) Μέτωπο του AgBr πριν την έναρξη της αντίδρασης (σκοτεινή περιοχή) και (β) σχηματισμός στερεού AgJ μετά από αντίδραση του στερεού AgBr με διάλυμα KJ (σκοτεινή περιοχή).

(στρώμα) του στερεού AgJ που έχει ήδη σχηματιστεί. Αυτή η ζώνη του AgJ αποτελεί την στοιβάδα διάχυσης του KJ. Μόλις το KJ συναντήσει AgBr πραγματοποιείται η χημική αντίδραση, δηλαδή σχηματίζεται νέα ποσότητα (στρώμα) AgJ. Αν το αργό στάδιο είναι η διάχυση του KJ μέσα στο στερεό AgJ, τότε ο ρυθμός καθορίζεται από τη διάχυση, ενώ αν το αργό στάδιο είναι η αντίδραση, τότε ο ρυθμός καθορίζεται από την κινητική της αντίδρασης. Το στρώμα του AgJ παράγεται και προς τα έξω επειδή ο AgJ έχει μεγαλύτερο μοριακό όγκο από τον AgBr. Ο AgJ που παράγεται είναι πιο σκοτεινός από τον AgBr, γιατί σαν πιο μικρόκοκκος έχει μεγαλύτερη εξωτερική επιφάνεια και απορροφά περισσότερο το λευκό φως.

12.3.3 Υπολογισμοί

Τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόζονται στις εξισώσεις $\delta = k_{\text{obs}}t$ και $\delta = k'_{\text{obs}}\sqrt{t}$. Για την πρώτη περίπτωση καταστρώνεται διάγραμμα με τεταγμένες το πλάτος του στρώματος δ του AgJ σε μm και τετμημένες τον χρόνο σε s. Αν το δείγμα ακολουθεί αυτήν την εξίσωση, το στάδιο που καθορίζει το ρυθμό

είναι η κινητική της αντίδρασης και η γραφική παράσταση πρέπει να είναι ευθεία γραμμή με θετική κλίση, από την οποία υπολογίζεται η σταθερά ταχύτητας k_{obs} της αντίδρασης. Οι διαστάσεις του k είναι $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Για τη δεύτερη περίπτωση, καταστρώνεται διάγραμμα με τεταγμένες το πλάτος του στρώματος δ του AgJ σε μm και τετμημένες την τετραγωνική ρίζα του χρόνου σε $\text{s}^{1/2}$. Αν το στάδιο που καθορίζει το ρυθμό είναι η διάχυση, η γραφική παράσταση πρέπει να είναι ευθεία γραμμή με θετική κλίση, από την οποία υπολογίζεται η σταθερά ταχύτητας k'_{obs} . Οι διαστάσεις του k'_{obs} είναι $\mu\text{m s}^{-1/2}$.

Βιβλιογραφία

1. Θ. Σκουλικίδης, *Εργαστηριακές ασκήσεις και μέθοδοι Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας*, Αθήνα, 3η Έκδοση, 1973.
2. K.J. Laidler. *Chemical Kinetics*. Harper & Row Publishers, New York, 3 edition, 1987.
3. W. Nernst. Theorie der reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen systemen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 47 (1904) 52-55.
4. E. Brünner. Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen systemen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 43 (1904) 56-102.

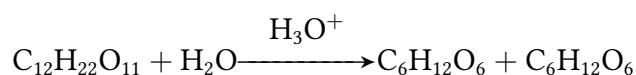
Κεφάλαιο 13

Κινητική μελέτη της όξινης υδρόλυσης (ιμβερτοποίησης) της σακχαρόζης

Σ. Πολυμένης (Επικ. Καθηγητής), Σ. Καραμάνου (Δρ. Χημικός Μηχανικός)
Γ. Γρηγοριάδης (ΕΔΙΠ), Α. Καραντώνης (Αναπλ. Καθηγητής)

13.1 Σκοπός της άσκησης

Σκοπός της άσκησης είναι μελέτη της κινητικής μίας ομογενούς ψευδομονομοριακής χημικής αντίδρασης. Ειδικότερα, στην άσκηση αυτή προσδιορίζεται η κινητική σταθερά της υδρόλυσης σακχαρόζης προς γλυκόζη και φρουκτόζη, υπό την καταλυτική επίδραση υδροξονίων,



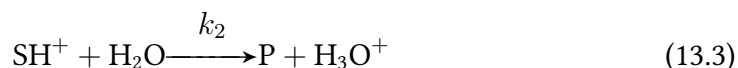
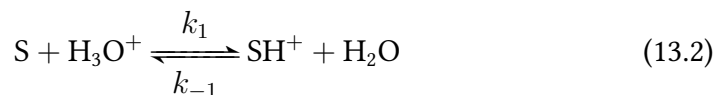
13.2 Θεωρητικό μέρος

13.2.1 Ειδική όξινη κατάλυση

Ο ρυθμός πολλών χημικών αντιδράσεων αυξάνεται με μείωση του pH του διαλύματος, δηλαδή με αύξηση της περιεκτικότητας σε υδρογονοκατιόντα. Στις περιπτώσεις αυτές λέμε πως οι αντιδράσεις αυτές *καταλύονται* από τα υδρογονοκατιόντα, παρατηρείται, δηλαδή *ειδική όξινη κατάλυση*,



Ένας μηχανισμός που ερμηνεύει την ειδική όξινη κατάλυση είναι ο πρωτολυτικός μηχανισμός,



Αν το δεύτερο στάδιο της αντίδρασης είναι αργό (δηλαδή αν $k_2 \ll k_{-1}$) τότε λέμε ότι το στάδιο αυτό είναι αυτό που *ελέγχει το ρυθμό*. Στην περίπτωση αυτή, το πρώτο στάδιο βρίσκεται σε κατάσταση ψευδο-ισορροπίας κάθε χρονική στιγμή ($r_1 = 0$), δηλαδή, το ενδιάμεσο SH^+ ικανοποιεί τη σχέση,

$$c_{SH^+} = \frac{k_1}{k_{-1}} c_S c_{H^+} \quad (13.4)$$

όπου έχει αγνοηθεί η συγκέντρωση του νερού (διαλύτη) που είναι σε περίσσεια. Ο ρυθμός της αντίδρασης θα ταυτίζεται με αυτόν του δευτέρου σταδίου, $r_2 = k_2 c_{SH^+}$, οπότε,

$$r = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} c_S c_{H^+} \quad (13.5)$$

Διαπιστώνουμε ότι ο ρυθμός εξαρτάται από την συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων στο διάλυμα και ότι η παρατηρούμενη ειδική ταχύτητα της αντίδρασης είναι $k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}$. Σύμφωνα με την ανάλυση αυτή, η αντίδραση ειδικής όξινης κατάλυσης υπό τις παραπάνω συνθήκες θα είναι μία αντίδραση 2ης τάξης (1ης τάξης ως προς το αντιδρών S και 1ης τάξης ως προς τα υδρογονοκατιόντα). Αν η συγκέντρωση ενός από τα δύο αυτά χημικά είδη είναι σε περίσσεια, τότε μπορεί να θεωρηθεί σταθερή (αμετάβλητη στο χρόνο) και η αντίδραση καθίσταται *ψευδο-πρώτης τάξης*. Για παράδειγμα, αν ο καταλύτης βρίσκεται σε περίσσεια, τότε,

$$r = k c_S \quad (13.6)$$

όπου $k = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} c_{H^+}^0$. Στην περίπτωση αυτή, ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του S θα είναι $dc_S/dt = -r$, δηλαδή,

$$\frac{dc_S}{dt} = -k c_S \quad (13.7)$$

με λύση,

$$c_S(t) = c_S^0 e^{-kt} \quad (13.8)$$

όπου c_S^0 η αρχική ποσότητα του αντιδρώντος S . Παρατηρούμε ότι η χρονική εξέλιξη της συγκέντρωσης του αντιδρώντος (και φυσικά του προϊόντος) εξαρτάται

από την ειδική ταχύτητα k . Η ειδική ταχύτητα ομογενών αντιδράσεων εξαρτάται από τη θερμοκρασία και η εξάρτηση αυτή συχνά ακολουθεί την εξίσωση Arrhenius,

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (13.9)$$

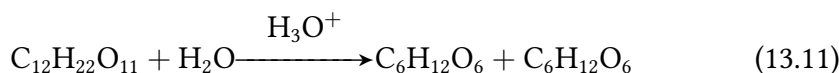
όπου A ο παράγοντας συχνότητας, E_a η ενέργεια ενεργοποίησης, T η θερμοκρασία και R η σταθερά των αερίων. Ο παράγοντας συχνότητας και η ενέργεια ενεργοποίησης μπορούν να προσδιορισθούν αν προσδιορισθεί πειραματικά η k σε διαφορετικές θερμοκρασίες και καταστρωθεί ένα διάγραμμα του λογαρίθμου της ειδικής ταχύτητας ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας, καθώς η εξίσωση Arrhenius μπορεί να γραφεί ως εξής,

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (13.10)$$

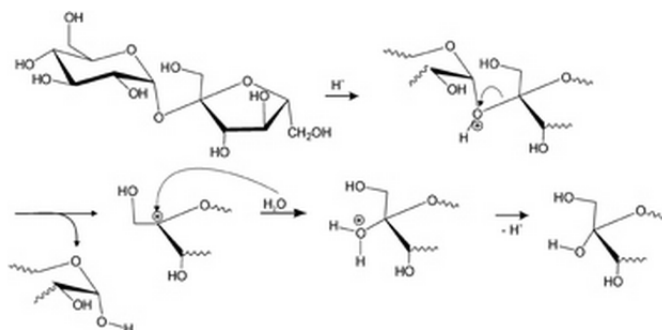
Προφανώς, από την κλίση και την αποτέμνουσα προσδιορίζονται τα μεγέθη A και E_a .

13.3 Ιμβερτοποίηση του καλαμοσακχάρου

Σκοπός της συγκεκριμένης άσκησης είναι ο προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης, E_a , της παρακάτω αντίδρασης,



όπου ένα μόριο καλαμοσακχάρου ή σακχαρόζης υδρολύεται σε όξινο περιβάλλον και μετατρέπεται σε ένα μόριο γλυκόζης και ένα μόριο φρουκτόζης. Ειδικότερα, η αντίδραση ακολουθεί τον παρακάτω μηχανισμό:

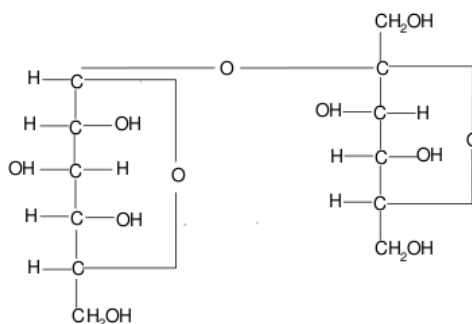


Η αντίδραση αυτή ακολουθεί τον πρωτολυτικό μηχανισμό όπου παρατηρείται ειδική όξινη κατάλυση. Εδώ καταλυτικά λειτουργούν τα οξόνια, τα οποία

προέρχονται από τον ιοντισμό του ισχυρού οξέος, το οποίο έχει προστεθεί στο υδατικό διάλυμα του καλαμοσακχάρου. Γενικά οι δισακχαρίτες (δηλ. μόρια τα οποία προκύπτουν από την συμπύκνωση δύο μορίων μονοσακχαριτών) υδρολύονται είτε χημικά, δηλ. με θέρμανση παρουσία ισχυρού οξέος, είτε ενζυματικά, δηλ. παρουσία βιοκαταλύτη. Η αντίδραση είναι ψευδομονομοριακή και η ταχύτητά της είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των H_3O^+ καθώς ακολουθούν κινητική 1ης τάξης. Η κινητική της αντίδρασης αυτής θα μελετηθεί πειραματικά μελετώντας την *στροφή του πολωμένου φωτός* που παρατηρείται κατά την πορεία της αντίδρασης και την μετατροπή του αντιδρώντος στα προϊόντα.

Η υδρόλυση των δισακχαριτών ονομάζεται *αναστροφή* ή *ιμβερτοποίηση*. Η ονομασία προέρχεται από την υδρόλυση του καλαμοσακχάρου, η οποία αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα. Και οι τρεις οργανικές ενώσεις, που συμμετέχουν στην παραπάνω αντίδραση, περιέχουν ασύμμετρα άτομα C άρα είναι οπτικά ενεργές, δηλ. στρέφουν το επίπεδο ταλάντωσης του πολωμένου φωτός (βλ. Παράρτημα VII). Το καλαμοσάκχαρο και τα διαλύματά του είναι δεξιόστροφα, δηλ. στρέφουν δεξιά το επίπεδο ταλάντωσης του πολωμένου φωτός. Κατά την υδρόλυσή του, λαμβάνονται σε ίσο αριθμό γραμμομορίων D-γλυκόζης, η οποία είναι δεξιόστροφη, και D-φρουκτόζης, η οποία είναι αριστερόστροφη. Όμως η ειδική στροφική ικανότητα $[\alpha]$ της D-φρουκτόζης είναι κατά απόλυτη τιμή μεγαλύτερη από εκείνη της D-γλυκόζης και άρα το ισομοριακό μίγμα D-γλυκόζης και D-φρουκτόζης, που προκύπτει από την υδρόλυση του δεξιόστροφου καλαμοσακχάρου είναι τελικά αριστερόστροφο. Κατά συνέπεια παρατηρείται αναστροφή του επιπέδου ταλάντωσης του πολωμένου φωτός κατά την πορεία της αντίδρασης.

Παρακάτω δίνεται ο συντακτικός τύπος του καλαμοσακχάρου, όπου παρατηρείται ο γλυκοζιτικός δεσμός, C-O-C, μεταξύ του 1ου ατόμου C της D-γλυκόζης και του 2ου ατόμου C της D-φρουκτόζης (α-1.2-γλυκοζιτικός δεσμός),



Η γωνία στροφής του επιπέδου πόλωσης του φωτός συνδέεται με την περιε-

κτικότητα της οπτικά ενεργής ουσίας μέσω της σχέσης,

$$\alpha = \frac{[\alpha]cl}{100} = \frac{[\alpha]CMI}{1000} \quad (13.12)$$

όπου: c περιεκτικότητα σε g ανά 100 ml (διαλύματος), l μήκος σωλήνα πολωσιμέτρου σε dm, C συγκέντρωση σε mol/l, M μοριακό βάρος της διαλυμένης οπτικά ενεργής ουσίας, $[\alpha]$ ειδική στροφική ικανότητα.

Η γωνία στροφής για διάλυμα μίγματος οπτικά ενεργών ουσιών θα είναι ίση με το άθροισμα των επί μέρους γωνιών στροφής κάθε συστατικού (προσθετική ιδιότητα).

$$\alpha_{\text{tot}} = \frac{1}{1000} \sum [\alpha]_i C_i M_i \quad (13.13)$$

Για την αρχική κατάσταση καλαμοσακχάρου, δηλαδή για χρόνο $t = 0$ θα έχουμε :

$$\alpha_0 = \frac{l}{1000} [\alpha]_k C_0 M_k \quad (13.14)$$

Αν μετά την πάροδο χρόνου t η συγκέντρωση του καλαμοσακχάρου μεταβληθεί κατά x (mol/l), τότε x θα είναι και η συγκέντρωση της γλυκόζης και της φρουκτόζης που σχηματίστηκαν. Συνεπώς για τη γωνία στροφής του συστήματος σε χρόνο t θα έχουμε:

$$\alpha_t = \frac{l}{1000} [[\alpha]_k (C_0 - x) M_k + [\alpha]_{gl} x M_{gl} + [\alpha]_{fr} x M_{fr}] \quad (13.15)$$

Επειδή όμως,

$$[\alpha]_{gl} M_{gl} + [\alpha]_{fr} M_{fr} - [\alpha]_k M_k = \text{const} = K \quad (13.16)$$

αντικατάσταση της Εξ. (13.15) στην Εξ. (13.16) έχουμε,

$$\alpha_t = \frac{k}{1000} ([\alpha]_k C_0 M_k + xK) \quad (13.17)$$

από την Εξ. (13.14) έχουμε,

$$[\alpha]_k C_0 M_k = 1000 \frac{\alpha_0}{l} \quad (13.18)$$

οπότε, αντικαθιστώντας την Εξ. (13.18) στην Εξ. (13.17) και λύνοντας ως προς x έχουμε,

$$x = \frac{\alpha_t - \alpha_0}{l} 1000K \quad (13.19)$$

Μετά την πλήρη όμως υδρόλυση του καλαμοσακχάρου οι συγκεντρώσεις της γλυκόζης και της φρουκτόζης θα είναι πρακτικά ίσες προς την αρχική συγκέντρωση του καλαμοσακχάρου. Συνεπώς θα έχουμε,

$$\alpha_\infty = \frac{1}{1000} ([\alpha]_{gl} C_0 M_{gl} + [\alpha]_{fr} C_0 M_{fr}) \quad (13.20)$$

Έτσι για την διαφορά $\alpha_\infty - \alpha_0$ από τις Εξ. (13.14), (13.16) και (13.20) τελικά παίρνουμε,

$$\alpha_\infty - \alpha_0 = \frac{1}{1000} C_0 K \quad (13.21)$$

Επομένως,

$$C_0 = \frac{\alpha_\infty - \alpha_0}{l} \frac{1000}{K} \quad (13.22)$$

Από τις Εξ. (13.19) και (13.22) η συγκέντρωση C υπολογίζεται,

$$C = C_0 - x = \frac{\alpha_\infty - \alpha_0}{l} \frac{1000}{K} \quad (13.23)$$

Άρα, από τις Εξ. (13.22) και (13.23) προκύπτει,

$$\frac{C_0}{C} = \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \quad (13.24)$$

Για τις αντιδράσεις πρώτης τάξεως, όμως, σύμφωνα με την Εξ. (13.8), είναι,

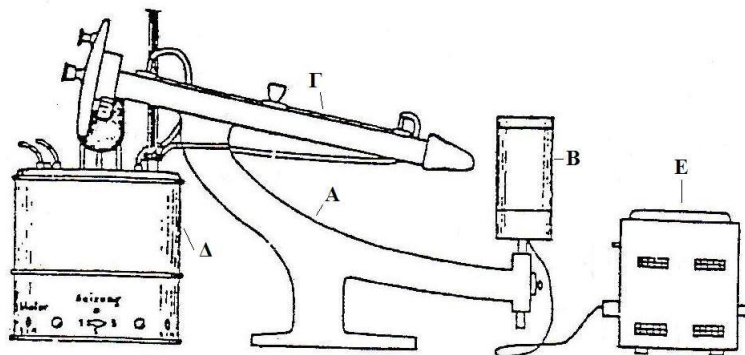
$$C = C_0 e^{-kt} \Rightarrow \ln \frac{C_0}{C} = kt \Rightarrow k = \frac{2.303}{t} \log \frac{C_0}{C} \quad (13.25)$$

και σύμφωνα με την Εξ. (13.24), θα είναι,

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \quad (13.26)$$

Η μελέτη της χρονικής εξέλιξης της αντίδρασης ιμβερτοποίησης του καλαμοσακχάρου γίνεται βάση της τιμής της γωνίας στροφής του διαλύματος. Το διάλυμα προκαλεί στροφή του επιπέδου ταλάντωσης του γραμμικά πολωμένου φωτός γύρω από άξονα, που συμπίπτει με τη διεύθυνση της αρχικής ακτίνας.

Η στροφή του επιπέδου ταλάντωσης του φωτός από οπτικά ενεργές ουσίες μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: Το γραμμικά πολωμένο φως μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχεται από τη σύνθεση δύο κυκλικά πολωμένων κυμάτων στα οποία το άνυσμα $\vec{E}$ στρέφεται με αντίθετη φορά και με την ίδια γωνιακή ταχύτητα. Αν όμως οι γωνιακές ταχύτητες είναι διαφορετικές, όπως συμβαίνει στα οπτικά ενεργά υλικά, το επίπεδο ταλάντωσης του ανύσματος $\vec{E}$ θα έχει στραφεί κατά γωνία α ως προς την αρχική, μετά την έξοδό του από το υλικό. Στο σημείο αυτό θα ήταν σκόπιμο να γίνει μία σύντομη αναφορά στην πόλωση του φυσικού φωτός.



Σχήμα 13.1: A= πολωσίμετρο, B= Λάμπα Νατρίου, Γ= υποδοχέας δείγματος, Δ= κυκλοφοριακός θερμοστάτης, E= μετασχηματιστής

13.4 Πειραματικό μέρος

13.4.1 Διάταξη και μετρήσεις

Χρησιμοποιείται η διάταξη του Σχ. 13.1,

Πριν από την διεξαγωγή των μετρήσεων, ο υποδοχέας δείγματος πρέπει να καθαριστεί σχολαστικά. Εκπλένεται με απιονισμένο νερό και στην συνέχεια με διάλυμα 20% καλαμοσακχάρου. Μόλις τελειώσει ο καθαρισμός του υποδοχέα πληρώνεται με 10.5 mL διαλύματος 20% κ.ό και 0.5 mL απιονισμένου νερού και γίνεται η μέτρηση της γωνία στροφής α_0 . Κατά τη διάρκεια της μέτρησης το πολωσίμετρο είναι συνδεδεμένο με θερμοστάτη, όπου κυκλοφορεί νερό της επιθυμητής θερμοκρασίας.

