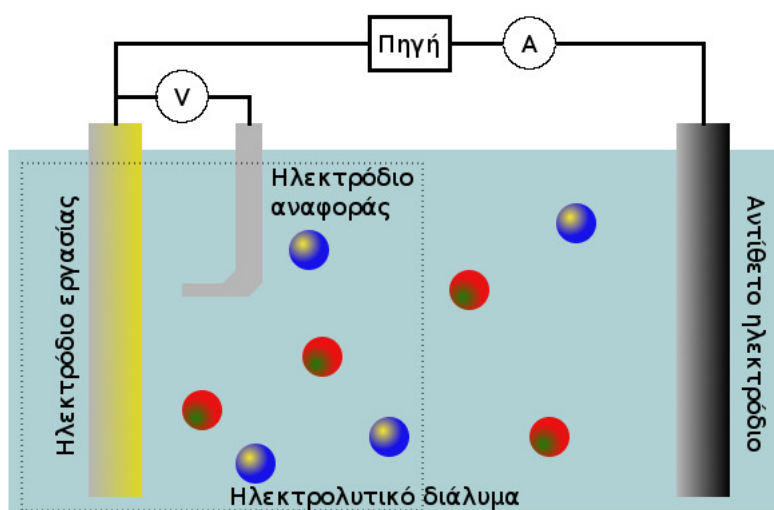


# Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας

## Ασκήσεις

Αντώνης Καραντώνης

Αθήνα, 2017



## 1 Πρόλογος

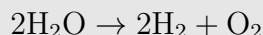
Στις σημειώσεις αυτές περιλαμβάνονται λυμένες ασκήσεις Ηλεκτροχημείας που αφορούν κυρίως:

- Βασικές αρχές ηλεκτρόλυσης
- Υπολογισμούς ιδιοτήτων ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων εκτός και εντός ισορροπίας
- Ιδιότητες της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας
- Προσδιορισμό ηλεκτροδιακών δυναμικών και εφαρμογές τους.
- Ανάλυση μηχανισμών ηλεκτροχημικών αντιδράσεων
- Προσδιορισμό κινητικών μεγεθών ηλεκτροχημικών αντιδράσεων

Οι ασκήσεις αυτές έχουν ως στόχο την πληρέστερη κατανόηση των φαινομένων που διέπουν την Ηλεκτροχημεία και των εφαρμογών της σε διάφορα πεδία της Χημείας και της Χημικής Μηχανικής.

## 2 Ασκήσεις

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



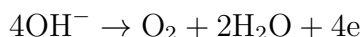
(α') Να γραφούν οι αντιδράσεις που γίνονται στην άνοδο και στην κάθοδο. Να ληφθεί υπόψη ότι σε διάλυμα 5 M KOH η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου είναι πολύ χαμηλή.

(β') Υπολογίστε το ελάχιστο φορτίο που απαιτείται για την παραγωγή 1 kg υδρογόνου.

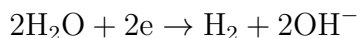
(Βοήθεια: Στην άνοδο τα υδροξύλια οξειδώνονται προς οξυγόνο και νερό. Στην κάθοδο το νερό ανάγεται προς υδρογόνο και υδροξύλια. Το φορτίο θα υπολογισθεί από τον νόμο του Faraday)

### Λύση:

Η αντίδραση που συμβαίνει στην άνοδο είναι η οξείδωση των υδροξυλίων προς αέριο οξυγόνο,



ενώ στην κάθοδο γίνεται η αναγωγή του νερού προς αέριο υδρογόνο και υδροξύλια,

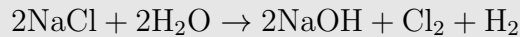


Το φορτίο που απαιτείται για την παραγωγή 1000 g αερίου υδρογόνου δίνεται από το νόμο του Faraday,

$$Q = \frac{nFm_{\text{H}_2}}{\nu_{\text{H}_2}M_{\text{r}}(\text{H}_2)} = \frac{2 \times 96500 \times 1000}{1 \times 2} = 96500 \text{ kC}$$

2. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης αλατόνευρου παράγεται χλώριο και υδροξείδιο του νατρίου. Σε ένα από τα δύο ηλεκτρόδια, ιόντα χλωρίου οξειδώνονται προς χλώριο. Η συνολική

λική αντίδραση είναι:



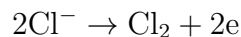
(α') Προσδιορίστε τις αντιδράσεις που συμβαίνουν σε κάθε ηλεκτρόδιο.