Αμέσως μετά, καθαρίζεται ο σωλήνας σχολαστικά με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια προστίθενται άλλα 10.5 mL διαλύματος 20% κ.ό. και 0.5 mL πυκνού HCl (~ 12 M), έτσι ώστε να προκύψει διάλυμα ~ 0.5 M τόσο ως προς το οξύ, όσο και ως προς τη σακχαρόζη. Ακολούθως λαμβάνονται τέσσερις μετρήσεις της γωνίας στροφής, στα 5, 10, 15 και 20 min. Οι μετρήσεις λαμβάνονται για θερμοκρασίες 25, 30, 35 και 40 °C.

13.4.2 Υπολογισμοί

Ισχύει ο τύπος,

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \quad (13.27)$$

όπου k η σταθερά ταχύτητας, α_0 η γωνία στροφής του αρχικού διαλύματος α_t η γωνία στροφής σε χρόνο t α_∞ η τελική για κάθε θερμοκρασία γωνία στροφής.

(Αυτή έχει βρεθεί πειραματικά ότι είναι $\alpha_{\infty,25} = -14.3$ °C, $\alpha_{\infty,30} = -13.7$ °C, $\alpha_{\infty,35} = -9$ °C, $\alpha_{\infty,40} = -8.4$ °C).

Καταστρώνεται για κάθε θερμοκρασία διάγραμμα με τεταγμένη τη σχέση,

$$\log(\alpha_0 - \alpha_{\infty})/(\alpha_t - \alpha_{\infty})$$

και τετμημένη το χρόνο t και από την κλίση της ευθείας βρίσκεται το k για κάθε θερμοκρασία. Δεδομένου ότι ισχύει η εξίσωση του Arrhenius $k = Ae^{-E_a/RT}$ καταστρώνεται διάγραμμα με τεταγμένη το $\ln k$ και τετμημένη το $1/T$ (T η απόλυτη θερμοκρασία) και από την κλίση της ευθείας βρίσκεται η ενέργεια ενεργοποίησης E_a της αντίδρασης. Η τεταγμένη στον άξονα των y δίνει το $\ln A$.

Βιβλιογραφία

1. P.M. Leininger and M.Kilpatrick, "The inversion of sucrose", Journal of the American Chemical Society, **60** (1938) 2891-2899.
2. L.J. Heidt and C.B. Purves, "The inversion of sucrose", Journal of the American Chemical Society, **62** (1940) 1006-1009.
3. K.J. Laidler, *Chemical Kinetics*, Harper & Row Publishers, New York, 3 edition, 1987.

Κεφάλαιο 14

Μέτρηση ειδικής επιφάνειας

Α. Μπακόλας (Αναπλ. Καθηγητής)

14.1 Σκοπός της άσκησης

Σκοπός της άσκησης είναι η μελέτη της ρόφησης αερίου στην επιφάνεια στερεού δείγματος και ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας του. Ειδικότερα, στην άσκηση αυτή μελετάται η ρόφηση αζώτου στην επιφάνεια στερεού δείγματος με τη μέθοδο των Brunauer, Emmett και Teller (μέθοδος B.E.T.).

14.2 Θεωρητικό μέρος

14.2.1 Ρόφηση

Στον τομέα της ρόφησης συναντάμε δύο βασικούς όρους: την “προσρόφηση” και την “απορρόφηση”.

Προσρόφηση είναι η διεργασία κατά την οποία άτομα, μόρια ή ιόντα, που βρίσκονται σε υγρή ή σε αέρια φάση, απομακρύνονται με την προσάρτησή τους σε μια κατάλληλη (συνήθως στερεή) διεπιφάνεια, κυρίως με φυσικούς ή/και χημικούς δεσμούς, οπότε συμβαίνει αντίστοιχα, η φυσική ή/και η χημική προσρόφηση. Μία τέτοια διεργασία μπορεί να παρατηρηθεί στη διεπιφάνεια δύο οποιωνδήποτε φάσεων, όπως στη διεπιφάνεια υγρού-υγρού, αερίου-υγρού, αερίου-στερεού ή υγρού-στερεού. Η προσροφούσα φάση ονομάζεται προσροφητικό μέσο ή απλώς προσροφητικό ή προσροφητής, ενώ η φάση που προσροφάται, προσροφούμενη ουσία ή απλώς προσροφούμενη ή προσρόφημα.

Η απορρόφηση, αντίθετα, είναι μία διεργασία κατά την οποία τα μόρια ή άτομα της προσροφούμενης ουσίας διεισδύουν σχεδόν ομοιόμορφα ανάμεσα

στα μόρια ή άτομα του προσροφητικού μέσου. Έτσι, γίνεται διάκριση από το κυρίως φαινόμενο της προσρόφησης που λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια.

Σε αρκετές περιπτώσεις έχει διαπιστωθεί ότι η προσρόφηση συνοδεύεται εν μέρει και από απορρόφηση. Για το λόγο αυτό, για την περιγραφή της διεργασίας χρησιμοποιείται συλλογικά ο όρος ρόφηση.

Οι διεργασίες ρόφησης διακρίνονται σε δύο διαφορετικά είδη:

1. Στη φυσική ρόφηση
2. Στη χημική ρόφηση

Η διαφορά μεταξύ φυσικής προσρόφησης (φυσιορόφησης) και χημικής προσρόφησης (χημειορόφησης), αποδίδεται στη διαφορετική φύση και στο μέγεθος των δυνάμεων που συγκρατούν τα μόρια στην επιφάνεια του στερεού. Παρακάτω αναφέρονται συνοπτικά οι διαφορές μεταξύ φυσικής και χημικής προσρόφησης:

- Στη φυσική ρόφηση τα μόρια συγκρατούνται με ασθενείς δυνάμεις τύπου Van der Waals ή και με ηλεκτροστατικές δυνάμεις πόλωσης. Οι ενέργειες μεταξύ προσροφούμενων συστατικών και επιφάνειας του στερεού, δηλαδή η θερμότητα ρόφησης, δεν ξεπερνούν τις 10 Kcal/mol.
- Αντίθετα στη χημειορόφηση οι δυνάμεις είναι χημικές και οι θερμότητες ρόφησης είναι της τάξης των θερμοτήτων αντιδράσεων που υπερβαίνουν τις 20 Kcal/mol.
- Στη φυσική ρόφηση η κάλυψη της επιφάνειας μπορεί να είναι πολυστρωματική σε αναλογία με την υγροποίηση των αερίων, δεδομένου ότι η εκλυόμενη θερμότητα είναι της αυτής τάξης μεγέθους με τη θερμότητα υγροποίησης. Στη χημειορόφηση η κάλυψη είναι μονομοριακή.
- Η φυσική ρόφηση είναι ταχύτατη διεργασία και δεν απαιτείται ενεργοποίηση των μορίων. Αντίθετα η χημειορόφηση είναι ενεργοποιημένη.
- Η φυσική ρόφηση είναι ανεξάρτητη από τη χημική φύση των ουσιών που προσροφούνται. Η χημική ρόφηση είναι εξειδικευμένη διεργασία και εξαρτάται άμεσα από τη φύση των προσροφούμενων ουσιών.
- Η φυσική ρόφηση είναι αντιστρεπτή διεργασία, ενώ η χημική είναι αναντίστρεπτη.
- Η φυσική ρόφηση είναι εξώθερμο φαινόμενο, ενώ η χημειορόφηση είναι συνήθως ενδόθερμη.

14.2.2 Ισόθερμες φυσικής ρόφησης

Η φυσική ρόφηση, σε αντίθεση με τη χημική, δεν περιορίζεται σε μονοστρώματα προσροφούμενων αερίων, αλλά επεκτείνεται σε πολυστρώματα, καθώς οι δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ προσροφητή και προσροφούμενου αερίου είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτές που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων ενός υγρού. Επιπλέον η φυσική ρόφηση μπορεί να συμβεί μόνο σε θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία συμπύκνωσης του προσροφούμενου αερίου.

Η φυσική ρόφηση προωθείται μέσα από τρεις κυρίως μηχανισμούς, που συχνά πραγματοποιούνται και ταυτόχρονα:

1. Από το γέμισμα των μικρότερων πόρων του στερεού από τα μόρια του αερίου.
2. Από τη μονοστρωματική-πολυστρωματική ρόφηση.
3. Από την τριχοειδή συμπύκνωση του αερίου στους πόρους του στερεού.

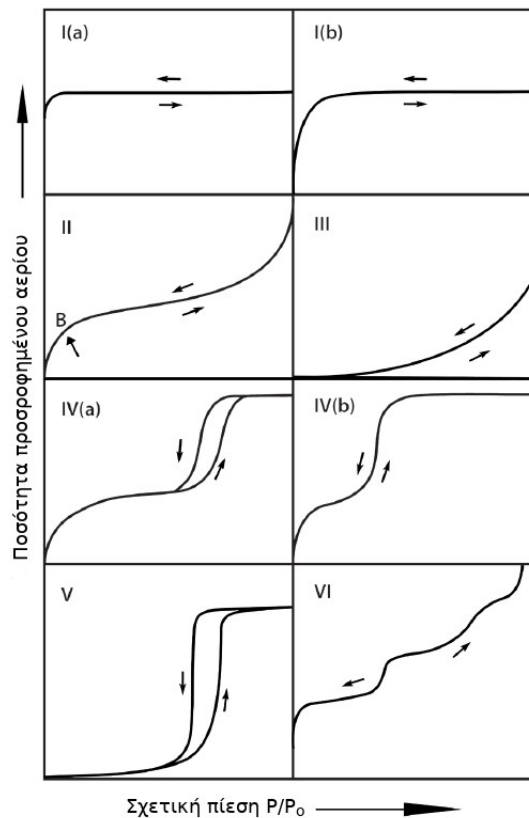
Στη φυσική ρόφηση καθοριστικό ρόλο παίζουν οι ισόθερμες ρόφησης, πρόκειται για ημιεμπειρικές συναρτήσεις που συνδέουν το ποσό της προσροφούμενης ουσίας με την πίεση του προς ρόφηση αερίου σε σταθερή θερμοκρασία. Οι ισόθερμες ρόφησης για ένα σύστημα αερίου-στερεού, δίνονται συνοπτικά από τη σχέση:

$$Q_c = f(P/P_0)T \quad (14.1)$$

Όπου Q_c , ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας, P/P_0 σχετική πίεση και T , απόλυτη θερμοκρασία.

Η πλειοψηφία των ισόθερμων φυσικής ρόφησης μπορεί να καταταχθεί στους έξι τύπους που φαίνονται στο Σχ. 14.1. Οι τύποι I-V είναι εκείνοι που έχουν διατυπωθεί από τους Brunauer, Deming, Deming και (B.D.D.T.) οι οποίοι συχνά αναφέρονται και ως ταξινόμηση Brunauer. Ο τύπος VI (βηματική ισόθερμη) δεν ανήκει στην ταξινόμηση B.D.D.T. και έχει προσδιοριστεί τα τελευταία χρόνια.

Οι ισόθερμες τύπου I χαρακτηρίζονται από μια αρχικά γρήγορη αύξηση του ποσού του αερίου που προσροφάται και μία σχεδόν επίπεδη γραμμή στις υψηλότερες πιέσεις. Στις περισσότερες περιπτώσεις είναι αντιστρεπτές και ο όγκος του προσροφούμενου αερίου φθάνει την οριακή του τιμή V_s , καθώς η σχετική πίεση τείνει προς τη μονάδα. Οι ισόθερμες τύπου I εμφανίζονται αρκετά συχνά, ιδίως σε ενεργούς άνθρακες, ζεόλιθους και silica gels. Για πολλά χρόνια η ερμηνεία αυτής της ισόθερμης βασιζόταν στη θεωρία του Langmuir που αφορά σε μονομοριακή ρόφηση (ενώ ακόμα και σήμερα χρησιμοποιείται ο όρος “ισόθερμη του Langmuir”). Θεωρούνταν ότι η ρόφηση περιοριζόταν σε ένα μονομοριακό στρώμα που αναλογούσε στον όγκο V_s . Σήμερα όμως αναγνωρίζεται ότι το μοντέλο του Langmuir, που περιλαμβάνει τοπική μονομοριακή προσρόφηση σε



Σχήμα 14.1: Τύποι ισόθερμων φυσικής ρόφησης

ομοιογενείς επιφάνειες, είναι ιδεατό. Είναι μάλιστα γνωστή και μια σειρά πειραματικών αποδείξεων που υποστηρίζει ότι οι ισόθερμες τύπου I που δίνονται από άζωτο και άλλα προσροφούμενα αέρια, είναι χαρακτηριστικές ρόφησης σε μικροπορώδη υλικά, ενώ ο μηχανισμός που προωθεί τη ρόφηση είναι περισσότερο αυτός του γεμίσματος των μικροπόρων και λιγότερο της μονομοριακής κάλυψης. Εάν βέβαια η ερμηνεία αυτή είναι σωστή, τότε το οριακό ποσό V_s , ελέγχεται κατά κύριο λόγο από τον όγκο των μικροπόρων και δευτερευόντως από την επιφάνεια του προσροφούμενου αερίου, με συνέπεια η επιφάνεια που υπολογίζεται να είναι μικρότερη της κανονικής.

Οι ισόθερμες τύπου II συναντώνται πιο συχνά όταν η ρόφηση λαμβάνει χώρα σε μη πορώδη στερεά ή σε στερεά με μακροπόρους. Οι ισόθερμες αυτές αντιπροσωπεύουν μονοστρωματική-πολυστρωματική ρόφηση χωρίς διάκριση. Το σημείο καμπής B αναγνωρίστηκε από τους Emmett και Brunauer ως το πέρας του σχηματισμού του μονοστρώματος και η αρχή της δημιουργίας πολυστρωματικής ρόφησης. Με την αύξηση της σχετικής πίεσης ολοκληρώνονται

το δεύτερο και τα επόμενα στρώματα μέχρι τον κορεσμό, όπου ο αριθμός των στρωμάτων γίνεται άπειρος. Η θεωρία των Brunauer, Emmett και Teller (B.E.T.), που προτάθηκε το 1938 παρέχει ένα μοντέλο μελέτης πολυστρωματικής ρόφησης και μια διαδικασία εντοπισμού του σημείου σχηματισμού του μονοστρώματος. Η θεωρία B.E.T. αποτελεί τη βάση μιας εκ των πιο διαδεδομένων μεθόδων προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας ενός στερεού.

Οι ισόθερμες τύπου III είναι κυρτές σε όλο το μήκος του άξονα των πιέσεων και έτσι δεν μπορεί να προσδιοριστεί κάποιο σημείο καμπής. Ισόθερμες αυτού του τύπου είναι σχετικά σπάνιες (για παράδειγμα η ρόφηση υδρατμών σε γραφίτες ή σε πολυαιθυλένιο) και χαρακτηρίζονται από ενέργειες ρόφησης μικρότερες των ενεργειών υδροποίησης των προσροφούμενων αερίων, δηλαδή από ασθενείς αλληλεπιδράσεις προσροφητών και προσροφούμενων αερίων.

Οι ισόθερμες τύπου IV λαμβάνονται από πολλούς μεσοπορώδεις βιομηχανικούς ροφητές. Η αύξηση της κλίσης σε υψηλότερες σχετικά πιέσεις δείχνει μια αυξημένη λήψη προσροφημένης ουσίας καθώς οι πόροι γεμίζουν. Όπως και στις ισόθερμες τύπου II, η καμπή στις ισόθερμες τύπου IV δημιουργείται κοντά στην ολοκλήρωση της πρώτης μονοστοιβάδας (μονοστρώματος). Ιδιαίτερα γνωρίσματα του τύπου IV είναι οι βρόγχοι υστέρησης που εμφανίζονται όταν το τμήμα της ισόθερμης προσρόφησης δεν συμπίπτει με το τμήμα της ισόθερμης εκρόφησης. Αυτοί οι βρόγχοι σχετίζονται με την τριχοειδή συμπύκνωση που λαμβάνει χώρα στους μεσοπόρους και χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της κατανομής του μεγέθους πόρων. Στην περίπτωση αυτή ισχύει η εξίσωση Kelvin (επέκταση της εξίσωσης Young-Laplace) και δίνεται από τη σχέση:

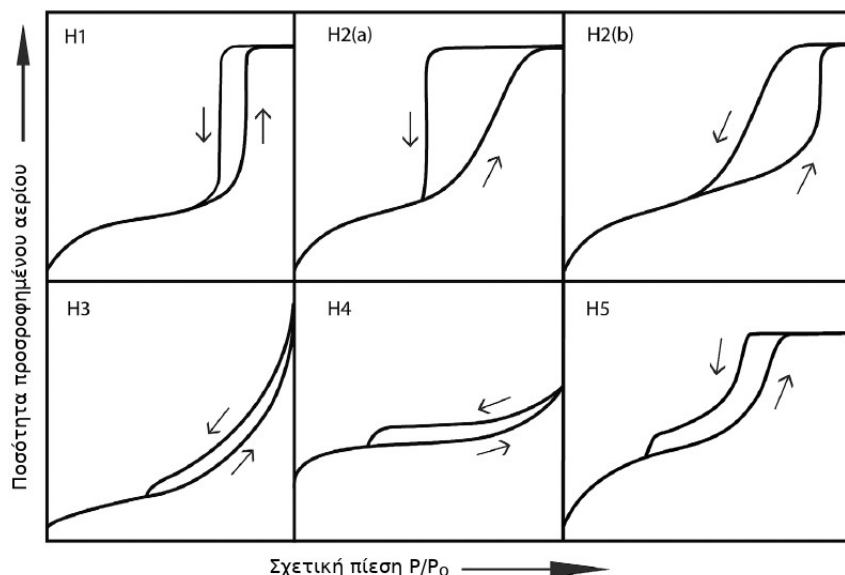
$$\ln(P/P_0) = -\frac{2\gamma V_L}{RT} \frac{1}{r_k} \quad (14.2)$$

Όπου P/P_0 η σχετική πίεση του αερίου, στην οποία λαμβάνει χώρα η συμπύκνωση, r_k η ακτίνα ενός ημισφαιρικού μηνίσκου, γ και V_L , αντίστοιχα, η επιφανειακή τάση και ο γραμμομοριακός όγκος του συμπυκνωμένου υγρού.

Οι ισόθερμες τύπου V είναι πολύ σπάνιες και ταυτόχρονα οι πιο δύσκολες να ερμηνευθούν. Η αλληλεπίδραση ανάμεσα στην επιφάνεια και το αέριο είναι ασθενής και η υστέρηση συνδέεται με την τριχοειδή συμπύκνωση στους μεσοπόρους. Έτσι σε μια τέτοια ισόθερμη είναι πολύ δύσκολο να υπολογιστεί η ειδική επιφάνεια και η κατανομή των πόρων του στερεού.

Τέλος οι ισόθερμες τύπου VI είναι το αποτέλεσμα μιας πολυστρωματικής βηματικής ρόφησης ενός ευγενούς αερίου σε μια ομοιόμορφη επιφάνεια (π.χ. γραφίτη). Η βηματική αυτή ισόθερμη είναι αρκετά σπάνια καθώς οι επιφάνειες των στερεών που έχουν πρακτική σημασία είναι συνήθως ανομοιόμορφες.

Οι βρόγχοι υστέρησης (οι οποίοι εμφανίζονται όταν η ισόθερμη εκρόφησης δεν συμπίπτει με την ισόθερμη προσρόφησης) παρέχουν πληροφορίες για την πορώδη δομή του υλικού. Μια γενική θεώρηση του σχήματος της ισόθερ-

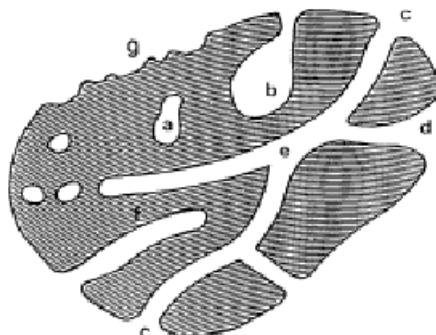


Σχήμα 14.2: Τύποι υστέρησης που παρουσιάζονται στις ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης κατά IUPAC

μης ρόφησης μαζί με την ανάλυση του σχήματος και του πλάτους του βρόγχου υστέρησης δίνουν μια ικανοποιητική εικόνα της δομής του στερεού. Τα είδη υστέρησης παρουσιάζονται στο παρακάτω Σχ. 14.2. Κάθε είδος σχετίζεται με το γενικό σχήμα των πόρων στο στερεό. Συγκεκριμένα στην υστέρηση τύπου H1 οι βρόγχοι αποδίδονται σε πορώδη υλικά που παρουσιάζουν στενή κατανομή μεγέθους πόρων. Ο τύπος H2 παρατηρείται σε πολλά πορώδη υλικά και πηκτώματα ανόργανων οξειδίων και πορωδών υάλων με μη καλά καθορισμένη κατανομή μεγέθους και σχήματος πόρων. Συχνά έχει αποδοθεί σε στο διαφορετικό μηχανισμό συμπύκνωσης και εξάτμισης των αερίων σε πόρους με σχήμα μελανοδοχείου. Ο τύπος H3 παρατηρείται σε συσσωματώματα ή στερεά με πόρους σε σχήμα σχισμής. Τέλος ο τύπος H4 αποδίδεται σε πόρους με σχήμα σχισμής, αλλά επειδή η ισόθερμος είναι τύπου I, σχετίζονται περισσότερο με την ύπαρξη μικροπόρων.

14.2.3 Πορώδη Υλικά

Σύμφωνα με τον ορισμό κατά IUPAC ένα στερεό θεωρείται πορώδες όταν διαθέτει πόρους, δηλαδή κοιλότητες, κανάλια ή διάκενα, τα οποία έχουν μεγαλύτερο βάθος (μήκος) από ότι πλάτος. Στο Σχ. 14.3 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά είδη πόρων που μπορεί να εμφανίσει ένα πορώδες υλικό. Όπως φαίνεται στο Σχ. 14.3, οι πόροι ενός στερεού μπορεί να έχουν διαφορετικό σχήμα



Σχήμα 14.3: Διατομή ενός πορώδους στερεού και χαρακτηριστικά είδη πόρων

και μέγεθος με αποτέλεσμα να ταξινομούνται σε διάφορες κατηγορίες. Έτσι σε σχέση με την προσβασιμότητα ενός ρευστού οι πόροι χωρίζονται σε κλειστούς (a), ανοιχτούς από το ένα άκρο (b), (f) που ονομάζονται και τυφλοί, ανοιχτούς και από τα δύο άκρα (c), (d), (e). Με βάση το σχήμα τους, διακρίνονται σε κυλινδρικούς (c), (f), με σχήμα μελανοδοχείου (b), με σχήμα χοάνης (d) ή σχισμοειδείς. Τέλος, η ακανόνιστη επιφάνεια (g) θεωρείται πορώδης μόνο αν, σύμφωνα με τον παραπάνω ορισμό, το βάθος των ανωμαλιών που εμφανίζει είναι μεγαλύτερο από το πλάτος τους.

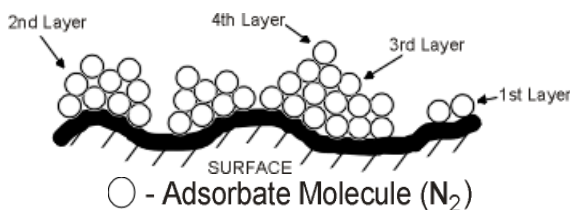
Το μέγεθος (πλάτος ή διάμετρος) των πόρων είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος που χαρακτηρίζει ένα πορώδες υλικό. Σε σχέση με το μέγεθος, ορίζονται κατά IUPAC τρεις κατηγορίες πόρων:

1. πόροι με διάμετρο μεγαλύτερη των 50 nm που ονομάζονται μακροπόροι
2. πόροι με διάμετρο μεταξύ 2 και 50 nm που ονομάζονται μεσοπόροι
3. πόροι με διάμετρο μικρότερη των 2 nm που ονομάζονται μικροπόροι

Τα πορώδη υλικά ανάλογα με το μέγεθος των πόρων διακρίνονται αντίστοιχα σε μακροπορώδη, μεσοπορώδη και μικροπορώδη.

14.2.4 Ειδική επιφάνεια

Ο ορισμός της ειδικής επιφάνειας είναι διαφορετικός για πορώδη και μη πορώδη στερεά. Αυτή ορίζεται από την εξωτερική επιφάνεια για τα μη πορώδη στερεά, ενώ για τα πορώδη στερεά καθορίζεται από την έκταση της εξωτερικής επιφάνειας μαζί με την έκταση της εσωτερικής επιφάνειας ανά μονάδα μάζας του στερεού. Η εσωτερική επιφάνεια είναι συνήθως κατά πολύ μεγαλύτερη από την εξωτερική επιφάνεια καθώς αυτή αποτελείται από την επιφάνεια των πόρων του στερεού. Συνήθως η ειδική επιφάνεια εκφράζεται σε m^2/g .



Σχήμα 14.4: Πολυστρωματική ρόφηση σύμφωνα με τη θεωρία BET

14.2.5 Μέτρηση ειδικής επιφάνειας - μέθοδος BET

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η μελέτη της φυσικής προσρόφησης καθιστά δυνατή την αποτίμηση της ειδικής επιφάνειας του προσροφητή. Οι Emmett και Brunauer υποστήριζαν ότι εάν το αέριο προσροφηθεί σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία, για παράδειγμα στη θερμοκρασία συμπύκνωσής του, μπορεί σε σχετικά υψηλές πιέσεις να συμβεί πολυμοριακή (πολυστρωματική) ρόφηση του αερίου είτε τριχοειδής συμπύκνωσή του.

Για να προσδιορίσουμε την επιφάνεια του προσροφητή, είναι απαραίτητο να καθορίσουμε τον όγκο του πρώτου μονομοριακού στρώματος (μονοστρώματος) ρόφησης και τη μοριακή επιφάνεια του προσροφούμενου αερίου.

Η θεωρία BET είναι μια επέκταση της θεωρίας του Langmuir με σκοπό την διατύπωση εξίσωσης, η οποία να εφαρμόζεται και στις περιπτώσεις σχηματισμού πολυστοιβάδων (πολυστρωματική ρόφηση, Σχ. 14.4). Το μοντέλο BET δέχεται, όπως το μοντέλο του Langmuir, ότι η επιφάνεια του στερεού αποτελείται από ισοενεργειακές θέσεις προσρόφησης (ομοιογενής επιφάνεια), στις οποίες προσροφάται από ένα μόνο μόριο αερίου (Σχ. 14.4). Επί πλέον χρησιμοποιεί τις ακόλουθες παραδοχές:

1. τα προσροφημένα μόρια της πρώτης στοιβάδας αποτελούν νέες θέσεις προσρόφησης για το σχηματισμό επόμενης στοιβάδας κ.ο.κ. Δεν υπάρχει παράπλευρη αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων μορίων
2. οι συνθήκες εξάτμισης συμπύκνωσης είναι ίδιες, καθώς και η μοριακή θερμότητα προσρόφησης είναι ίση με τη θερμότητα συμπύκνωσης του αερίου σε όλες τις στοιβάδες εκτός από την πρώτη
3. όταν η πίεση του αερίου P γίνει ίση με την τάση ατμών P_0 , το αέριο υγροποιείται στην επιφάνεια του στερεού, δηλαδή ο αριθμός των στρωμάτων γίνεται άπειρος.

Αν ο αριθμός των προσροφημένων στρωμάτων είναι πεπερασμένος (N) η εξίσωση στην οποία καταλήγει η θεωρία BET είναι:

$$V_{\text{ads}} = V_m C \frac{P/P_0}{1 - P/P_0} \frac{1 - (N+1)(P/P_0)^N + N(P/P_0)^{N+1}}{1 + (C-1)(P/P_0) - C(P/P_0)^{N+1}} \quad (14.3)$$

Όπου P η πίεση ισορροπίας που αποκαθίσταται μετά από κάθε εισαγωγή αερίου, P_0 η πίεση κορεσμού του προσροφούμενου αερίου στη θερμοκρασία που βρίσκεται το δείγμα V_{ads} ο προσροφούμενος όγκος στην πίεση ισορροπίας P , V_m : ο όγκος του μονομοριακού στρώματος και C μία σταθερά που συνδέει τη θερμότητα ρόφησης του αερίου με τη θερμότητα συμπίκνωσής του.

Η σταθερά C δίνεται από τον τύπο,

$$C = e^{(Q_1 - Q_2/RT)} \quad (14.4)$$

όπου Q_1 και Q_2 είναι η θερμότητα προσρόφησης και η λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης του αερίου αντίστοιχα, R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων και T είναι απόλυτη θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος.

Η Εξ. (14.3) ονομάζεται και BET τριών παραμέτρων, όπου οι τρεις παράμετροι είναι ο αριθμός των στρωμάτων που έχουν προσροφηθεί (N), ο προσροφούμενος όγκος του μονομοριακού στρώματος (V_m) και η σταθερά C . Η Εξ. (14.3) για $N = 1$ οδηγεί στην εξίσωση του Langmuir, ενώ για $N \rightarrow \infty$ οδηγεί στην απλοποιημένη μορφή της BET ή BET δύο παραμέτρων,

$$V_{\text{ads}} = V_m C \frac{(P/P_0)}{(1 - P/P_0)(1 + (C-1)P/P_0)} \quad (14.5)$$

Για λόγους απεικόνισης η Εξ. (14.5) μπορεί να διατυπωθεί ως,

$$\frac{P}{V_{\text{ads}}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (14.6)$$

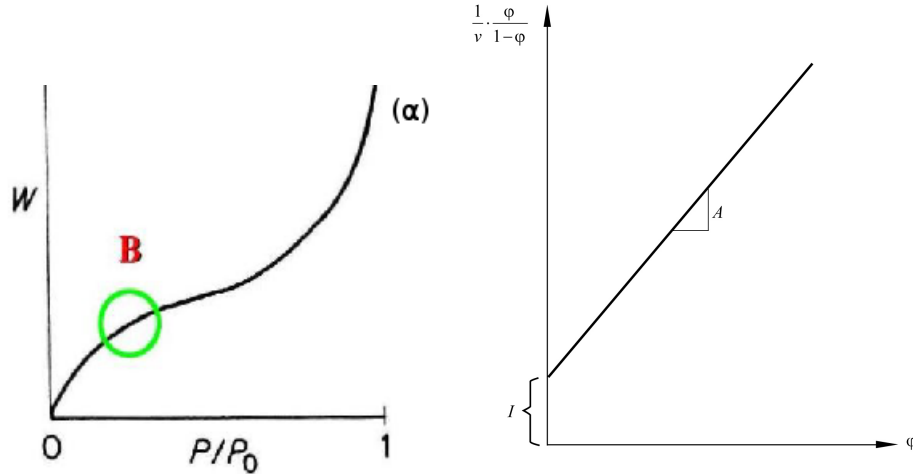
Για ένα δεδομένο σύστημα τα V_m και C είναι σταθερά έτσι ώστε η εξίσωση BET μπορεί να εκφραστεί με τον ακόλουθο τρόπο,

$$\frac{P}{V_{\text{ads}}(P_0 - P)} = m \frac{P}{P_0} + b \quad (14.7)$$

όπου $m = (C-1)/V_m C$ και $b = 1/V_m C$.

Έτσι η εξίσωση BET γίνεται γραμμική με τη μορφή: $y = mx + b$, όπου m είναι ο συντελεστής διεύθυνσης της ευθείας και b η αποτέμνουσα της ευθείας. Η γραμμικότητα της BET ισχύει για τιμές σχετικής πίεσης: $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.33$.

Αν τώρα παραστήσουμε σε ένα διάγραμμα ένα σύνολο σημείων y , που αντιστοιχεί στην ποσότητα $P/V_{\text{ads}}(P_0 - P)$, και x που αντιστοιχεί στην ποσότητα



Σχήμα 14.5: Ισόθερμη ρόφησης με σημείο καμπής (α), γραμμική απεικόνιση της BET (β).

P/P_0 , από την κλίση και την αποτέμνουσα της ευθείας που προκύπτει με γραμμική προσαρμογή των σημείων, υπολογίζουμε την σταθερά C και τον όγκο του μονοστρώματος V_m , Σχ. 14.5(β).

Στο Σχ. 14.5(α) παρουσιάζεται ισόθερμη ρόφησης με σημείο καμπής, η οποία είναι τύπου II. Εκτεταμένες μελέτες έχουν αποδείξει ότι το σημείο καμπής B αντιστοιχεί στο σχηματισμό του μονομοριακού στρώματος. Ως εκ τούτου είναι λογικό η γραμμικότητα του Σχ. 14.5(β) να θεωρείται μέχρι το σημείο αυτό.

Συνήθως το σημείο καμπής βρίσκεται ανάμεσα στο 0.05 και στο 0.33 της σχετικής πίεσης P/P_0 . Ο ακριβής προσδιορισμός της θέσης του B είναι αβέβαιος εάν η τιμή της σταθεράς C είναι μικρότερη από 50 και σχεδόν αδύνατος εάν η τιμή του C είναι μικρότερη του 10. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, η ισόθερμη παίρνει τη μορφή του τύπου III και η τιμή του V_m που υπολογίζεται είναι περιορισμένης εμπιστοσύνης. Υψηλές τιμές του C , της τάξης μερικών εκατοντάδων πρέπει να σχετίζονται είτε με τοπικό σχηματισμό μονομοριακού στρώματος είτε με γέμισμα των μικροπόρων. Σε αυτές τις περιπτώσεις συνίσταται η χρήση του μοντέλου Dubinin-Radushkevich, το οποίο περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\log(V/V_m) = -D \log^2(P_0/P) \quad (14.8)$$

όπου V_m ο όγκος των μικροπόρων και $D = (/\beta^2)^2$, B σχετίζεται με την πορώδη δομή του προσροφητή και β σχετίζεται με το σχήμα των πόρων.

Από την εύρεση της τιμής του V_m μπορεί να υπολογιστεί η τιμή της ειδικής επιφάνειας του στερεού από την παρακάτω σχέση:

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m}{22414} N \sigma \quad (14.9)$$

Όπου S_{BET} η ειδική επιφάνεια (m^2/g), V_m εκφράζεται σε cm^3 (Κ.Σ.)/g, N ο αριθμός Avogadro, σ η μέση επιφάνεια που καταλαμβάνει ένα μόριο προσροφούμενου αερίου στο μονόστρωμα ($\text{\AA}^2$).

Η τιμή του σ υπολογίζεται με την παραδοχή ότι τα μόρια του αερίου στο μονόστρωμα καταλαμβάνουν τον ίδιο χώρο όπως στην υγροποιημένη φάση. Για το άζωτο στους 77 K το $\sigma = 16.2 \text{ \AA}^2$, τιμή που είναι ευρύτερα αποδεκτή.

14.3 Πειραματικό μέρος

14.3.1 Προετοιμασία του δείγματος

Το δείγμα ζυγίζεται με ακρίβεια και τοποθετείται στο δειγματοφορέα (μπουρέτα) προς μέτρηση. Οι συνήθεις ποσότητες δείγματος κυμαίνονται από 0.1 g για υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια και έως μερικά γραμμάρια για υλικά με μικρή ειδική επιφάνεια. Στη συνέχεια η μπουρέτα συνδέεται με περιστροφική αντλία κενού στο πάνω μέρος, ενώ το κάτω μέρος της μπορεί ταυτόχρονα και να θερμανθεί από μερικές ώρες έως 24 ώρες. Έτσι δημιουργείται στο δείγμα κενό (5×10^{-3} Torr) ενώ συγχρόνως μπορεί να θερμανθεί από 30 μέχρι 450 °C. Το κενό και η θέρμανση συντελούν στην απομάκρυνση όλων των πτητικών ουσιών (κυρίως της υγρασίας) και στην ενεργοποίηση των ροφητικών τάσεων του καταλύτη.

14.3.2 Μέτρηση του δείγματος

Αφού το δείγμα προετοιμαστεί κατάλληλα, η μπουρέτα συνδέεται με το κελί της μέτρησης. Εκεί βυθίζεται σε υγρό άζωτο ή κάποιο άλλο ψυκτικό μέσο ώστε η θερμοκρασίας της ρόφησης να παραμένει σταθερή σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. Στη συνέχεια το όργανο εισάγει καθορισμένο όγκο αζώτου μέσα στη μπουρέτα. Όταν σταθεροποιηθεί η πίεση, το όργανο δέχεται το πρώτο ζεύγος τιμών P_1 και V_1 , αρχίζοντας την κατασκευή της ισόθερμης ρόφησης και προχωρώντας στην εισαγωγή δεύτερου καθορισμένου όγκου. Η πίεση αυξάνει σταδιακά και πραγματοποιείται η ρόφηση του αερίου πάνω στην επιφάνεια του υλικού. Στη συνέχεια, ακολουθεί η αντίστροφη πορεία, μειώνοντας σταδιακά την πίεση, μέχρι την τελική εκρόφηση του αερίου από την επιφάνεια του υλικού. Από τις ισόθερμες ρόφησης/εκρόφησης και τις πειραματικές μετρήσεις που γίνονται, με χρήση των Εξ. (14.7) και (14.9) υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια.

Υπολογισμός του εισαγόμενου όγκου αερίου στη μπουρέτα σε κανονικές συνθήκες Ο όγκος που εισέρχεται στη μπουρέτα δίνεται από την παρακάτω

εξίσωση:

$$VI = VS \frac{PW}{760} \frac{273}{310} \quad (14.10)$$

όπου, VS ο όγκος του δοσομετρητή (πιστονιού) που δίνεται από τον κατασκευαστή. Το όργανο διαθέτει τρία πιστόνια με τα οποία μπορούν να γίνουν εισαγωγές αερίου που αντιστοιχούν σε ολόκληρο, μισό και τέταρτο του όγκου του, PW η πίεση με την οποία εισέρχεται ο όγκος VS στη μπουρέτα. Η πίεση αυτή παραμένει σταθερή για κάθε εισαγωγή όγκου, 310 η θερμοκρασία του χώρου του πιστονιού σε K, η οποία διατηρείται σταθερή με θερμοστάτη στους 37 °C.

14.3.3 Υπολογισμός του προσροφούμενου όγκου αερίου από το δείγμα

Ο προσροφούμενος όγκος V_a δίνεται από την εξίσωση:

$$V_a = VI - VG \quad (14.11)$$

όπου,

$$VG = P_{eq}Bu \quad (14.12)$$

Ο όγκος VG αντιστοιχεί στο ποσό του αερίου που βρίσκεται στη μπουρέτα αλλά δεν έχει προσροφηθεί (dead volume). Όταν ένα συγκεκριμένο ποσό αερίου εισάγεται στη μπουρέτα που περιέχει το δείγμα, τότε προσροφάται από το δείγμα κατά ένα μέρος του μέχρι να αποκατασταθεί κάποια πίεση ισορροπίας. Κατόπιν μετρώντας αυτήν την πίεση ισορροπίας P_{eq} (ή απλά P) και πολλαπλασιάζοντας την με μια σταθερά Bu της μπουρέτας, η οποία έχει προσδιοριστεί από τυφλή μέτρηση, βρίσκουμε το ποσό του όγκου του αερίου VG που δεν προσροφήθηκε.

Η τυφλή μέτρηση κατά την οποία δεν υπάρχει προσρόφηση μπορεί να εκτελεστεί με δύο τρόπους: α) τυφλή μέτρηση χρησιμοποιώντας ήλιο και β) τυφλή μέτρηση χρησιμοποιώντας άζωτο. Συνήθως το ήλιο δεν προσροφάται στη θερμοκρασία του υγρού αζώτου (77 K) στα πορώδη υλικά.

Το τυφλό με ήλιο διεξάγεται όταν δεν είναι γνωστή η πραγματική πυκνότητα του προς εξέταση δείγματος ή όταν κατά τον προσδιορισμό χρησιμοποιείται μεγάλη ποσότητα δείγματος (π.χ. μη πορώδη υλικά).

Το τυφλό με άζωτο στη θερμοκρασία του υγρού αζώτου (77 K) διεξάγεται όταν είναι γνωστή η πραγματική πυκνότητα του δείγματος ή όταν έχουμε δείγματα από ενεργούς άνθρακες. Το τυφλό διεξάγεται με την ίδια μπουρέτα που θα γίνει η μέτρηση του δείγματος, όμως χωρίς το δείγμα και στις ίδιες συνθήκες που θα διεξαχθεί το πείραμα (δηλαδή με την ίδια αλληλουχία εισαγωγής αερίου (πιστόνια) και χρόνους ισορροπίας).

14.3.4 Χαρακτηριστικά προσροφούμενων αερίων

Τα χαρακτηριστικά που πρέπει να παρουσιάζουν τα προσροφούμενα αέρια κατά την φυσική προσρόφηση είναι τα ακόλουθα:

- Να μην αντιδρούν με τον προσροφητικά μέσα
- Να παρουσιάζουν P_0 αρκετά μεγάλο για να επιτρέπουν ένα καλό προσδιορισμό της σχετικής πίεσης P/P_0 .
- Το P_0 πρέπει να είναι μικρότερο από τα 2 bar για λόγους οργανολογίας
- Πρέπει να παρουσιάζει σφαιρική γεωμετρία

Τα προσροφούμενα αέρια που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι: N_2 , Ar στους 77 K, Kr (77 K), Xe (77, 90 K), Αλκάνια (298 K), CO_2 . Το άζωτο χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό ειδικής επιφάνειας υλικών μεγαλύτερες από $1 \text{ m}^2/\text{g}$, ενώ για μικρότερες επιφάνειες γίνεται χρήση του Κρυπτού με το οποίο μπορούν να προσδιοριστούν ειδικές επιφάνειες μέχρι $10 \text{ cm}^2/\text{g}$.