(β') Προσδιορίστε ποιο ηλεκτρόδιο είναι η άνοδος και ποιο η κάθοδος, τη φορά των ιόντων και τη φορά του ηλεκτρικού ρεύματος.

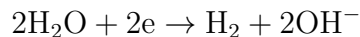
(Βοήθεια: Στην άνοδο τα ιόντα χλωρίου - που προκύπτουν από την πλήρη διάσπαση του χλωριούχου νατρίου - οξειδώνονται προς χλώριο. Στην κάθοδο, το νερό ανάγεται προς υδρογόνο.)

#### Λύση:

Στην άνοδο τα ιόντα χλωρίου οξειδώνονται προς αέριο χλώριο,



Στην κάθοδο το νερό ανάγεται προς αέριο υδρογόνο,



Λόγω της παραγωγής υδροξυλίων στην κάθοδο, ως παραπροϊόν λαμβάνεται το καυστικό νάτριο (στο διάλυμα).

Η φορά των ανιόντων χλωρίου και των υδροξυλίων είναι από τον κύριο όγκο του διαλύματος προς την άνοδο, η φορά των κατιόντων νατρίου είναι προς την κάθοδο. Η φορά του ηλεκτρικού ρεύματος είναι αυτή του θετικού φορτίου, δηλαδή των κατιόντων νατρίου.

3. Μία μονάδα παραγωγής χαλκού από διάλυμα ιόντων χαλκού περιλαμβάνει σειρά 180 ηλεκτροχημικών κελιών που εργάζονται με ένταση ρεύματος 12.1 kA. Η παραγωγή ανέρχεται σε 20000 tn τον χρόνο.

(α') Να γραφεί η αντίδραση παραγωγής χαλκού.

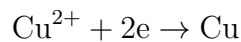
(β') Να υπολογιστεί η ωριαία παραγωγή κάθε κελιού και η απόδοση του ρεύματος. Δίνεται  $A_r(\text{Cu}) = 63.54$ .

(Βοήθεια: Η παραγωγή κάθε κελιού και η απόδοση υπολο-

γίνεται από το νόμο του Faraday.)

**Λύση:**

Η αντίδραση παραγωγής χαλκού είναι η αναγωγή ιόντων δισθενούς χαλκού προς στοιχειακό χαλκό,



Η θεωρητική ωριαία παραγωγή χαλκού μπορεί να βρεθεί από το νόμο του Faraday λαμβάνοντας υπόψη ότι το ίδιο ρεύμα περνά από όλα τα κελιά, εφόσον αυτά είναι σε σειρά,

$$m_{\text{Cu}} = 180 \times \frac{\nu_{\text{Cu}} I t A_r(\text{Cu})}{nF} = \frac{180 \times 1 \times 12100 \times 3600 \times 63.54}{2 \times 96500} = 2581.37 \text{ kg}$$

Η πραγματική ωριαία παραγωγή χαλκού είναι,

$$m_{\text{Cu,real}} = \frac{20000 \times 1000}{365 \times 24} = 2283.1 \text{ kg}$$

Συνεπώς, η απόδοση είναι,

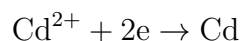
$$\varepsilon_c = \frac{m_{\text{Cu,real}}}{m_{\text{Cu}}} = 2283.1/2581.37 \approx 0.884$$

4. Για την ηλεκτρολυτική παραγωγή καδμίου ηλεκτρολύεται διάλυμα κατάλληλης συγκέντρωσης  $\text{Cd}^{2+}$  με εφαρμογή δυναμικού 2.8 V και απόδοση ρεύματος 85%. Να υπολογισθεί η ενέργεια σε kWh που απαιτείται για την παραγωγή 200 tn καδμίου. Δίνεται  $A_r(\text{Cd}) = 112.4$ .

(Βοήθεια: Το ρεύμα για την παραγωγή 200 tn καδμίου υπολογίζεται από το νόμο του Faraday. Το ρεύμα που πέρασε από το κελί υπολογίζεται διαιρώντας το ρεύμα με την απόδοση. Η ενέργεια υπολογίζεται από τη σχέση  $W = I \cdot E \cdot 1(\text{h})$ .)