14.3.5 Χαρακτηριστικά των ψυκτικών μέσων

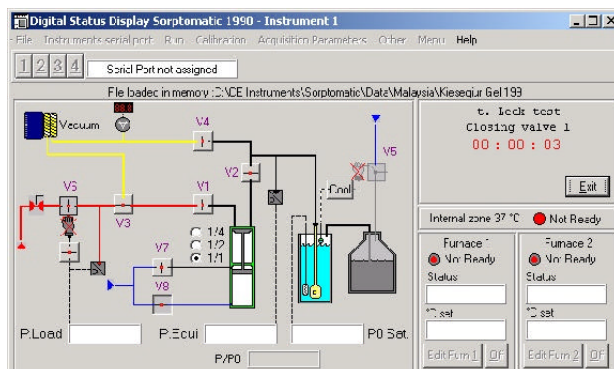
Τα χαρακτηριστικά που πρέπει να παρουσιάζουν τα ψυκτικά μέσα που χρησιμοποιούνται για τις ισόθερμες ρόφησης είναι τα ακόλουθα:

- Να παρουσιάζουν ευκολία στον χειρισμό
- Να μην είναι επικίνδυνα

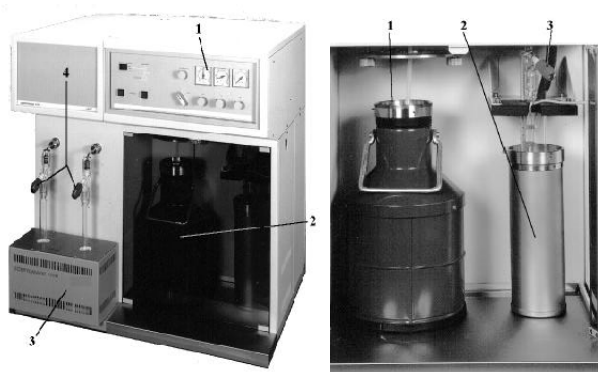
Τα ψυκτικά μέσα που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι: N_2 - 77 K (-196 °C), O_2 - 90 K (-183 °C), CO_2 - 195 K (-78 °C), Πάγος - 273 K (0 °).

14.3.6 Συσκευή μέτρησης

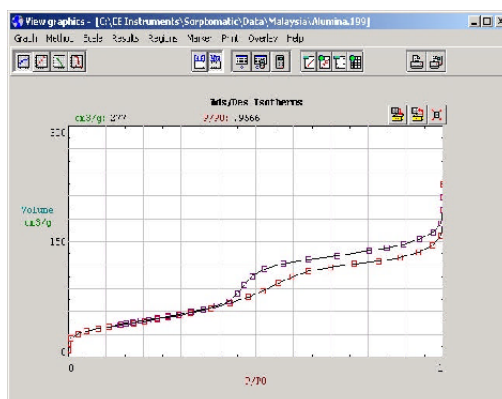
Για τη διεξαγωγή του πειράματος χρησιμοποιείται το όργανο της Fisons Instruments, Sorptomatic 1900 (Σχ. 14.6 - 14.7). Η συσκευή λειτουργεί με άζωτο ως αέριο προσρόφησης, ενώ μπορεί να λειτουργήσει και με άλλα αέρια. Η συσκευή είναι συνδεδεμένη με ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος μέσω του προγράμματος "Milestone 200" καταγράφει αυτόματα τα σημεία ειδικού όγκου-σχετικής πίεσης και κατασκευάζει την ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης (Σχ. 14.8). Το πρόγραμμα υπολογίζει την ειδική επιφάνεια με το μοντέλο BET (Σχ. 14.9) για μη πορώδη υλικά και για μεσοπορώδη και μακροπορώδη υλικά, επίσης από τις καμπύλες εκρόφησης μπορεί να ληφθεί και η κατανομή του μεγέθους των πόρων. Για τα μικροπορώδη υλικά χρησιμοποιεί για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας την Dubinin, επίσης από τις καμπύλες ρόφησης μπορεί να ληφθεί και η κατανομή του μεγέθους των πόρων.



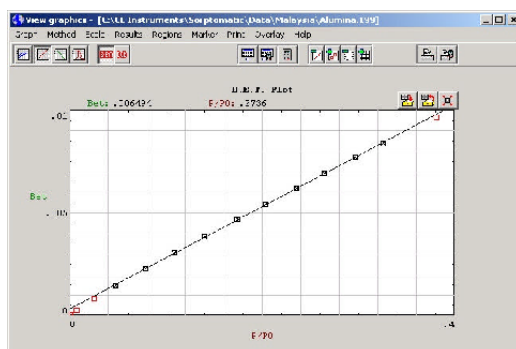
Σχήμα 14.6: Διάταξη λειτουργίας της συσκευής μέτρησης



Σχήμα 14.7: Συσκευή μέτρησης Sorptomatic 1990



Σχήμα 14.8: Ισοθέρμη ρόφησης-εκρόφησης



Σχήμα 14.9: Γραμμική απεικόνιση της BET

Βιβλιογραφία

1. J. Gregg, K.S.W. Sing, "Adsorption, surface area and porosity", Academic press, London, 1982.
2. J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing and K.K. Unger, "Recommendations for the characterization of porous solids", Pure Appl. Chem., 66 (1994) 1739-1758.
3. P. Klobes, K. Meyer and R.G. Munro, "Porosity and specific surface area measurements for solid materials", NIST, Special publication 960-17, 2006.
4. G.F. Cerofolini and N. Re, "The mathematical theory of adsorption on non-ideal surfaces" La rivista del nuovo cimento, 16 (1993) 1-63.
5. Ι.Δ. Χανδρινός, "Μέτρηση ειδικής επιφάνειας", Εργαστηριακές ασκήσεις φυσικοχημείας-σειρά II, ΕΜΠ, 2012, σελ. 31-42.
6. Instruction Manual Sorptomatic 1900, Fisons Instruments, Milano, 1992.

Κεφάλαιο 15

Κινητική μελέτη της όξινης υδρόλυσης του οξικού αιθυλεστέρα

Αντώνης Καραντώνης (Αναπλ. Καθηγητής)

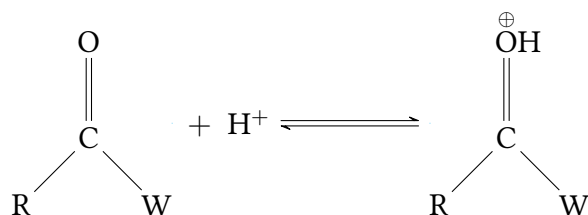
15.1 Σκοπός της άσκησης

Σκοπός της άσκησης είναι η κινητική μελέτη της όξινης υδρόλυσης του οξικού αιθυλεστέρα προς αιθανόλη και οξικό οξύ. Υπό τις συνθήκες του πειράματος, η αντίδραση ακολουθεί κινητική (ψεύδο) πρώτης τάξης. Η χρονική εξέλιξη της συγκέντρωσης του εστέρα προσδιορίζεται με τιτλοδότηση του οξικού οξέος και υπολογίζεται η κινητική σταθερά (ειδική ταχύτητα) της αντίδρασης και η ενέργεια ενεργοποίησης.

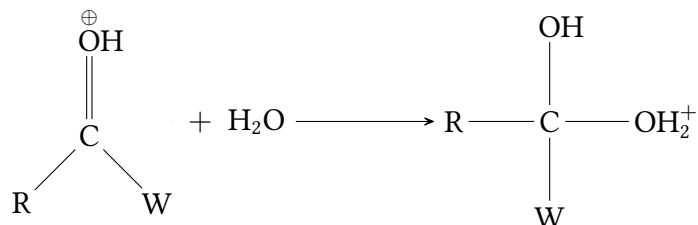
15.2 Θεωρητικό μέρος

15.2.1 Μηχανισμός της όξινης υδρόλυσης παραγώγων των καρβοξυλικών οξέων

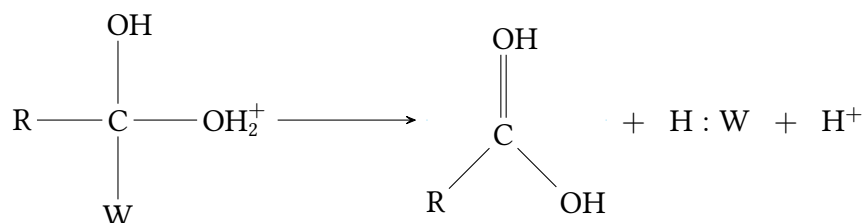
Η όξινη υδρόλυση των παραγώγων των καρβοξυλικών οξέων ακολουθεί ένα μηχανισμό τριών σταδίων τουλάχιστον. Κατά το πρώτο στάδιο, το υδρογονοκατίον συνδέεται με το καρβοξυλικό οξυγόνο,



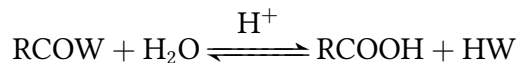
Κατά το δεύτερο στάδιο, το ενδιάμεσο προσβάλλεται από το νερό, που δρα ως ασθενές πυρηνόφιλο αντιδρών,



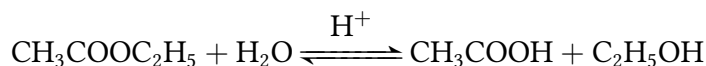
Τέλος, κατά το τρίτο στάδιο συμβαίνει η διάσπαση σε καρβοξυλικό οξύ, HW και υδρογονοκατιόν,



Είναι φανερό πως στον παραπάνω μηχανισμό, το υδρογονοκατιόν δρα καταλυτικά. Η συνολική αντίδραση είναι,



Στην περίπτωση που το παράγωγο του καρβοξυλικού οξέος είναι ο οξικός αιθυλεστέρας, ο υποκαταστάτης W είναι η ομάδα $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$, και η συνολική αντίδραση γράφεται,



Παρατηρούμε ότι τα προϊόντα της αντίδρασης είναι το οξικό οξύ και η αιθανόλη. Επίσης, από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης διαπιστώνουμε ότι οι ποσότητες του εστέρα, του οξέος και της αλκοόλης είναι ισοδύναμες.

Πειραματική παρατήρηση έχει δείξει ότι όταν το νερό και το οξύ είναι σε πείρσσεια, η αντίδραση είναι μονόδρομη και ακολουθεί κινητική (ψεύδο) πρώτης τάξης,

$$r = -\frac{dc_{\text{ES}}}{dt} = k_{\text{obs}}c_{\text{ES}}$$

όπου c_{ES} είναι η συγκέντρωση του εστέρα και η παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης k_{obs} εξαρτάται από τη συγκέντρωση του οξέος. Μετά από ολοκλήρωση προκύπτει ότι,

$$k_{\text{obs}} = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{\text{ES}}^0}{c_{\text{ES}}(t)} = \frac{1}{t} \ln \frac{n_{\text{ES}}^0}{n_{\text{ES}}(t)}$$

15.2.2 Προσδιορισμός της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης

Οι ποσότητες των γραμμομορίων του εστέρα (ES), του οξικού οξέος (AcH) και του οξέος (H^+) πριν την έναρξη της αντίδρασης, δηλαδή τη χρονική στιγμή $t = 0$, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, δηλαδή μετά από χρόνο t και μετά το πέρας της αντίδρασης είναι οι παρακάτω,

t	n_{ES}	n_{AcH}	n_{H^+}
0	n_{ES}^0	0	$n_{H^+}^0$
t	$n_{ES}^0 - n_{AcH}(t)$	$n_{AcH}(t)$	$n_{H^+}^0$
∞	0	n_{AcH}^∞	$n_{H^+}^0$

Ο προσδιορισμός της k_{obs} μπορεί με τιτλοδότηση του διαλύματος της αντίδρασης με διάλυμα NaOH, λαμβάνοντας υπόψη ότι γραμμομόρια των οξέων που προσδιορίζονται είναι το άθροισμα των γραμμομορίων του οξικού οξέος (προϊόν) και του οξέος που δρα ως καταλύτης. Συνεπώς, αν c_{NaOH} είναι η συγκέντρωση της βάσης που χρησιμοποιείται για τιτλοδότηση και V_0 ο όγκος που καταναλώθηκε τη χρονική στιγμή $t = 0$, $V(t)$ ο όγκος που καταναλώθηκε τη χρονική στιγμή t και V_∞ ο όγκος που καταναλώθηκε μετά το πέρας της αντίδρασης, τότε ο παραπάνω πίνακας γράφεται,

t	n_{ES}	n_{AcH}	n_{H^+}
0	n_{ES}^0	0	$c_{NaOH}V_0$
t	$n_{ES}^0 - n_{AcH}(t)$	$c_{NaOH}V(t) - c_{NaOH}V_0$	$c_{NaOH}V_0$
∞	0	$c_{NaOH}V_\infty - c_{NaOH}V_0$	$c_{NaOH}V_0$

Διαπιστώνουμε λοιπόν ότι μέσω της τιτλοδότησης προσδιορίζεται η αρχική ποσότητα του εστέρα $n_{ES}^0 = c_{NaOH}V_\infty - c_{NaOH}V_0$ καθώς και η ποσότητα του εστέρα κάθε χρονική στιγμή $n_{ES}(t) = c_{NaOH}V_\infty - c_{NaOH}V(t)$. Αντικαθιστώντας στην σχέση προσδιορισμού της k_{obs} προκύπτει,

$$k_{obs} = \frac{1}{t} \ln \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V(t)} \quad (15.1)$$

Συνεπώς, η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης προκύπτει ως η κλίση του διαγράμματος του παράγοντα $\ln \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V(t)}$ ως προς τον χρόνο t . Η βιβλιογραφική τιμή για της σταθερά ταχύτητας της όξινης υδρόλυσης του οξικού αιθυλεστέρα στους 293.15 K είναι $k_{obs} = 6.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

15.2.3 Προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης

Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης E_a προκύπτει από την εξίσωση Arrhenius,

$$k_{\text{obs}} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

όπου A ο παράγοντας συχνότητας, T η θερμοκρασία και $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ η σταθερά των αερίων. Η παραπάνω σχέση μπορεί να γραφεί,

$$\ln k_{\text{obs}} = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

Συνεπώς, η E_a προκύπτει από την κλίση του διαγράμματος του λογαρίθμου της k_{obs} ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας.

Στην περίπτωση που είναι διαθέσιμες οι τιμές της σταθεράς ταχύτητας για δύο θερμοκρασίες,

$$k_{\text{obs}}(T_1) = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$k_{\text{obs}}(T_2) = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

τότε, αφαιρώντας τις παραπάνω σχέσεις,

$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{\text{obs}}(T_2)}{k_{\text{obs}}(T_1)}$$

Η βιβλιογραφική τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης για την όξινη υδρόλυση του οξικού αιθυλεστέρα είναι $E_a = 67.7 \text{ kJ/mol}$.

15.3 Πειραματικό μέρος

Παρασκευάζεται ένα διάλυμα 0.2 M NaOH. Με το διάλυμα αυτό πληρώνεται η προχοΐδα.

Σε χρήση σιφωνίου, προστίθενται 100 mL υδροχλωρικού οξέος, συγκέντρωσης 1 M σε μία κωνική φιάλη των 250 mL και τοποθετείται το πώμα. Η κωνική φιάλη τοποθετείται σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας 25 °C για 15 min. Μετά από αυτό το χρονικό διάστημα, στην κωνική φιάλη προστίθενται 5 mL οξικού αιθυλεστέρα και ξεκινά η αντίδραση.

Μετά από 10 min, λαμβάνεται δείγμα 5 mL και προστίθεται σε κωνική φιάλη των 250 mL που περιέχει 100 mL κρύο νερό. Η αντίδραση θα σταματήσει λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας. Τίτλοδοτείται το δείγμα με το διάλυμα 0.2 M NaOH, χρησιμοποιώντας φαινολοφθαλείνη ως δείκτη. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται ανά 10 min και μέχρι τη χρονική στιγμή των 50 min.

Για να προσδιορισθεί ο όγκος V_{∞} ακολουθείται η εξής διαδικασία. Θερμαίνεται το διάλυμα όπου η αντίδραση έχει προχωρήσει στο μέγιστο βαθμό, σε υδατόλουτρο 70 °C με μαγνητικό αναδευτήρα για περίπου 20 min. Στη συνέχεια το διάλυμα αφήνεται να κρυώσει και τιτλοδοτείται με το διάλυμα 0.2 M NaOH, χρησιμοποιώντας φαινολοφθαλεΐνη ως δείκτη.

Για να προσδιορισθεί ο όγκος V_0 τιτλοδοτούται 5 mL διαλύματος 1 M υδροχλωρικού οξέος. Ο όγκος πρέπει να διορθωθεί με τον παράγοντα 100/105, ώστε να ληφθούν υπόψη τα 5 mL εστέρα που απουσιάζουν από το διάλυμα.

Εναλλακτικά, οι όγκοι V_0 και V_{∞} μπορούν να προκύψουν από τις παρακάτω σχέσεις,

$$V_0 = \frac{c_{\text{HCl}} V_1}{c_{\text{NaOH}}} \frac{100}{105}$$

όπου $c_{\text{HCl}} = 1 \text{ M}$, $c_{\text{NaOH}} = 0.2 \text{ M}$ και $V_1 = 5 \text{ mL}$.

$$V_{\infty} = \frac{\rho_{\text{ES}} V_{\text{ES}} V_1}{M_{\text{r,ES}} V_{\text{S}} c_{\text{NaOH}}} + V_0$$

όπου, η πυκνότητα του οξικού αιθυλεστέρα $\rho_{\text{ES}} = 0.895 \text{ g/mL}$, το μοριακό βάρος του οξικού αιθυλεστέρα $M_{\text{r,ES}} = 88.12 \text{ g/mol}$, όγκος του οξικού αιθυλεστέρα $V_{\text{ES}} = 5 \text{ mL}$ που περιέχεται στον συνολικό όγκο του συστήματος $V_{\text{S}} = 105 \text{ mL}$.

Όλα τα παραπάνω βήματα επαναλαμβάνονται για θερμοκρασία 45 °C.

Βιβλιογραφία

1. K.J. Laidler. *Chemical Kinetics*, Harper & Row Publishers, New York, 3 edition, 1987.
2. R.T. Morrison and R.N. Boyd. *Organic Chemistry*, Allyn and Bacon, Boston, 1983.

Παράρτημα Ι

Πρότυπα δυναμικά ηλεκτροδίων

Θετικότερα του SHE		Αρνητικότερα του SHE	
Ημιαντίδραση	E^0 (V)	Ημιαντίδραση	E^0 (V)
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0	$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0
$\text{Cu}^{2+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{I}^-$	0	$2\text{D}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{D}_2$	-0.013
$\text{Ge}^{4+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ge} + 2\text{I}^-$	0	$\text{AgCN} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0.017
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0.01	$2\text{WO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{W}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$	-0.029
$\text{Ti}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Ti} + 6\text{OH}^-$	0.02	$\text{W}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{WO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0.031
$\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	0.05	$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{S}$	-0.0366
$\text{WO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{WO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.036	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.037
$\text{UO}_2^{2+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+}$	0.062	$\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{I}^-$	-0.0405
$\text{Pd}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pd} + 2\text{OH}^-$	0.07	$\text{Ti}(\text{OH})_3 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{TiOH} + 2\text{OH}^-$	-0.05
$\text{AgBr} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	0.07133	$\text{TiOH}^{3+} + \text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	-0.055
$\text{MoO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.075	$2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{HS}_2\text{O}_4^{4-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.056
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.08	$\text{P}(\text{white}) + 3\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{PH}_3(\text{g})$	-0.063
$\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-} + 45\text{H}^+ + 42\text{e} \rightleftharpoons 7\text{Mo} + 24\text{H}_2\text{O}$	0.082	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0.076
$\text{AgSCN} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{SCN}^-$	0.8951	$2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0.080
$\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons 2\text{NH}_4\text{OH}$	0.092	$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se}$	-0.082
$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0.0977	$\text{WO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.090
$\text{Ir}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Ir} + 6\text{OH}^-$	0.098	$\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.094
$2\text{NO} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2^{2-}$	0.1	$\text{Md}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Md}_2^+$	-0.1
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	0.1	$\text{P}(\text{red}) + 3\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{PH}_3(\text{g})$	-0.111
$\text{W}_3^{4+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{W}$	0.1	$\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.117
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	0.108	$\text{GeO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{GeO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.118
$\text{Hg}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0.123	$\text{WO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{W} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.119
$\text{Ge}^{4+} + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Ge}$	0.124	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{Hg})$	-0.1205
$\text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Br}^-$	0.13923	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.1262
$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pt} + 2\text{OH}^-$	0.14	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0.13
$[\text{V}(\text{phen})_3]^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons [\text{V}(\text{phen})_3]^{2+}$	0.14	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.1375
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	0.142	$\text{In}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{In}$	-0.14
$\text{Sn}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.142	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.146
$\text{Np}^{4+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Np}^{3+}$	0.147	$\text{MoO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Mo} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0.152
$\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 4\text{e} \rightleftharpoons 4\text{Ag} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0.1478	$\text{AgI} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.15224
$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$	0.15	$2\text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2^{2-} + 4\text{OH}^-$	-0.18
$\text{Mn}(\text{OH})_3 + \text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0.15	$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Ge} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.182
$2\text{NO}_2^- + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + 6\text{OH}^-$	0.15	$\text{SnO}_2 + 3\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{SnOH}^+ + \text{H}_2\text{O}$	-0.194
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0.151	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{HCOOH}$	-0.199
$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.152	$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Mo}$	-0.200
$\text{Cu}^{2+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0.153	$\text{Ga}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ga}$	-0.2
$\text{BiOCl} + 2\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Bi} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	0.1583	$2\text{SO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-0.22
$\text{BiCl}_4^- + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Bi} + 4\text{Cl}^-$	0.16	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0.222
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{FeOH}^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.16	$\text{V}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10\text{e} \rightleftharpoons 2\text{V} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0.242
$\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{e} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0.17	$\text{CdSO}_4 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.246
$\text{SO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.172	$\text{V}(\text{OH})_4^+ + 4\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{V} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0.254
$\text{Bi}^{3+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Bi}^+$	0.2	$\text{V}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$	-0.255
$[\text{Ru}(\text{en})_3]^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons [\text{Ru}(\text{en})_3]^{2+}$	0.21	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.257
$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Sb} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.212	$\text{PbCl}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{Cl}^-$	-0.2675
$\text{AgCl} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.22233	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0.276
$[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons [\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	0.23	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.28
$\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons 2\text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.234	$\text{PbBr}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{Br}^-$	-0.284

Calomel electrode, saturated NaCl (SSCE)	0.236	$\text{Ti}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ti}(\text{Hg})$	-0.3338
$\text{Ge}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ge}$	0.24	$\text{Ti}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ti}$	-0.336
$\text{Ru}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Ru}^{2+}$	0.24	$\text{In}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{In}$	-0.3382
Calomel electrode, saturated KCl	0.2412	$\text{TiOH} + e \rightleftharpoons \text{Ti} + \text{OH}^-$	-0.34
$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{PbO} + 2\text{OH}^-$	0.247	$\text{PbF}_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{F}^-$	-0.3444
$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.248	$\text{PbSO}_4 + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{Hg}) + \text{SO}_4^{2-}$	-0.3505
$\text{Ru}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Ru}^{2+}$	0.2487	$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{Hg})$	-0.3521
$\text{ReO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{Re} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.2513	$\text{PbSO}_4 + 2e \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.3588
$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{OH}^-$	0.26	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0.360
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0.26808	$\text{Eu}^{3+} + 2e \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+}$	-0.36
Calomel electrode, 1 molal KCl	0.28	$\text{PbI}_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{I}^-$	-0.365
Calomel electrode, 1 molar KCl (NCE)	0.2801	$\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons \text{Se} + 6\text{OH}^-$	-0.366
$\text{At}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{At}^-$	0.3	$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se}(\text{aq})$	-0.399
$\text{Re}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Re}$	0.3	$\text{In}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{In}^+$	-0.40
$\text{Tc}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Tc}^{2+}$	0.3	$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.4030
$\text{Bi}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Bi}$	0.308	$\text{Cr}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0.407
$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	0.32	$2\text{S} + 2e \rightleftharpoons \text{S}_2^{2-}$	-0.42836
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.327	$\text{Ti}_2\text{SO}_4 + 2e \rightleftharpoons \text{Ti} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.4360
$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0.33	$\text{In}^{3+} + 2e \rightleftharpoons \text{In}^+$	-0.443
$2\text{HCNO} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons (\text{CN})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.33	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.447
Calomel electrode, 0.1 molar KCl	0.3337	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{P} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.454
$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0.337	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6e \rightleftharpoons 2\text{Bi} + 6\text{OH}^-$	-0.46
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.3419	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + e \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{OH}^-$	-0.46
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	0.342	$\text{PbHPO}_4 + 2e \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{HPO}_4^{2-}$	-0.465
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{Hg})$	0.345	$\text{S} + 2e \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0.47627
$\text{AgIO}_3 + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{IO}_3^-$	0.354	$\text{S} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$	-0.478
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0.358	$\text{B}(\text{OH})_3 + 7\text{H}^+ + 8e \rightleftharpoons \text{BH}_4^- + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.481
$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0.36	$\text{In}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{In}^{2+}$	-0.49
$\text{Ag}_2\text{SeO}_3 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{SeO}_3^{2-}$	0.3629	$\text{ZnOH}^+ + \text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$	-0.497
$\text{ReO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7e \rightleftharpoons \text{Re} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.368	$\text{GaOH}^{2+} + \text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{Ga} + \text{H}_2\text{O}$	-0.498
$(\text{CN})_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons 2\text{HCN}$	0.373	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0.499
$[\text{Ferrocenium}]^+ + e \rightleftharpoons \text{ferrocene}$	0.4	$\text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.502
$\text{Tc}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Tc}$	0.4	$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{P} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.508
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	0.401	$\text{Sb} + 3\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{SbH}_3$	-0.510
$\text{AgOCN} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{OCN}^-$	0.41	$\text{HPbO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb} + 3\text{OH}^-$	-0.537
$[\text{RhCl}_6]^{3-} + 3e \rightleftharpoons \text{Rh} + 6\text{Cl}^-$	0.431	$\text{Ga}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Ga}$	-0.549
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	0.447	$\text{TiCl} + e \rightleftharpoons \text{Ti} + \text{Cl}^-$	-0.5568
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.449	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0.56
$\text{Ru}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ru}$	0.455	$\text{TeO}_2^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons \text{Te} + 6\text{OH}^-$	-0.57
$\text{Ag}_2\text{MoO}_4 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{MoO}_4^{2-}$	0.4573	$2\text{SO}_3^{3-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0.571
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0.4647	$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{OH}^-$	-0.580
$\text{Ag}_2\text{WO}_4 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{WO}_4^{2-}$	0.466	$\text{ReO}_2^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 7e \rightleftharpoons \text{Re} + 8\text{OH}^-$	-0.584
$\text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{CO}_3^{2-}$	0.47	$\text{SbO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{SbO}_2^- + 2\text{OH}^-$	-0.59
$\text{TcO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7e \rightleftharpoons \text{Tc} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.472	$\text{Ta}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Ta}$	-0.6
$\text{TeO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7e \rightleftharpoons \text{Te} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.472	$\text{U}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{U}^{3+}$	-0.607
$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	0.485	$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{AsH}_3$	-0.608
$\text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	0.49	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10e \rightleftharpoons 2\text{Nb} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0.644
$\text{Bi}^+ + e \rightleftharpoons \text{Bi}$	0.5	$\text{NbO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{NbO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.646
$\text{ReO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{ReO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.51	$\text{Cd}(\text{OH})_2^{2-} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd} + 4\text{OH}^-$	-0.658
$\text{Hg}_2(\text{ac})_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2(\text{ac})^-$	0.51163	$\text{TlBr} + e \rightleftharpoons \text{Tl} + \text{Br}^-$	-0.658
$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.521	$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightleftharpoons \text{Sb} + 4\text{OH}^-$	-0.66
$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0.5355	$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightleftharpoons \text{As} + 4\text{OH}^-$	-0.68
$\text{I}_3^- + 2e \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	0.536	$\text{NbO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{Nb} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.690
$\text{AgBrO}_3 + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{BrO}_3^-$	0.546	$\text{Ag}_2\text{S} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-0.691
$\text{MnO}_4^- + e \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	0.558	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0.71
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.56	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0.72
$\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{SO}_3$	0.564	$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Co} + 2\text{OH}^-$	-0.73
$\text{AgNO}_2 + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{NO}_2^-$	0.564	$\text{NbO} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Nb} + \text{H}_2\text{O}$	-0.733
$\text{Te}^{4+} + 4e \rightleftharpoons \text{Te}$	0.568	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.74
$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{SbO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0.581	$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0.744
$\text{RuO}_4^- + e \rightleftharpoons \text{RuO}_4^{2-}$	0.59	$\text{Ta}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10e \rightleftharpoons 2\text{Ta} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0.750
$[\text{PdCl}_4]^{2-} + 2e \rightleftharpoons \text{Pd} + 4\text{Cl}^-$	0.591	$\text{TlI} + e \rightleftharpoons \text{Tl} + \text{I}^-$	-0.752
$\text{TeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.593	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.7618
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.595	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{Hg})$	-0.7628
$\text{Rh}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Rh}$	0.6	$\text{CdO} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0.783
$\text{Rh}^+ + e \rightleftharpoons \text{Rh}$	0.6	$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Te}$	-0.793
$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.6	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{Hg}) + \text{SO}_4^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$	-0.7993
$2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	0.607	(Sat. ZnSO_4)	
$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e \rightleftharpoons \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	0.61	$\text{Bi} + 3\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{BiH}_3$	-0.8
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.612	$\text{SiO} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Si} + \text{H}_2\text{O}$	-0.8
		$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{Hg}) + 2\text{OH}^-$	-0.809

$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	0.6125	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.8277
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	0.62	$2\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{OH}^-$	-0.85
$\text{Hg}_2\text{HPO}_4 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{HPO}_4^{2-}$	0.6359	$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.8698
$\text{Ag}(\text{ac}) + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + (\text{ac})^-$	0.643	$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{PH}_3(\text{g}) + 3\text{OH}^-$	-0.87
$\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{valentinite}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.649	$\text{Ti}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+}$	-0.9
$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{SO}_4^{2-}$	0.654	$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn} + 3\text{OH}^-$	-0.909
$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	0.66	$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0.913
$\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{senarmonite}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.671	$\text{Se} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Se}^{2-}$	-0.924
$[\text{PtCl}_6]^{2-} + 2\text{e} \rightleftharpoons [\text{PtCl}_4]^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0.68	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0.93
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0.695	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{HSnO}_3^{2-} + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0.93
$p\text{-benzoquinone} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{hydroquinone}$	0.6992	$\text{SnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn} + 4\text{OH}^-$	-0.945
$\text{H}_3\text{IO}_6^{2-} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + 3\text{OH}^-$	0.7	$\text{In}(\text{OH})_3 + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{In} + 3\text{OH}^-$	-0.99
$\text{Ag}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{AgO} + 2\text{OH}^-$	0.739	$\text{NpO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Np}(\text{OH})_3$	-0.962
$\text{Ti}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Ti}$	0.741	$\text{In}(\text{OH})_4^- + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{In} + 4\text{OH}^-$	-1.007
$[\text{PtCl}_4]^{2-} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0.755	$\text{In}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} \rightleftharpoons 2\text{In} + 6\text{OH}^-$	-1.034
$\text{Rh}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Rh}$	0.758	$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^-$	-1.05
$\text{ClO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$	0.76	$\text{Yb}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Yb}^{2+}$	-1.05
$2\text{NO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	0.76	$\text{Nb}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Nb}$	-1.099
$\text{Po}^{4+} + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Po}$	0.76	$\text{Fm}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fm}^{2+}$	-1.1
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0.761	$2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$	-1.12
$\text{ReO}_4^- + 2\text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{ReO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.768	$\text{Te} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Te}^{2-}$	-1.143
$(\text{CNS})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{CNS}^-$	0.77	$\text{V}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{V}$	-1.175
$[\text{IrCl}_6]^{3-} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Ir} + 6\text{Cl}^-$	0.77	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.185
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.771	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1.199
$\text{AgF} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{F}^-$	0.779	$\text{CrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Cr} + 4\text{OH}^-$	-1.2
$[\text{Fe}(\text{bipy})_2]^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{bipy})_2]^{2+}$	0.78	$\text{No}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{No}$	-1.20
$\text{TeO}_4^{4-} + 4\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{TeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.782	$\text{ZnO}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1.215
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	0.7973	$\text{H}_2\text{GaO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Ga} + 4\text{OH}^-$	-1.219
$\text{Ag}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.7996	$\text{H}_2\text{BO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O} + 8\text{e} \rightleftharpoons \text{BH}_4^- + 8\text{OH}^-$	-1.24
$[\text{Os}(\text{bipy})_3]^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons [\text{Os}(\text{bipy})_3]^{2+}$	0.8	$\text{SiF}_6^{2-} + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Si} + 6\text{F}^-$	-1.24
$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.803	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1.249
$[\text{Os}(\text{bipy})_2]^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons [\text{Os}(\text{bipy})_2]^{2+}$	0.81	$\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1.260
$\text{RhOH}^{2+} + \text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Rh} + \text{H}_2\text{O}$	0.83	$\text{Es}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Es}^{2+}$	-1.3
$\text{OsO}_4 + 8\text{H}^+ + 8\text{e} \rightleftharpoons \text{Os} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.838	$\text{Pa}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Pa}$	-1.34
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0.841	$\text{Ti}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1.37
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Hg}$	0.851	$\text{Ce}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Ce}(\text{Hg})$	-1.4373
$\text{AuBr}_4^- + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Au} + 4\text{Br}^-$	0.854	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{U} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1.444
$\text{SiO}_2(\text{quartz}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.857	$\text{Zr}^{4+} + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Zr}$	-1.45
$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.86	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	-1.48
$[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e} \rightleftharpoons [\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$	0.86	$\text{Pa}^{4+} + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Pa}$	-1.49
$[\text{IrCl}_6]^{2-} + \text{e} \rightleftharpoons [\text{IrCl}_6]^{3-}$	0.8665	$\text{HfO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Hf} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1.505
$\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{NO}_2^-$	0.867	$\text{Hf}^{4+} + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Hf}$	-1.55
$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons 3\text{OH}^-$	0.878	$\text{Sm}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Sm}^{2+}$	-1.55
$\text{Po}^{4+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Po}^{2+}$	0.9	$\text{ZrO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Zr} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1.553
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	0.92	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn} + 2\text{OH}^-$	-1.56
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.934	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{Hg})$	-1.570
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pd}$	0.951	$\text{Bk}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Bk}$	-1.6
$\text{ClO}_2(\text{aq}) + \text{e} \rightleftharpoons \text{ClO}_2^-$	0.954	$\text{Cf}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cf}^{2+}$	-1.6
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.957	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1.630
$\text{V}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.957	$\text{Md}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Md}$	-1.65
$\text{AuBr}_2^- + \text{e} \rightleftharpoons \text{Au} + 2\text{Br}^-$	0.959	$\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^-$	-1.65
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	0.983	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.662
$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	0.987	$\text{SiO}_2^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Si} + 6\text{OH}^-$	-1.697
$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	0.991	$\text{HPO}_3^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{P} + 5\text{OH}^-$	-1.71
$\text{PtO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$	1	$\text{HfO}_2^{2+} + 2\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Hf} + \text{H}_2\text{O}$	-1.724
$\text{RuO}_4 + \text{e} \rightleftharpoons \text{RuO}_4^-$	1	$\text{ThO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Th} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1.789
$\text{V}(\text{OH})_4^+ + 2\text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1	$\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{B} + 4\text{OH}^-$	-1.79
$\text{AuCl}_4^- + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1.002	$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sr}(\text{Hg})$	-1.793
$\text{Pu}^{4+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Pu}^{3+}$	1.006	$\text{U}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{U}$	-1.798
$\text{PtO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{PtO} + \text{H}_2\text{O}$	1.01	$\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{e} \rightleftharpoons \text{P} + 2\text{OH}^-$	-1.82
$\text{OsO}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{OsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.02	$\text{Be}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Be}$	-1.847
$\text{H}_6\text{TeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{TeO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1.02	$\text{Np}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Np}$	-1.856
$[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$	1.03	$\text{Fm}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Fm}$	-1.89
$\text{Hg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Hg} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.034	$\text{Th}^{4+} + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Th}$	-1.899
$\text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.035	$\text{Am}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Am}$	-1.9
$\text{RuO}_4 + 8\text{H}^+ + 8\text{e} \rightleftharpoons \text{Ru} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.038	$\text{Pa}^{4+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Pa}^{3+}$	-1.9
$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (1 molar H_2SO_4)	1.06	$\text{Es}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Es}$	-1.91
$\text{PuO}_2(\text{OH})_2 + \text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	1.062	$\text{Cf}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Cf}$	-1.94

$\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_2$	1.065	$\text{Lr}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Lr}$	-1.96
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1.066	$\text{Eu}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Eu}$	-1.991
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.085	$\text{Er}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Er}$	-2.0
$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1.0873	$\text{Pr}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pr}$	-2.0
$\text{Pu}^{5+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+}$	1.099	$\text{Pu}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Pu}$	-2.031
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{CN}^- + \text{e} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	1.103	$\text{Cm}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Cm}$	-2.04
$\text{RuO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ru}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.12	$\text{Am}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Am}$	-2.048
$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$	1.147	$\text{AlF}_6^{3-} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Al} + 6\text{F}^-$	-2.069
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.151	$\text{Sc}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Sc}$	-2.077
$\text{ClO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.152	$\text{Ho}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ho}$	-2.1
$\text{Ir}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Ir}$	1.156	$\text{Nd}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Nd}$	-2.1
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pt}$	1.18	$\text{Ce}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ce}$	-2.12
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1.189	$\text{Yb}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Yb}$	-2.19
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} \rightleftharpoons \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1.195	$\text{Ac}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Ac}$	-2.20
$\text{PtOH}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pt} + \text{H}_2\text{O}$	1.2	$\text{Dy}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Dy}$	-2.2
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.214	$\text{Tm}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Tm}^{2+}$	-2.2
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.224	$\text{Pm}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pm}$	-2.2
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.229	$\text{Es}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Es}$	-2.23
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1.24	$\text{H}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}^-$	-2.23
$[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons [\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$	1.24	$\text{Gd}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Gd}$	-2.279
$\text{Ti}^{3+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ti}^+$	1.252	$\text{Tb}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Tb}$	-2.28
$\text{N}_2\text{H}_5^+ + 3\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{NH}_4^+$	1.275	$\text{Lu}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Lu}$	-2.28
$\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{HClO}_2$	1.277	$\text{Dy}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Dy}$	-2.295
$[\text{PdCl}_6]^{2-} + 2\text{e} \rightleftharpoons [\text{PdCl}_4]^{2-} + 2\text{Cl}^-$	1.288	$\text{Am}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Am}^{2+}$	-2.3
$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	1.297	$\text{Fm}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Fm}$	-2.30
$\text{AuOH}^{2+} + \text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Au}^+ + \text{H}_2\text{O}$	1.32	$\text{Pm}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Pm}$	-2.30
$\text{PuO}_2(\text{OH})_2 + 2\text{H}^- + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_4$	1.325	$\text{Sm}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Sm}$	-2.304
$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.331	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Al} + 3\text{OH}^-$	-2.31
$\text{Cr}(\text{V}) + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{IV})$	1.34	$\text{Tm}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Tm}$	-2.319
$\text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.35	$\text{Nd}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Nd}$	-2.323
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1.35827	$\text{Al}(\text{OH})^- + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2.328
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.36	$\text{H}_2\text{AlO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2.33
$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1.389	$\text{Ho}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Ho}$	-2.33
$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7\text{e} \rightleftharpoons 1/2\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1.39	$\text{Er}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Er}$	-2.331
$\text{No}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{No}^{2+}$	1.4	$\text{Ce}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Ce}$	-2.336
$\text{RuO}_4 + 6\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Ru}(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.4	$\text{Pr}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Pr}$	-2.353
$\text{Au}^{3+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Au}^+$	1.401	$\text{ZrO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Zr} + 4\text{OH}^-$	-2.36
$2\text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	1.42	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.372
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.423	$\text{Y}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Y}$	-2.372
$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.439	$\text{La}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{La}$	-2.379
$\text{Au}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Au} + 3\text{H}_2\text{O}$	1.45	$\text{Tm}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Tm}$	-2.4
$3\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.451	$\text{Md}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Md}$	-2.40
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.455	$\text{Th}(\text{OH})_4 + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Th} + 4\text{OH}^-$	-2.48
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons 1/2\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.47	$\text{HfO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Hf} + 4\text{OH}^-$	-2.50
$\text{CrO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.48	$\text{No}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{No}$	-2.50
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons 1/2\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.482	$\text{Dy}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Dy}^{2+}$	-2.6
$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.482	$\text{Pm}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Pm}^{2+}$	-2.6
$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1.485	$\text{Be}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Be} + 6\text{OH}^-$	-2.63
$\text{HO}_2 + \text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	1.495	$\text{Sm}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sm}$	-2.68
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	1.498	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2.690
$\text{PtO}_3 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pt}(\text{OH})_2^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	1.5	$\text{Nd}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Nd}^{2+}$	-2.7
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	1.507	$\text{Mg}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.70
$\text{Mn}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	1.5415	$\text{Na}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.71
$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1.57	$\text{Yb}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Yb}$	-2.76
$\text{HBrO} + \text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons 1/2\text{Br}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	1.574	$\text{Bk}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Bk}^{2+}$	-2.8
$2\text{NO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1.591	$\text{Ho}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ho}^{2+}$	-2.8
$\text{Bi}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{BiO}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	1.593	$\text{Ra}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ra}$	-2.8
$\text{HBrO} + \text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons 1/2\text{Br}_2(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}$	1.596	$\text{Eu}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Eu}$	-2.812
$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.601	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.868
$\text{HClO} + \text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons 1/2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.611	$\text{Sr}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sr} + 2\text{OH}^-$	-2.88
$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons 1/2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.628	$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sr}$	-2.899
$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	1.645	$\text{Fr}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fr}$	-2.9
$\text{Bk}^{4+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Bk}^{3+}$	1.67	$\text{La}(\text{OH})_3 + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{La} + 3\text{OH}^-$	-2.90
$\text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.678	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2.912
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.679	$\text{K}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{K}$	-2.931
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.6913	$\text{Rb}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2.98
$\text{Au}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	1.692	$\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ba} + 2\text{OH}^-$	-2.99
$\text{PtO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{PtO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.7	$\text{Er}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Er}^{2+}$	-3.0
$\text{CeOH}^{3+} + \text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	1.715	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ca} + 2\text{OH}^-$	-3.02
$\text{Ce}^{4+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	1.72	$\text{Cs}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cs}$	-3.026
$\text{N}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.766	$\text{Li}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.0401
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.776	$3\text{N}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{HN}_3$	-3.09

$\text{Ag}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}^{2+}$	1.8	$\text{Pr}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Pr}^{2+}$	-3.1
$\text{Au}^{2+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Au} +$	1.8	$\text{Ca}^{+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ca}$	-3.80
$\text{Ag}_2\text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + \text{e} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.802	$\text{Sr}^{+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Sr}$	-4.10
$\text{Co}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$ (2 molar H 2 SO 4)	1.83		
$\text{Ag}^{3+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}^{+}$	1.9		
$\text{Co}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	1.92		
$\text{Ag}^{2+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}^{+}$	1.98		
$\text{Cu}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^{+} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	2		
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	2.01		
$\text{OH} + \text{e} \rightleftharpoons \text{OH}^{-}$	2.02		
$\text{HFeO}_4^{-} + 7\text{H}^{+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2.07		
$\text{O}_3 + 2\text{H}^{+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.076		
$\text{HFeO}_4^{-} + 4\text{H}^{+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{FeOOH} + 2\text{H}_2\text{O}$	2.08		
$2\text{HFeO}_4^{-} + 8\text{H}^{+} + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	2.09		
$\text{XeO}_3 + 6\text{H}^{+} + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{Xe} + 3\text{H}_2\text{O}$	2.1		
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{HSO}_4^{-}$	2.123		
$\text{F}_2\text{O} + 2\text{H}^{+} + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + 2\text{F}^{-}$	2.153		
$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^{+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2.2		
$\text{Cu}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$	2.4		
$\text{H}_4\text{XeO}_6 + 2\text{H}^{+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	2.42		
$\text{O}(\text{g}) + 2\text{H}^{+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	2.421		
$\text{Am}^{4+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Am}^{3+}$	2.6		
$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^{+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2.65		
$\text{F}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{F}^{-}$	2.866		
$\text{Cm}^{4+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cm}^{3+}$	3		
$\text{F}_2 + 2\text{H}^{+} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{HF}$	3.053		
$\text{Tb}^{4+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Tb}^{3+}$	3.1		
$\text{Pr}^{4+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Pr}^{3+}$	3.2		
$\text{Cr}^{4+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}$	3.3		
$\text{XeF} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Xe} + \text{F}^{-}$	3.4		

Παράρτημα II

Ισοδύναμες αγωγιμότητες ηλεκτρολυτών

Γραμμομοριακή (ισοδύναμη) αγωγιμότητα σε $\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$ διαφόρων ηλεκτρολυτών σε άπειρη αραιώση και σε διάφορες συγκεντρώσεις.

Ένωση	Λ_{∞}	0.001 mol/L	0.01 mol/L
AgNO_3	133.29	130.45	124.70
$1/2\text{BaCl}_2$	139.91	134.27	123.88
$1/2\text{CaCl}_2$	135.77	130.30	120.30
$1/2\text{Ca(OH)}_2$	258	-	226
CuSO_4	133.6	115.20	83.08
HCl	425.95	421.15	411.80
KBr	151.9	148.9	143.36
KCl	149.79	146.88	141.20
KClO_4	139.97	137.80	131.39
$1/3\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$	174.5	163.1	-
$1/4\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$	184	167.16	134.76
KHCO_3	117.94	115.28	110.03
KI	150.31	143.23	142.11
KIO_4	127.86	124.88	118.45
KNO_3	144.89	141.77	132.75
KMnO_4	134.8	131.9	126.5
KOH	271.5	234	228
KReO_4	128.20	125.12	118.49
$1/3\text{LaCl}_3$	145.9	137.0	121.8
LiCl	114.97	112.34	107.27
LiClO_4	105.93	103.39	98.56
$1/2\text{MgCl}_2$	129.34	124.15	114.49

NH ₄ Cl	149.6	146.7	141.21
NaCl	126.39	123.68	118.45
NaClO ₄	117.42	114.82	109.54
NaI	126.88	124.19	119.18
NaOOCCH ₃	91.0	88.5	83.72
NaOH	247.4	244.6	237.9
Na picrate	80.45	76.8	73.7
1/2Na ₂ SO ₄	129.8	124.09	112.38
1/2SrCl ₂	135.73	130.27	120.83
ZnSO ₄	132.7	114.47	84.87

Παράρτημα III

Ιοντικές αγωγιμότητες κατιόντων και ανιόντων

Ιόν	$\lambda_{\pm}$ (Scm ² mol ⁻¹)	Ιόν	$\lambda_{\pm}$ (Scm ² mol ⁻¹)
Κατιόντα		Br ₃ ⁻	43
Ag ⁺	61.9	BrO ₃ ⁻	55.7
1/3Al ³⁺	61	CN ⁻	78
1/2Ba ²⁺	63.6	CNO ⁻	64.6
1/2Be ²⁺	45	1/2CO ₃ ²⁻	69.3
1/2Ca ²⁺	59.47	Cl ⁻	76.31
1/2Cd ²⁺	54	ClO ₂ ⁻	52
1/3Ce ³⁺	69.8	ClO ₃ ⁻	64.6
1/2Co ²⁺	55	ClO ₄ ⁻	67.3
1/3[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	101.9	1/3[Co(CN) ₆] ³⁻	98.9
1/3[Co(en) ₃] ³⁺	74.7	1/2CrO ₄ ²⁻	85
1/6[Co ₂ (trien) ₃] ⁶⁺	69	F ⁻	55.4
1/3Cr ³⁺	67	1/4[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	110.4
Cs ⁺	77.2	1/3[Fe(CN) ₆] ³⁻	100.9
1/2Cu ²⁺	53.6	H ₂ AsO ₄ ⁻	34
D ⁺	249.9	HCO ₃ ⁻	44.5
1/3Dy ³⁺	65.6	HF ₂ ⁻	75
1/3Er ³⁺	65.9	1/2HPO ₄ ²⁻	57
1/3Eu ³⁺	67.8	H ₂ PO ₄ ⁻	36
1/2Fe ²⁺	54	H ₂ PO ₂ ⁻	46
1/3Fe ³⁺	68	HS ⁻	65
1/3Gd ³⁺	67.3	HSO ₃ ⁻	58
H ⁺	349.65	HSO ₄ ⁻	52
1/2Hg ²⁺	68.6	H ₂ SbO ₄ ⁻	31

$1/2\text{Hg}^{2+}$	63.6	I^-	76.8
$1/3\text{Ho}^{3+}$	66.3	IO_3^-	40.5
K^+	73.48	IO_4^-	54.5
$1/3\text{La}^{3+}$	69.7	MnO_4^-	61.3
Li^+	38.66	$1/2\text{MoO}_4^{2-}$	74.5
$1/2\text{Mg}^{2+}$	53	$\text{N}(\text{CN})_2^-$	54.5
$1/2\text{Mn}^{2+}$	53.5	NO_2^-	71.8
NH_4^+	73.5	NO_3^-	71.42
N_2H_5^+	59	NH_2SO_3^-	48.3
Na^+	50.08	N_3^-	69
$1/3\text{Nd}^{3+}$	69.4	OCN^-	64.6
$1/2\text{Ni}^{2+}$	49.6	OD^-	119
$1/4[\text{Ni}_2(\text{trien})_3]^{4+}$	52	OH^-	198
$1/2\text{Pb}^{2+}$	71	PF_6^-	56.9
$1/3\text{Pr}^{3+}$	69.5	$1/2\text{PO}_3\text{F}_2^-$	63.3
$1/2\text{Ra}^{2+}$	66.8	$1/3\text{PO}_4^{3-}$	92.8
Rb^+	77.8	$1/4\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	96
$1/3\text{Sc}^{3+}$	64.7	$1/3\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$	83.6
$1/3\text{Sm}^{3+}$	68.5	$1/5\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$	109
$1/2\text{Sr}^{2+}$	59.4	ReO_4^-	54.9
Tl^+	74.7	SCN^-	66
$1/3\text{Tm}^{3+}$	65.4	$1/2\text{SO}_3^{2-}$	72
$1/2\text{UO}_2^{2+}$	32	$1/2\text{SO}_4^{2-}$	80
$1/3\text{Y}^{3+}$	62	$1/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	85
$1/3\text{Yb}^{3+}$	65.6	$1/2\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	66.5
$1/2\text{Zn}^{2+}$	52.8	$1/2\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	93
Ανιόντα		$1/2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	86
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	50	$\text{Sb}(\text{OH})_6^-$	31.9
$\text{Au}(\text{CN})_4^-$	36	SeCN^-	64.7
$\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$	21	$1/2\text{SeO}_4^{2-}$	75.7
Br^-	78.1	$1/2\text{WO}_4^{2-}$	69

Παράρτημα IV

Συντελεστές διάχυσης κατιόντων και ανιόντων

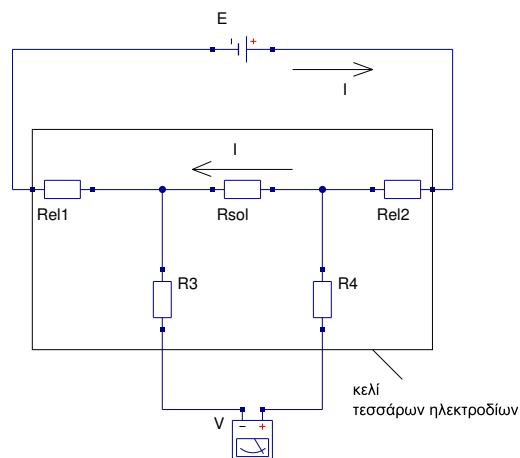
Ιόν	D ($10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$)	Ιόν	D ($10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$)
Κατιόντα		Br_3^-	1.145
Ag^+	1.648	BrO_3^-	1.483
Al^{3+}	0.541	CN^-	2.077
Ba^{2+}	0.847	CNO^-	1.720
Be^{2+}	0.599	CO_3^{2-}	0.923
Ca^{2+}	0.792	Cl^-	2.032
Cd^{2+}	0.719	ClO_2^-	1.385
Ce^{3+}	0.620	ClO_3^-	1.720
Co^{2+}	0.732	ClO_4^-	1.792
$(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)^{3+}$	0.904	$(\text{Co}(\text{CN})_6)^{3-}$	0.878
$(\text{Co}(\text{en})_3)^{3+}$	0.663	CrO_4^{2-}	1.132
$(\text{Co}_2(\text{trien})_3)^{6+}$	0.306	F^-	1.475
Cr^{3+}	0.595	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0.735
Cs^+	2.056	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	0.896
Cu^{2+}	0.714	H_2AsO_4^-	0.905
D^+	6.655	HCO_3^-	1.185
Dy^{3+}	0.582	HF_2^-	1.997
Er^{3+}	0.585	HPO_4^{2-}	0.759
Eu^{3+}	0.602	H_2PO_4^-	0.959
Fe^{2+}	0.719	H_2PO_2^-	1.225
Fe^{3+}	0.604	HS^-	1.731
Gd^{3+}	0.597	HSO_3^-	1.545
H^+	9.311	HSO_4^-	1.385
Hg^{2+}	0.913	H_2SbO_4^-	0.825

Hg ²⁺	0.847	I ⁻	2.045
Ho ³⁺	0.589	IO ₃ ⁻	1.087
K ⁺	1.957	IO ₄ ⁻	1.451
La ³⁺	0.619	MnO ₄ ⁻	1.632
Li ⁺	1.029	MoO ₄ ²⁻	1.984
Mg ²⁺	0.706	N(CN) ₂ ⁻	1.451
Mn ²⁺	0.712	NO ₂ ⁻	1.912
NH ₄ ⁺	1.957	NO ₃ ⁻	1.902
N ₂ H ₅ ⁺	1.571	NH ₂ SO ₃ ⁻	1.286
Na ⁺	1.334	N ₃ ⁻	1.837
Nd ³⁺	0.616	OCN ⁻	1.720
Ni ²⁺	0.661	OD ⁻	3.169
(Ni ₂ (trien) ₃) ⁴⁺	0.346	OH ⁻	5.273
Pb ²⁺	0.945	PF ₆ ⁻	1.515
Pr ³⁺	0.617	PO ₃ F ₂ ⁻	0.843
Ra ²⁺	0.889	PO ₄ ³⁻	0.824
Rb ⁺	2.072	P ₂ O ₇ ⁴⁻	0.639
Sc ³⁺	0.574	P ₃ O ₉ ³⁻	0.742
Sm ³⁺	0.608	P ₃ O ₁₀ ⁵⁻	0.581
Sr ²⁺	0.791	ReO ₄ ⁻	1.462
Tl ⁺	1.989	SCN ⁻	1.758
Tm ³⁺	0.581	SO ₃ ²⁻	0.959
UO ₂ ²⁺	0.426	SO ₄ ²⁻	1.065
Y ³⁺	0.550	S ₂ O ₃ ²⁻	1.132
Yb ³⁺	0.582	S ₂ O ₄ ²⁻	0.885
Zn ²⁺	0.703	S ₂ O ₆ ²⁻	1.238
Ανιόντα		S ₂ O ₈ ²⁻	1.145
Au(CN) ₂ ⁻	1.331	Sb(OH) ₆ ⁻	0.849
Au(CN) ₄ ⁻	0.959	SeCN ⁻	1.723
B(C ₆ H ₅) ₄ ⁻	0.559	SeO ₄ ²⁻	1.008
Br ⁻	2.080	WO ₄ ²⁻	0.919

Παράρτημα V

Διάταξη αγωγιμομέτρου

Προκειμένου να αποφευχθούν προβλήματα στη μέτρηση της αγωγιμότητας ενός διαλύματος λόγω της πόλωσης των ηλεκτροδίων χρησιμοποιείται κελί τεσσάρων ηλεκτροδίων. Μία σχηματική παράσταση του κελιού αυτού παρουσιάζεται στο Σχ. V.1.



Σχήμα V.1: Σχηματική παράσταση του κελιού τεσσάρων ηλεκτροδίων

Στην περίπτωση αυτή εφαρμόζεται συνεχές ρεύμα I στα εξωτερικά ηλεκτρόδια. Τα ηλεκτρόδια αυτά έχουν αντίσταση R_{el1} , R_{el2} λόγω της πόλωσης. Το ρεύμα I διαρέει το ηλεκτρολυτικό διάλυμα που έχει αντίσταση R_s . Η διαφορά δυναμικού V μετράται στα εσωτερικά ηλεκτρόδια. Δεδομένου ότι δεν ρέει ρεύμα διαμέσω του βολταμέτρου, το ρεύμα που ρέει από τα εσωτερικά ηλεκτρόδια είναι μηδέν και οι αντιστάσεις τους λόγω πόλωσης είναι μηδενικές $R_3 = R_4 = 0$. Για γνωστό I και μετρώντας το δυναμικό V το όργανο υπολογίζει την αντίσταση R_s από το νόμο του Ohm.

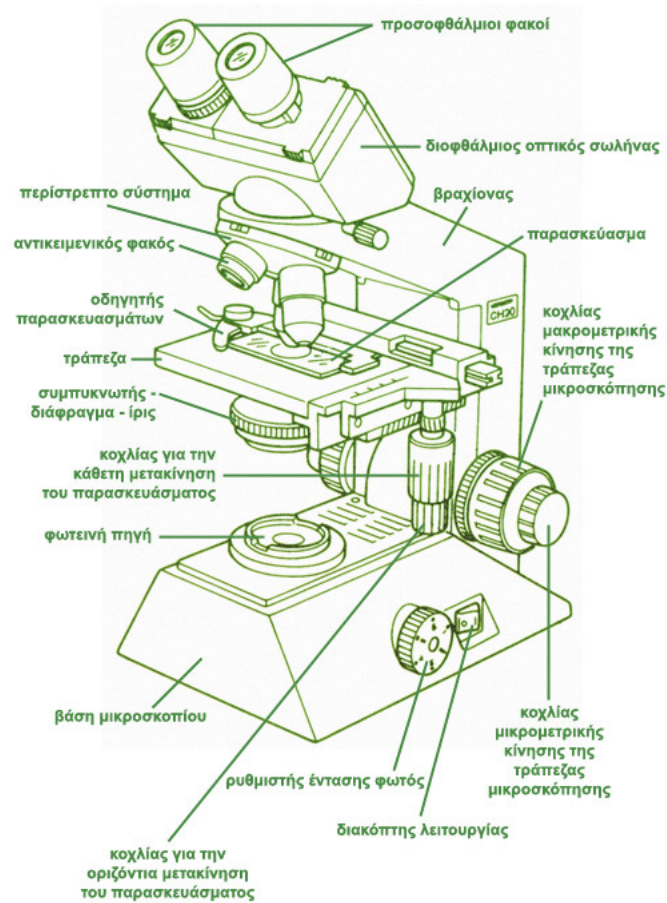
Παράρτημα VI

Οπτικό ή Σύνθετο Μικροσκόπιο

Ένα από τα πιο διαδεδομένα μέσα μικροσκοπίας είναι το οπτικό μικροσκόπιο. Λέγεται και σύνθετο μικροσκόπιο γιατί το ουσιαστικό στοιχείο του είναι ένα σύστημα φακών. Εφευρέθηκε από τους Ολλανδούς αδελφούς Hans και Zacharias Janssen το 1590. Στη βελτίωση και διάδοσή του συνέβαλε σημαντικά ο Άγγλος επιστήμονας Robert Hooke.

Το οπτικό ή σύνθετο μικροσκόπιο χρησιμοποιεί το ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, δηλαδή από 380 - 760 nm. Ανάλογα με την διάταξη των φακών και τον τρόπο παρατήρησης το οπτικό μικροσκόπιο διακρίνεται σε μικροσκόπιο φωτεινού πεδίου, σκοτεινού πεδίου, αντίθεσης φάσεως, φθορισμού, πολωτικό μικροσκόπιο και στερεοσκοπικό μικροσκόπιο. Επειδή το πιο σημαντικό τμήμα του σύνθετου μικροσκοπίου είναι το οπτικό σύστημα, δηλαδή ένα σύστημα από φακούς κατάλληλα διευθετημένους, οι ιδιότητες του οργάνου ταυτίζονται κατά κύριο λόγο με τις ιδιότητες των φακών που σχετίζονται με το φαινόμενο της διάθλασης του φωτός. Η λειτουργία του οπτικού συστήματος υποστηρίζεται από το μηχανικό σύστημα του οργάνου (Σχ. VI.1).

Το οπτικό σύστημα του σύνθετου μικροσκοπίου αποτελείται από δύο συγκλίνοντες ομοαξονικούς φακούς, τον αντικειμενικό και τον προσοφθάλμιο, οι οποίοι βρίσκονται σε απόσταση περίπου 20 cm ο ένας από τον άλλο. Το προς μεγέθυνση αντικείμενο AB (Σχ. VI.2) τοποθετείται μπροστά από τον αντικειμενικό φακό (ο οποίος έχει μικρή εστιακή απόσταση, E_{α}) έτσι ώστε ο φακός αυτός να σχηματίζει πραγματικό ανεστραμμένο και πολύ μεγεθυμένο είδωλο Α'Β' πέρα από την κύρια εστία του E_{α} . Το είδωλο αυτό σχηματίζεται μεταξύ του προσοφθάλμιου φακού και της κύριας εστίας του E_{π} . Το πραγματικό είδωλο Α'Β' παρατηρείται μέσω του προσοφθάλμιου φακού, ο οποίος λειτουργεί ως "μεγεθυντικός φακός" και δίνει το τελικό φανταστικό είδωλο Α''Β'' ανεστραμμένο, κατά πολύ μεγαλύτερο του πρώτου ειδώλου και σε απόσταση ίση προς την απόσταση ευκρινούς οράσεως (≈ 25 cm).

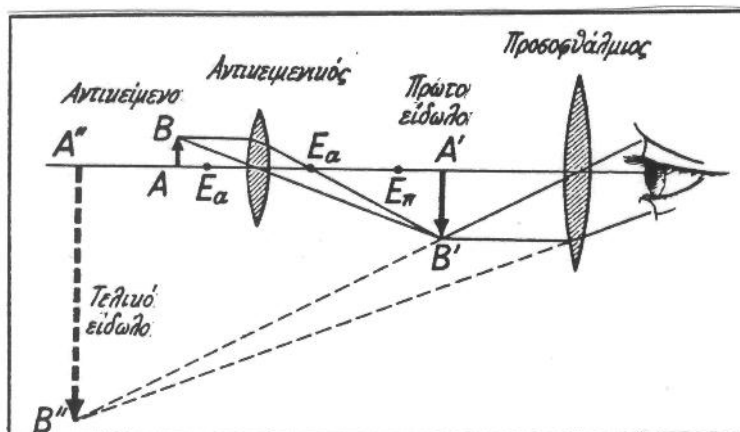


Σχήμα VI.1: Οπτικό ή σύνθετο μικροσκόπιο.

Η μεγέθυνση M του μικροσκοπίου δίνεται από την σχέση:

$$M = m_1 \cdot M_2$$

όπου, m_1 και M_2 είναι οι εγκάρσιες μεγεθύνσεις των δύο φακών, δηλαδή του αντικειμενικού και του προσοφθάλμιου, αντιστοίχως. Η μεγέθυνση τόσο του αντικειμενικού όσο και του προσοφθάλμιου φακού αναγράφεται από τον κατασκευαστή συμβολικά ως, π.χ. $4\times$, $10\times$. Συνεπώς, είναι δυνατόν να βρεθεί η μεγέθυνση M ενός μικροσκοπίου με απλό πολλαπλασιασμό των τιμών οι οποίες αναγράφονται στους δύο φακούς, και με κατάλληλο συνδυασμό επιτυγχάνεται η επιθυμητή ολική μεγέθυνση. Επομένως, θα μπορούσε να λεχθεί ότι χρησιμοποιώντας ισχυρότερους φακούς θα ήταν δυνατόν να επιτευχθούν μεγαλύτερες μεγεθύνσεις. Πράγματι, με αυτό το σκεπτικό το παρασκεύασμα θα φαινόταν μεγαλύτερο αλλά χωρίς μεγάλη ευκρίνεια της εικόνας, (άδεια μεγέθυνση), όπως



Σχήμα VI.2: Διάγραμμα των φακών και της πορείας των φωτεινών ακτίνων στο οπτικό μικροσκόπιο φωτεινού πεδίου.

ακριβώς συμβαίνει όταν μεγεθύνεται πολύ μια φωτογραφία. Υπάρχει με άλλα λόγια μία μέγιστη χρήσιμη μεγέθυνση η οποία είναι συνάρτηση της διακριτικής ικανότητας του οργάνου, η οποία ορίζεται ως η ικανότητά του να διακρίνει δύο σημειακές φωτεινές πηγές που βρίσκονται πολύ κοντά η μία με την άλλη.

Η πιο χαρακτηριστική ιδιότητα ενός μικροσκοπίου είναι η διακριτική ικανότητα, καθώς, είναι εκείνη που καθορίζει την ικανότητά του να διακρίνει ευκρινώς τις λεπτομέρειες των αντικειμένων που παρατηρούνται σε μία μεγέθυνση και εξαρτάται κυρίως από τον αντικειμενικό φακό. Διακριτική ή διαχωριστική ικανότητα ενός οπτικού οργάνου είναι η ελάχιστη απόσταση μεταξύ δύο σημείων ώστε τα είδωλα τους να φαίνονται ως δύο σημεία. π.χ. αν το μικροσκόπιο έχει διαχωριστική ικανότητα $0.3 \mu\text{m}$, δύο αντικείμενα θεωρούνται ξεχωριστά αν χωρίζονται με μία απόσταση $0.3 \mu\text{m}$. Αν όμως τα ίδια αντικείμενα εξετάζονται με ένα μικροσκόπιο που η διαχωριστική του ικανότητα είναι $0.5 \mu\text{m}$, τότε τα είδωλα τους θα φαίνονται ως ένα σημείο. Υπάρχει με άλλα λόγια μία μέγιστη χρήσιμη μεγέθυνση που είναι συνάρτηση της διακριτικής ικανότητας του οργάνου.

Η διακριτική ικανότητα d ενός μικροσκοπίου δίνεται από την σχέση:

$$d = 0.61 \frac{\lambda}{A} \quad (\text{VI.1})$$

όπου, 0.61 είναι ένας σταθερός αριθμός, λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται και A το αριθμητικό άνοιγμα του αντικειμενικού φακού το οποίο εξαρτάται αποκλειστικά από τη κατασκευή του φακού. Το αριθμητικό άνοιγμα A του αντικειμενικού φακού είναι ο κυριότερος οπτικός συντελεστής

της διακριτικής ικανότητας του οργάνου και δίνεται από την σχέση:

$$A = n \cdot \sin \alpha \quad (\text{VI.2})$$

όπου, n είναι ο δείκτης διάθλασης του μέσου μεταξύ παρασκευάσματος και φακού ($n = 1$ για τον αέρα) και α το μισό της γωνίας του φωτεινού κώνου που δέχεται ο φακός, δηλαδή της γωνίας που σχηματίζεται μεταξύ των ακραίων ακτίνων που εισέρχονται στον αντικειμενικό φακό και προέρχονται από το αντικείμενο. Κατά συνέπεια, όσο μικραίνει το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και όσο μεγαλώνει το αριθμητικό άνοιγμα τόσο ελαχιστοποιείται το d , δηλαδή τόσο αυξάνει η διακριτική ικανότητα. Από την Εξ. (VI.2) φαίνεται ότι η αύξηση του αριθμητικού ανοίγματος δεν μπορεί να είναι απεριόριστη γιατί η αύξηση του ημίτονου της γωνίας δεν μπορεί να υπερβεί τη μονάδα, ενώ ο δείκτης διάθλασης προσδιορίζεται στην οριακή τιμή 1.4.

Εφόσον λοιπόν το φως που, συνήθως, χρησιμοποιούν τα οπτικά μικροσκόπια έχει μέσο μήκος κύματος $\lambda = 500 \text{ nm}$ και το αριθμητικό άνοιγμα A ενός πολύ καλού αντικειμενικού φακού είναι 1.6, η διακριτική ικανότητα του οπτικού μικροσκοπίου δε μπορεί να ξεπεράσει τα $d = 200 \text{ nm} = 0.2 \mu\text{m}$ και η “χρήσιμη μεγέθυνση” περίπου την τιμή $1600\times$. Από την Εξ. (VI.1), επομένως, προκύπτει ότι για να βελτιωθεί η διακριτική ικανότητα θα πρέπει να μικρύνει το λ και να αυξηθεί το A . Επειδή, όμως, οι οπτικοί (γυάλινοι) φακοί έχουν πολύ καλή ποιότητα κατασκευής το A δεν μπορεί να αυξηθεί άλλο. Έτσι, μένει μόνο το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, το οποίο όμως όταν μικρύνει πολύ η ακτινοβολία γίνεται αόρατη. Τα δεδομένα αυτά υποδηλώνουν ότι το οπτικό μικροσκόπιο έχει πεπερασμένες δυνατότητες. Κατά συνέπεια, η μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα των οργάνων μικροσκοπίας εξασφαλίζεται με τη χρήση ακτινοβολιών με μικρότερο μήκος κύματος (π.χ. υπεριώδες, δέσμη ηλεκτρονίων κτλ).

Η προϋπόθεση για την καλή λειτουργία του μικροσκοπίου είναι η κατά το δυνατόν ευθύγραμμη και χωρίς εκτροπή διαδρομή της φωτεινής δέσμης από κάποιο σημείο του αντικειμένου ως τον αντικειμενικό φακό. Αυτό σημαίνει ότι ο συμπυκνωτής φακός, το περιβάλλον του αντικειμένου και ο αντικειμενικός φακός πρέπει να έχουν περίπου τον ίδιο δείκτη διάθλασης. Η διόδος των ακτίνων μέσα από στρώμα αέρα αυξάνει την εκτροπή των ακτίνων, λόγω του φαινομένου της περίθλασης ή της διάθλασης, και εξασθενεί το είδωλο. Προς αποφυγήν του παραπάνω προβλήματος τα αντικείμενα μικροσκοπησης παρατηρούνται μέσα σε σταγόνες νερού ή άλλου υγρού. Στην περίπτωση φακών μεγάλης ισχύος (μικρή εστιακή απόσταση, μικρή περιοχή οπτικού πεδίου) χρησιμοποιείται υγρό καταδύσεως με μεγάλο δείκτη διαθλάσεως, το οποίο παρεμβάλλεται ανάμεσα στο αντικείμενο και τον αντικειμενικό φακό, έτσι ώστε να περιορίζεται η εκτροπή των ακτίνων (αύξηση διακριτικής ικανότητας). Η αποτελεσματικότητα του μικροσκοπίου αυξάνει παραπέρα με τη χρήση κατάλληλων φίλτρων.

Το μηχανικό σύστημα του μικροσκοπίου αποτελείται από:

1. Τον οπτικό σωλήνα. Στον οπτικό σωλήνα προσαρμόζεται το σύστημα των φακών, οι προσοφθάλμιοι και οι αντικειμενικοί. Σε όλους σχεδόν τους προσοφθάλμιους φακούς υπάρχει δυνατότητα τοποθέτησης κλίμακας μέτρησης (μικρομετρικός κοχλίας) μέσα στο φακό αφού ξεβιδωθεί. Ο σωλήνας, στην κορυφή του οποίου βρίσκεται ο προσοφθάλμιος φακός, μπορεί να είναι μονός για τα μονοφθάλμια μικροσκόπια και διπλός για τα διοφθάλμια για πιο άνετη (όχι στερεοσκοπική) παρατήρηση.
2. Την περιστρεφόμενη κεφαλή με τους αντικειμενικούς φακούς. Συνήθως έχει θέσεις για 3 - 6 φακούς. Η εναλλαγή των αντικειμενικών φακών γίνεται με την μετακίνηση του περιστρεπτού συστήματος.
3. Την τράπεζα του μικροσκοπίου που μπορεί να είναι τετράγωνη σταθερή ή στρογγυλή περιστρεφόμενη (για τα πολωτικά μικροσκόπια) και με σύστημα μικρομετρικών κοχλίων για τη μετακίνηση του παρασκευάσματος.
4. Τον μοχλό ρύθμισης της ίριδας (διαφράγματος). Η ίριδα περιορίζει τον φωτεινό κώνο που φωτίζει το παρασκεύασμα, έτσι, ώστε αυτό να δέχεται τις ακτίνες που δεν προέρχονται από περίθλαση ή διάθλαση. Η ίριδα δεν πρέπει ποτέ να χρησιμοποιείται για την αύξηση ή ελάττωση της φωτεινής έντασης. Η ρύθμισή της είναι πολύ σημαντική, κυρίως όταν πρόκειται να φωτογραφηθεί το παρασκεύασμα.
5. Τον συμπυκνωτή φακό. Σκοπός του εξαρτήματος αυτού είναι η εστίαση της φωτεινής πηγής στο επίπεδο του παρασκευάσματος. Η κακή ρύθμιση του συμπυκνωτή φακού έχει σαν αποτέλεσμα τον περιορισμό της διακριτικής ικανότητας του οργάνου.
6. Το κουμπί εστίασης (μεγάλο εξωτερικό για αδρή και μικρό στο κέντρο για λεπτή εστίαση). Σε πολλά μικροσκόπια αυτοί οι δυο κοχλίες είναι ξεχωριστοί. Η κλίμακα που είναι χαραγμένη στο μικρομετρικό κοχλίας εστίασης δείχνει την κατακόρυφη μετακίνηση του αντικειμενικού φακού και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση του ύψους (βάθους) ενός παρασκευάσματος.
7. Τη βάση στήριξης του μικροσκοπίου με ενσωματωμένο το σύστημα φωτισμού. Στα περισσότερα μικροσκόπια υπάρχει ρεοστάτης για τη ρύθμιση της έντασης του φωτός. Προσοχή, όμως, γιατί αλλάζοντας τη φωτεινή ένταση με αυτόν τον τρόπο αλλάζουν και τα μήκη κύματος των ακτινοβολιών που απαρτίζουν το φως. Αυτό δεν επηρεάζει την απλή παρατήρηση ή την ασπρόμαυρη φωτογράφιση, επηρεάζει, όμως, σημαντικά την έγχρωμη φωτογράφιση.

Παράρτημα VII

Φυσικό και πολωμένο φως

Σύμφωνα με την ηλεκτρομαγνητική θεωρία του Maxwell το φως είναι ένα ηλεκτρομαγνητικό (H/M) κύμα, όπως αυτό που εκπέμπεται από ένα παλλόμενο ηλεκτρικό δίπολο. Έτσι αποτελείται από ένα ηλεκτρικό και ένα μαγνητικό πεδίο, των οποίων οι εντάσεις (ϵ και H αντίστοιχα) μεταβάλλονται ημιτονοειδώς τοπικά και χρονικά. Τόσο το ηλεκτρικό όσο και το μαγνητικό κύμα είναι εγκάρσια και πάλλονται σε επίπεδα κάθετα μεταξύ τους (βλ. Σχ. VII.1). Το επίπεδο εντός του οποίου πάλλεται το διάνυσμα ϵ του ηλεκτρικού κύματος ονομάζεται επίπεδο ταλάντωσης.

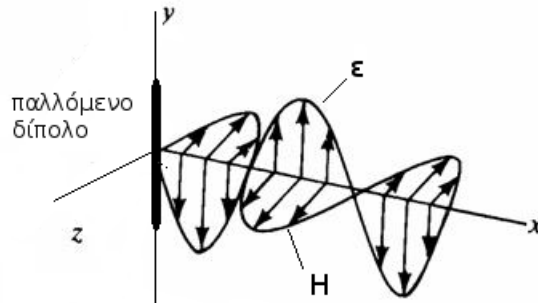
Το φυσικό φως προέρχεται από διάφορες φωτεινές πηγές, οι οποίες αποτελούνται από μεγάλο αριθμό στοιχειωδών φωτεινών πηγών (συνήθως διεγερμένων ατόμων ή μορίων), κάθε μία από τις οποίες εκπέμπει ένα στοιχειώδες ηλεκτρομαγνητικό (H/M) κύμα. Κάθε ένα στοιχειώδες ηλεκτρομαγνητικό (H/M) κύμα πάλλεται σε διαφορετικό επίπεδο ταλάντωσης με αποτέλεσμα το H/M κύμα του φυσικού φωτός να διαδίδεται σε άπειρα επίπεδα ταλάντωσης.

Πολωτής ονομάζεται η οπτική διάταξη, η οποία αναγκάζει το διερχόμενο μέσα από αυτή φυσικό φως να ταλαντώνεται σε ένα επίπεδο, το οποίο ονομάζεται *χαρακτηριστικό επίπεδο πολωτή*.

Για να γίνει καλλίτερα κατανοητή η πόλωση του φυσικού φωτός δίνεται το εξής μηχανικό ανάλογο. Το χέρι στο Σχ. VII.2(α) κινείται προς όλες τις κατευθύνσεις και ταλαντώνει το σχοινί επίσης προς όλες τις κατευθύνσεις. Όταν όμως το σχοινί περάσει μέσα από μία κατάλληλη σχισμή, η οποία υπέχει θέση πολωτή, το σχοινί ταλαντώνεται μόνον στο επίπεδο του φύλλου, όπως φαίνεται στο Σχ. VII.2(β).

Ο πολωτής έχει την ιδιότητα να επιτρέπει να διέρχεται μέσα από αυτόν μόνον η συνιστώσα εκείνη η οποία είναι παράλληλη ως προς το χαρακτηριστικό επίπεδο του πολωτή, που προκύπτει από την κατασκευή του πολωτή.

Έτσι όταν το φυσικό φως διέλθει μέσα από κατάλληλο πολωτή θα ταλαντώνονται μόνο εντός του χαρακτηριστικού επιπέδου του πολωτή. Το φυσικό



Σχήμα VII.1: Το παλλόμενο ηλεκτρικό δίπολο εκπέμπει ηλεκτρομαγνητικά κύματα

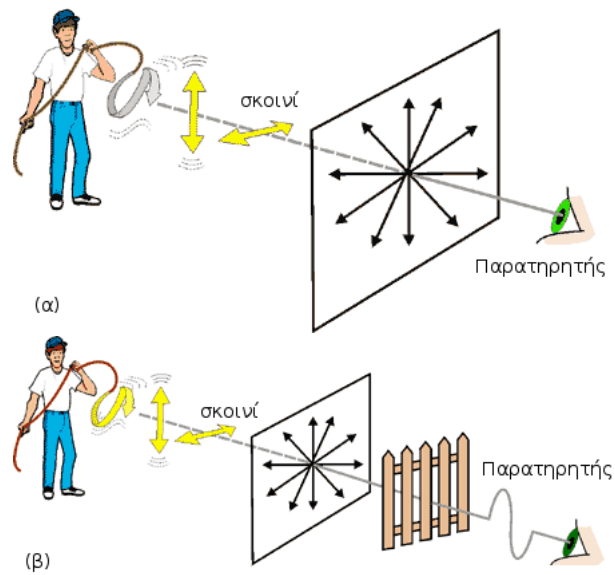
φώς έτσι μετά την έξοδό του από τον πολωτή θα έχει καταστεί *γραμμικά πολωμένο*. Πίσω από τον πρώτο πολωτή τοποθετούμε ένα δεύτερο τον οποίο παρά την εντελώς όμοια κατασκευή του με τον πρώτο θα ονομάζουμε *αναλύτης*. Το τι θα συμβεί κατά τη δίοδο του πολωμένου φωτός μέσω του αναλύτη εξαρτάται από την γωνία α την οποία σχηματίζουν τα χαρακτηριστικά επίπεδα X του πολωτή και του αναλύτη.

Όταν τα χαρακτηριστικά επίπεδα X των δύο συμπίπτουν ($\alpha = 0^\circ$), το πολωμένο κύμα θα διέλθει μέσα από τον αναλύτη χωρίς να υποστεί οποιαδήποτε μεταβολή. Αντίθετα αν ο πολωτής και ο αναλύτης είναι διασταυρωμένοι, δηλαδή αν τα δύο χαρακτηριστικά τους επίπεδα X είναι κάθετα ($\alpha = 90^\circ$), το πολωμένο κύμα θα αποκοπεί πλήρως από τον αναλύτη. Για ενδιάμεσες τιμές της γωνίας α , το κύμα διέρχεται εν μέρει. Παρατηρούμε ότι η διαφορά στις ονομασίες αναλύτης και πολωτής οφείλεται μόνο στην διαφορά των σκοπών που εξυπηρετούν.

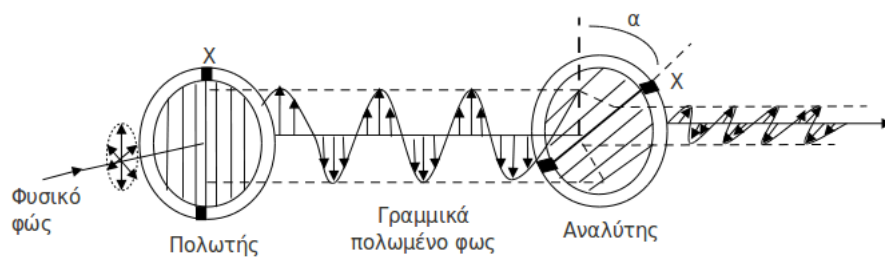
Χρησιμοποιώντας έναν αναλύτη μπορούμε εύκολα να βρούμε εάν μία δέσμη φωτός είναι πολωμένη ή όχι. Εάν αφήσουμε την δέσμη να προσπέσει πάνω στον αναλύτη και τον περιστρέψουμε γύρω από έναν άξονα ο οποίος συμπίπτει με την διεύθυνση της αρχικής ακτίνας, στην μεν περίπτωση του φυσικού φωτός η ένταση του εξερχόμενου από τον αναλύτη φωτός θα παραμείνει σταθερή, ενώ στην περίπτωση γραμμικά πολωμένου φωτός η ένταση θα μηδενίζεται δύο φορές ανά περιστροφή.

Διπλή διάθλαση

Ο ασβεστίτης (CaCO_3) βρίσκεται στην φύση με την μορφή διάφανων κρυστάλλων με καλά διαμορφωμένες εξωτερικές επιφάνειες (έδρες), οι οποίες σχηματίζουν παραλληλεπίπεδο. Εάν μία ακτίνα φυσικού φωτός προσπέσει σε μία



Σχήμα VII.2: (α) Μη πολωμένο κύμα. (β) Πίσω από την σχισμή το κύμα είναι πολωμένο.



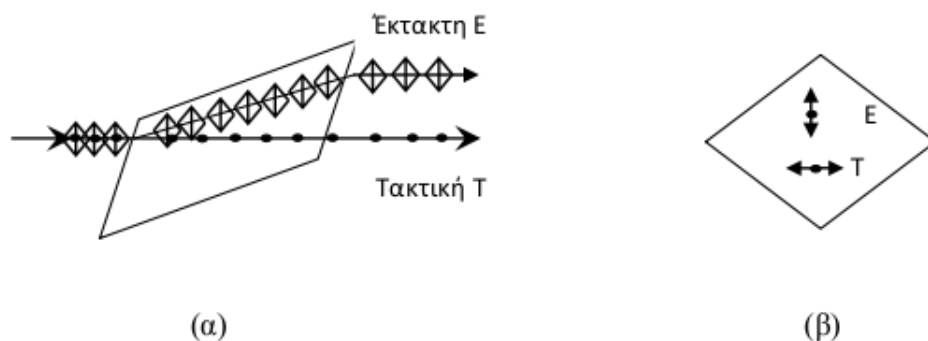
Σχήμα VII.3: Σύστημα πολωτή/ αναλύτη για την παραγωγή γραμμικά πολωμένου φωτός από το φυσικό φως και τη στροφή του επιπέδου ταλάντωσης του πολωμένου φωτός κατά γωνία α .

από τις έδρες του, θα παρατηρήσουμε ότι κατά κανόνα αυτή διαχωρίζεται σε δύο ακτίνες. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται *διπλή διάθλαση*, ενώ τα υλικά που το παρουσιάζουν ονομάζονται *διπλοθλαστικά*. Στο Σχ. VII.4(α) παρουσιάζεται η κάθετη πρόσπτωση μίας ακτίνας φωτός πάνω σε μία έδρα του ασβεστίτη. Η μία εκ των ακτίνων, η Τ, διέρχεται από τον κρύσταλλο χωρίς εκτροπή, ακριβώς όπως προβλέπουν οι νόμοι της διάθλασης για την περίπτωση κάθετης πρόσπτωσης. Η ακτίνα αυτή ονομάζεται *τακτική*. Η άλλη ακτίνα, η Ε, παρά το γεγονός της κάθετης πρόσπτωσης, έχει υποστεί εκτροπή, ως μη υπακούουσα τους νόμους της διάθλασης και ονομάζεται *έκτακτη*. Και οι δύο ακτίνες, μετά την έξοδό τους από την έδρα του ασβεστίτη είναι παράλληλες, ενώ όταν προσπέσουν επί πετάσματος δίνουν δύο φωτεινές κηλίδες. Εάν περιστρέψουμε τον κρύσταλλο με άξονα την αρχική ακτίνα, είναι προφανές ότι η κηλίδα της τακτικής ακτίνας θα παραμείνει ακίνητη, ενώ αυτή της έκτακτης θα διαγράψει κύκλο γύρω από την πρώτη. Εξετάζοντας τις δύο ακτίνες χρησιμοποιώντας έναν αναλύτη, βρίσκουμε ότι και οι δύο ακτίνες είναι γραμμικά πολωμένες και μάλιστα με τα επίπεδα ταλάντωσής τους κάθετα μεταξύ τους, Σχ. VII.4(β). Όπως αποδεικνύεται, οι δύο ακτίνες διαδίδονται εντός του ασβεστίτη με διάφορες ταχύτητες, καθορίζοντας με αυτόν τον τρόπο δύο δείκτες διάθλασης. Η συμπεριφορά αυτή προέρχεται από την *ανισοτροπία* του ασβεστίτη. Ο ασβεστίτης δηλαδή, λόγω της κρυσταλλικής του δομής έχει διαφορετικές ιδιότητες σε διαφορετικές κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις.

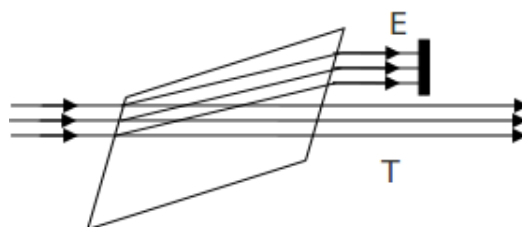
Η ταχύτητα διάδοσης μιας φωτεινής ακτίνας εντός των διπλοθλαστικών κρυστάλλων εξαρτάται αφενός μεν από την κρυσταλλογραφική διεύθυνση, αφετέρου από το επίπεδο ταλαντώσεως του κύματος. Επίσης η τακτική ακτίνα έχει την ίδια ταχύτητα διάδοσης σε όλες τις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις, ενώ η έκτακτη παρουσιάζει διάφορες τιμές ταχύτητας ανάλογα με την κρυσταλλογραφική διεύθυνση. Ωστόσο υπάρχει μία διεύθυνση, η οποία ονομάζεται οπτικός άξονας στην οποία η έκτακτη ακτίνα έχει ταχύτητα διάδοσης ίση με την ταχύτητα διάδοσης της τακτικής.

Πρίσμα Nicol

Όπως είδαμε παραπάνω οι διπλοθλαστικοί κρύσταλλοι που φωτίζονται με φυσικό φως δίνουν δύο ακτίνες γραμμικά πολωμένες. Εάν απομακρύνουμε τη μία παραμένει η άλλη οπότε προκύπτει με αυτόν τον τρόπο μία διάταξη η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ως πολωτής είτε ως αναλύτης. Η απλούστερη μέθοδος θα ήταν να ανακόψουμε χρησιμοποιώντας ένα εμπόδιο, την μία από τις δύο εξερχόμενες ακτίνες (Σχ. VII.5). Ωστόσο η διάταξη αυτή δεν είναι κατάλληλη για ευρείας δέσμης ακτίνες, διότι η μετατόπιση της έκτακτης ακτίνας ως προς την τακτική είναι σχετικά μικρή (εκτός εάν ο κρύσταλλος έχει μεγάλο πάχος) και συνεπώς είναι αδύνατον να ανακόψουμε την μία δέσμη χωρίς το



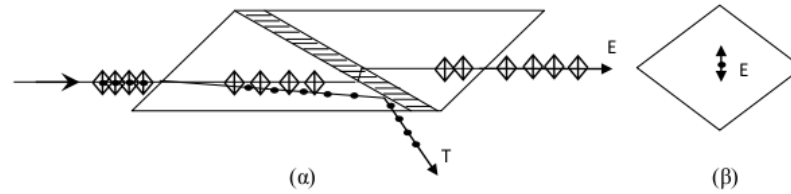
Σχήμα VII.4: Η τακτική και η έκτακτη ακτίνα πάλλονται εντός επιπέδων κάθετων μεταξύ τους.



Σχήμα VII.5: Αρχή ενός πολωτή.

εμπόδιο να ανακόψει και μέρος της άλλης.

Πλήρης διαχωρισμός των δύο ακτίνων μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας ένα πρίσμα Nicol (Σχ. VII.6). Αυτό αποτελείται από πρίσμα ασβεστίτη, το οποίο αφού κοπεί κατάλληλα σε δύο τμήματα συγκολλάται εκ νέου με λεπτό στρώμα από βάλσαμο του Καναδά, το οποίο είναι ένα διάφανο υλικό με δείκτη διάθλασης που έχει τιμή μεταξύ των τιμών του δείκτη διάθλασης του ασβεστίτη, για την τακτική και έκτακτη ακτίνα. Όταν μία ακτίνα φυσικού φωτός προσπέσει πάνω στο πρίσμα Nicol, αναλύεται λόγω της διπλοθλαστικότητας σε μία τακτική και μία έκτακτη ακτίνα, οι οποίες συναντούν το στρώμα του βαλσάμου του Καναδά. Επειδή ο δείκτης διάθλασης του βαλσάμου του Καναδά είναι μικρότερος του δείκτη διάθλασης του ασβεστίτη για την τακτική ακτίνα, όταν αυτή προσπίπτει υπό γωνία μεγαλύτερη της οριακής υφίσταται ολική ανάκλαση, εκτρέπεται και απομακρύνεται από την αρχική διεύθυνση. Αντιθέτως επειδή ο δείκτης διάθλασης του βαλσάμου του Καναδά είναι μεγαλύτερος του δείκτη διάθλασης του ασβεστίτη για την έκτακτη ακτίνα, αυτή εισέρχεται από το στρώμα βαλσάμου και στην συνέχεια εξέρχεται από αυτό, συνεχίζοντας την πορεία της εντός του κρυστάλλου. Τελικά η ακτίνα αυτή εξέρχεται από την πίσω έδρα του πρίσματος, με διεύθυνση παράλληλη προς την αρχική διεύθυνση



Σχήμα VII.6: Αρχή του πρίσματος Nicol

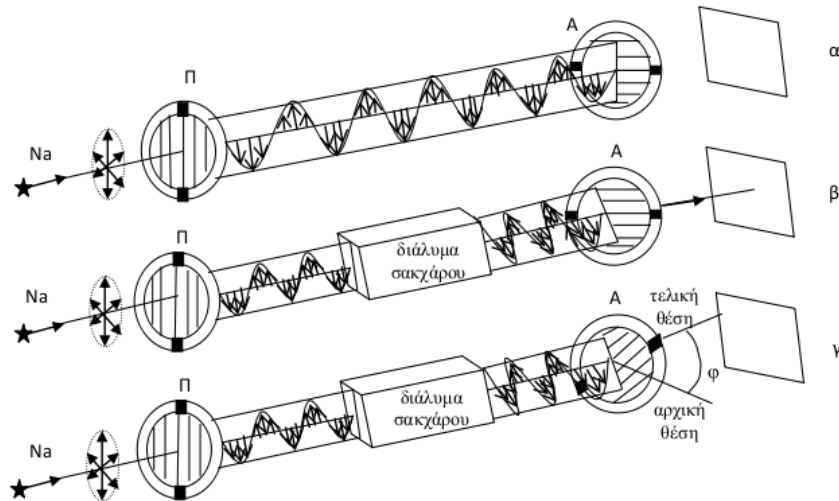
της προσπίπτουσας ακτίνας και με ένταση ίση με την μισή ένταση της αρχικής.

Επειδή η εξερχόμενη ακτίνα είναι γραμμικά πολωμένη, το πρίσμα Nicol μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πολωτής. Το χαρακτηριστικό επίπεδο του Nicol είναι προφανώς το επίπεδο ταλαντώσεως της εξερχόμενης ακτίνας.

Το πρίσμα Nicol είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί και ως αναλύτης. Έτσι εάν ρίξουμε μία δέσμη γραμμικά πολωμένου φωτός πάνω σε ένα πρίσμα Nicol και περιστρέψουμε το πρίσμα γύρω από έναν άξονα, ο οποίος συμπίπτει με την διεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης, παρατηρούμε ότι όποτε το χαρακτηριστικό επίπεδο του Nicol συμπίπτει με το επίπεδο ταλάντωσης του φωτός, η εξερχόμενη δέσμη έχει τη μεγαλύτερη ένταση, ενώ σε άλλες θέσεις η ένταση ελαττώνεται και γίνεται ίση με μηδέν όταν τα δύο επίπεδα γίνονται κάθετα μεταξύ τους. Στην τελευταία περίπτωση, η ακτίνα υφίσταται ολική ανάκλαση επί του βαλσάμου του Καναδά και εκτρέπεται από την αρχική της διεύθυνση.

Στροφή του επιπέδου ταλάντωσης του πολωμένου φωτός

Θεωρούμε ότι έχουμε ένα πολωτή και ένα αναλύτη διασταυρωμένους. Όπως είναι γνωστό όταν μια μονοχρωματική ακτίνα φυσικού φωτός προσπίπτει πάνω στον πολωτή θα αποσβεστεί από τον αναλύτη, Σχ. VII.7(α). Εάν τώρα μεταξύ του αναλύτη και του πολωτή παρεμβληθεί διάλυμα σακχάρου, Σχ. VII.7(β), θα παρατηρήσουμε ότι πίσω από τον αναλύτη φαίνεται φώς. Εάν ακολούθως στρέψουμε τον αναλύτη κατά μία γωνία φ θα παρατηρήσουμε ότι το φώς αποσβένεται και πάλι, Σχ. VII.7(γ). Το φαινόμενο αυτό ερμηνεύεται με την παραδοχή ότι μέσα στο διάλυμα του σακχάρου, το επίπεδο ταλάντωσης του γραμμικά πολωμένου φωτός υπέστη στροφή γύρω από άξονα που συμπίπτει με την διεύθυνση της αρχικής ακτίνας. Υλικά τα οποία στρέφουν το επίπεδο ταλαντώσεως του πολωμένου φωτός που διέρχεται από αυτά, ονομάζονται οπτικώς ενεργά και χωρίζονται σε δύο κατηγορίες τα δεξιόστροφα και τα αριστερόστροφα. Ο διαχωρισμός αυτός προκύπτει ανάλογα με το αν ο παρατηρητής που βρίσκεται πίσω από τον αναλύτη αναγκάζεται για να αποκαταστήσει το σκοτάδι να στρέψει τον αναλύτη κατά την φορά περιστροφής των δεικτών ενός ρολογιού



Σχήμα VII.7: Το διάλυμα του καλαμοσάκχαρου προκαλεί στροφή του επιπέδου ταλαντώσεως του πολωμένου φωτός.

ή αντίθετα.

Πειραματικά βρίσκεται ότι η γωνία στροφής φ είναι ανάλογη του δρόμου l του φωτός εντός της οπτικά ενεργής ουσίας, δηλαδή:

$$\varphi = \beta l \quad (\text{VII.1})$$

Ο συντελεστής β ονομάζεται στροφική ικανότητα και εξαρτάται από το υλικό και από το μήκος κύματος του χρησιμοποιούμενου φωτός. Στην περίπτωση διαλυμάτων ο συντελεστής β εξαρτάται και από την συγκέντρωση C του διαλύματος δηλαδή,

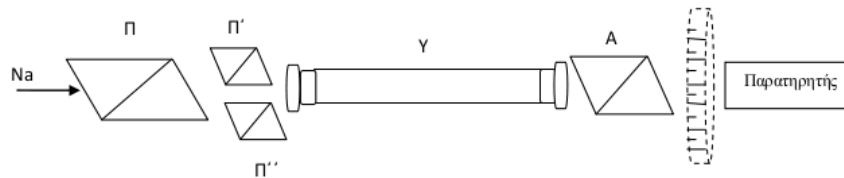
$$\beta = [\alpha]C \quad (\text{VII.2})$$

οπότε η Εξ. (VII.1) γράφεται ως εξής,

$$\varphi = [\alpha]Cl \quad (\text{VII.3})$$

Ο συντελεστής $[\alpha]$ ονομάζεται ειδική στροφική ικανότητα και εξαρτάται από την διαλυμένη ουσία, τη θερμοκρασία και το μήκος κύματος του χρησιμοποιούμενου φωτός.

Με βάση την εξίσωση προκύπτει ότι εάν μετρήσουμε την γωνία στροφής φ του επιπέδου ταλάντωσης, το μήκος l και γνωρίζουμε τον συντελεστή $[\alpha]$ μπορούμε να υπολογίσουμε την συγκέντρωση του οπτικώς ενεργού υλικού μέσα στο διάλυμα.

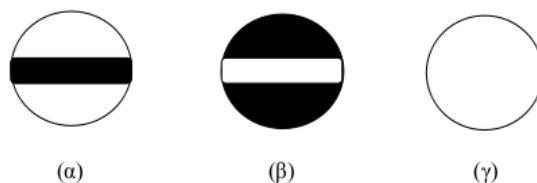


Σχήμα VII.8: Διαγραμματική απεικόνιση πολωσίμετρου. Α: Αναλύτης, Π: πολωτής, Π', Π'': βοηθητικά πρίσματα Nicol, Υ; υποδοχέας δείγματος.

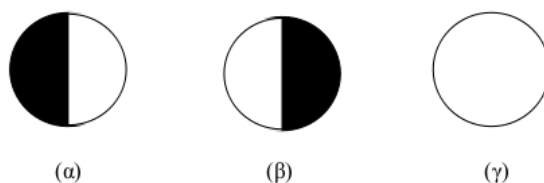
Πολωσίμετρο

Το πολωσίμετρο (Σχ. VII.8) είναι το όργανο εκείνο που χρησιμοποιείται για την μέτρηση της γωνίας στροφής του επιπέδου ταλαντώσεως του πολωμένου φωτός. Στην πιο απλή μορφή του αποτελείται από έναν πολωτή Π, από ένα υποδοχέα Υ, στον οποίο τοποθετείται το οπτικώς ενεργό υγρό, από έναν αναλύτη Α, ο οποίος έχει γωνιομετρικό κύκλο και από μία διόπτρα για την παρατήρηση. Αρχικά γίνεται η ρύθμιση του οργάνου χωρίς υγρό, για να βρεθεί η θέση του αναλύτη ώστε να είναι διασταυρωμένος με τον πολωτή. Σε αυτή τη θέση στην οποία όπως έχουμε αναφέρει έχουμε απόσβεση του φωτός, καταγράφουμε την ένδειξη του γωνιομετρικού κύκλου. Ακολούθως παρεμβάλλεται ο υποδοχέας ο οποίος περιέχει το διάλυμα του καλαμοσακχάρου και αναζητείται εκ νέου η θέση απόσβεσης. Σε αυτήν ακριβώς την θέση διαβάζεται η νέα ένδειξη πάνω στον γωνιομετρικό κύκλο. Η διαφορά των δύο ενδείξεων δίνει ακριβώς την γωνία στροφής του επιπέδου ταλάντωσης του φωτός.

Ο τύπος πολωσίμετρου που παρουσιάζεται στο Σχ. VII.8 βασίζεται στην αναζήτηση της εκάστοτε θέσης απόσβεσης του φωτός. Επειδή η απόσβεση του φωτός παρατηρείται σε αρκετά μεγάλη περιοχή γωνιών γύρω από τη θέση όπου είναι κάθετο το επίπεδο ταλάντωσης του φωτός με το χαρακτηριστικό επίπεδο του αναλύτη, η θέση απόσβεσης δεν είναι δυνατόν να προσδιορισθεί με μεγάλη ακρίβεια. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται πολωσίμετρα τα οποία αποτελούνται εκτός από τον κύριο πολωτή και δύο μικρούς πρόσθετους πολωτές Nicol, οι οποίοι καλύπτουν πλευρικά τον κύριο πολωτή. Τα βοηθητικά αυτά πρίσματα Nicol ρυθμίζονται έτσι ώστε τα χαρακτηριστικά τους επίπεδα να σχηματίζουν γωνία μερικών μοιρών με το χαρακτηριστικό επίπεδο του κύριου πολωτή. Με αυτόν τον τρόπο το οπτικό πεδίο χωρίζεται σε τρεις περιοχές, εκ των οποίων οι δύο εξωτερικές αποτελούνται από φως του ίδιου επιπέδου ταλάντωσης, ενώ η κεντρική από φως του οποίου το επίπεδο ταλάντωσης διαφέρει κατά μερικές μοίρες. Είναι προφανές ότι τώρα είναι αδύνατον να βρεθεί θέση του αναλύτη για την οποία και οι τρεις περιοχές να αποσβένονται ταυτόχρονα. Διότι εάν σε κάθε θέση αυτού επιτυγχάνεται απόσβεση του κεντρικού πεδίου, τα πλευρικά



Σχήμα VII.9: Ισοφωτισμένες - ισοσκοτισμένες περιοχές οπτικού πεδίου, σε πολωσίμετρο με δύο βοηθητικά πρίσματα Nicol.



Σχήμα VII.10: Ισοφωτισμένες - ισοσκοτισμένες περιοχές οπτικού πεδίου, σε πολωσίμετρο με ένα βοηθητικό πρίσμα Nicol.

πεδία θα είναι σχετικώς φωτεινά, Σχ. VII.9(α). Με στροφή κατά μερικές μοίρες, επιτυγχάνεται το αντίθετο, Σχ. VII.9(β). Μεταξύ των δύο παραπάνω θέσεων θα υπάρχει μία θέση στην οποία επιτυγχάνεται ισοφωτισμός, κατά τον οποίο τα όρια μεταξύ των πεδίων εξαφανίζονται και όλο το οπτικό πεδίο εμφανίζεται ασθενώς και ομοιόμορφα φωτισμένο, Σχ. VII.9(γ). Η θέση αυτή του ισοφωτισμού είναι δυνατόν να βρεθεί με μεγάλη ακρίβεια. Στο εργαστήριο εκτός από το παραπάνω πολωσίμετρο χρησιμοποιείται και άλλο το οποίο έχει ένα μόνο πρίσμα Nicol. Έτσι σε αυτό ο ισοφωτισμός επιτυγχάνεται με εναλλαγή φωτεινού και σκοτεινού πεδίου που έχει σχήμα ημικύκλιου όπως παρουσιάζεται στο Σχ. VII.10.