**Λύση:**

Η αντίδραση αναγωγής στην κάθοδο είναι,



Το φορτίο που πέρασε από τον αντιδραστήρα ώστε να παραχούν 200 τόνοι καδμίου είναι,

$$q = \frac{m_{\text{Cd}} n F}{\varepsilon_c \nu_{\text{Cd}} A_r(\text{Cd})} = \frac{200 \times 10^6 \times 2 \times 96500}{0.85 \times 1 \times 112.4} = 4.04 \times 10^{11} \text{ C}$$

Το ρεύμα που αντιστοιχεί στο φορτίο αυτό ανά ώρα είναι,

$$I = \frac{q}{t} = \frac{4.04 \times 10^{11}}{3600} = 1.12 \times 10^8 \text{ A}$$

και η ενέργεια σε κιλοβατώρες,

$$W = IE = 1.12 \times 10^8 \times 2.8 = 3.14 \times 10^5 \text{ kWh}$$

5. Να υπολογισθεί ο μέσος συντελεστής ενεργότητας για ένα διάλυμα  $\text{BaCl}_2$  συγκέντρωσης  $3.33 \times 10^{-3} \text{ M}$  στους  $25^\circ \text{ C}$ . Δίνονται:  $A = 0.5115$  στους  $25^\circ \text{ C}$ .

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

**Λύση:**

Το χλωριούχο βάριο δίσταται ως εξής,



Η ιοντική ισχύς του διαλύματος θα είναι,

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

δηλαδή,

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

Από τον οριακό τύπο Debye - Hückel,

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

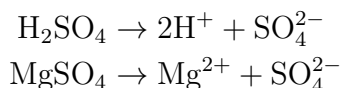
Συνεπώς, ο μέσος συντελεστής ενεργότητας είναι  $\gamma_{\pm} = 0.79$ .

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

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

**Λύση:**

Από την διάσταση των ηλεκτρολυτών έχουμε,



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

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

Ο συντελεστής ενεργότητας του άλατος  $\text{MgSO}_4$  στο διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.11 είναι,

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

Άρα,  $\gamma_{\pm} = 0.21$ .

7. Εάν ο μέσος συντελεστής ενεργότητας του  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  σε υδατικό διάλυμα και θερμοκρασία  $25^\circ \text{C}$  είναι 0.877, να βρεθεί η συγκέντρωση του άλατος στο διάλυμα θεωρώντας πλήρη διάσταση. Δίνονται:  $A = 0.5115$  στους  $25^\circ \text{C}$ .

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

**Λύση:**

Η διάσταση του άλατος είναι,



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

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

Αλλά, η ιοντική ισχύς είναι,

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

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

8. Δύο μεγάλα επίπεδα ηλεκτρόδια χαλκού εμβαπτίζονται σε υδατικό διάλυμα 0.01 M NaCl έτσι ώστε να είναι παράλληλα. Η απόσταση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων είναι 10 cm. Υπολογίστε τη διαφορά δυναμικού  $\Delta E$  μεταξύ της ανόδου και της καθόδου (το εφαρμοζόμενο δυναμικό) όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι  $5 \text{ mA/cm}^2$  (Βοήθ. Θεωρείστε ότι (α) ισχύει ο νόμος του Ohm και (β)  $\Lambda^* \approx \Lambda_{\infty}^*$ ).

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

(Βοήθεια: Από τις ιοντικές αγωγιμότητες υπολογίστε την ισοδύναμη αγωγιμότητα,  $\Lambda^*$ . Από την ισοδύναμη αγωγιμότητα υπολογίστε την ειδική αγωγιμότητα,  $\sigma$ . Η διαφορά δυναμικού υπολογίζεται από το νόμο του Ohm,  $i = \sigma \frac{\Delta E}{l}$ .)

**Λύση:**

Η ισοδύναμη αγωγιμότητα (σε άπειρη αραιώση) είναι,

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

Η ειδική αγωγιμότητα για συγκέντρωση  $0.00001 \text{ mol/cm}^3$  θα είναι,

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

Εφόσον ισχύει ο νόμος του Ohm,

$$\Delta E = \frac{l}{\sigma} i = \frac{10}{0.0012645} 0.005 = 39.541 \text{ V}$$

9. Η αντίσταση ενός διαλύματος  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  KCl βρέθηκε ίση με  $R = 71.43 \text{ }\Omega$ , χρησιμοποιώντας δύο παράλληλα επίπεδα ηλεκτρόδια Pt επιφάνειας  $1 \text{ cm}^2$ . Να βρεθεί η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων Pt αν η ισοδύναμη αγωγιμότητα του διαλύματος είναι  $\Lambda^* = 140 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ .

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

### Λύση:

Η ειδική αγωγιμότητα του διαλύματος είναι,

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

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

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

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

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

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

- (α') Δείξτε ότι η σχέση που συνδέει την ειδική αγωγιμότητα  $\sigma$  με τις ιοντικές αγωγιμότητες  $\lambda_+$  και  $\lambda_-$  είναι η εξής,

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

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

- (β') Υπολογίστε την αγωγιμότητα του καθαρού νερού στους  $25^\circ\text{C}$  λαμβάνοντας υπόψη ότι η σταθερά ιονισμού του νερού είναι  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$  (δίνονται

$\lambda_{H^+} = 350 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  και  $\lambda_{OH^-} = 200 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ .  
Προσοχή, η τιμή της  $K_w$  αντιστοιχεί σε συγκεντρώσεις κανονικοποιημένες ως προς mol/l.)

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

### Λύση:

Έστω ένας ηλεκτρολύτης AB. Η διάσταση του είναι,



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

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

Η διάσταση του νερού είναι,



Από τη σταθερά ιοντισμού του νερού,

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

Συνεπώς,

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

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

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

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

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

(α') Προσδιορίστε τη σχέση που θα δίνει τον αριθμό μεταφοράς  $t_+$  των ιόντων  $H^+$  σε διάλυμα HCl 0.1 M. Ποια

θα είναι η μεταβολή του αριθμού μεταφοράς  $t_+$  αν το διάλυμα είναι 0.2 M; (θεωρείστε ότι το οξύ διίσταται πλήρως).

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

(Βοήθεια: Θεωρήστε ότι  $i_{\text{migr}} = i_{\text{migr}, \text{H}^+} + i_{\text{migr}, \text{Cl}^-}$ . Ο αριθμός μεταφοράς των ιόντων χλωρίου είναι  $0.83 \cdot t_+$ .)

### Λύση:

Η διάσταση του υδροχλωρικού οξέος είναι,



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

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

Ο αριθμός μεταφοράς είναι ανεξάρτητος της συγκέντρωσης  $c$ .

Ο αριθμός μεταφοράς των ιόντων χλωρίου είναι,

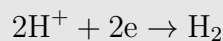
$$t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}$$

Διαιρώντας κατά μέλη τις εκφράσεις των αριθμών μεταφοράς,

$$\frac{t_-}{t_+} = \frac{u_-}{u_+} = 0.83$$

Συνεπώς,  $u_- = 0.83 u_+ = 0.83 \times 30 \times 10^{-4} = 24.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

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



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

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

**Λύση:**

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

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

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

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

Αλλά για τα γραμμομόρια που εισήλθαν ισχύει,

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

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

13. Σύμφωνα με το υπόδειγμα Gouy-Chapman το μήκος Debye δίνεται από τη σχέση,

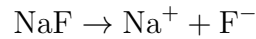
$$\kappa^2 = \frac{F^2}{\varepsilon RT} \sum_k z_k^2 c_k^\infty$$

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

(Βοήθεια: Το μήκος της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας είναι  $\kappa^{-1}$ . Το φθοριούχο νάτριο δίδεται πλήρως.)

**Λύση:**

Η διάσταση του φθοριούχου νατρίου είναι,



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

Η σταθερά  $\kappa$  θα είναι,

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

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

Η ειδική χωρητικότητα της διεπιφάνειας θα είναι,

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

14. Κατά την μεταβολή του δυναμικού ενός ιδανικά πολούμενου ηλεκτροδίου με ρυθμό 0.5 V/s καταγράφηκε πυκνότητα ρεύματος 0.05 mA/cm<sup>2</sup>. Πόσο είναι το επιφανειακό φορτίο στο μεταλλικό ηλεκτρόδιο και πόσο στο διάλυμα όταν το δυναμικό στην επιφάνεια του μετάλλου είναι 1 V.

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

**Λύση:**

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

$$C = \left( \frac{dE}{dt} \right)^{-1} i = 0.5^{-1} \times 0.05 \times 10^{-3} = 0.025 \times 10^{-3} \text{ F/cm}^2$$

Το επιφανειακό φορτίο είναι,

$$q_M = C\Delta\phi = 0.025 \times 10^{-3} \times 1 = 0.025 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$$

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

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

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

**Λύση:**

Για τον ηλεκτρολύτη ισχύει,



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

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

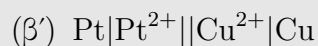
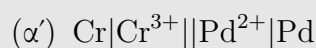
Αλλά, για το μήκος Debye ισχύει,

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

Συνεπώς, η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη είναι,

$$c = \frac{\varepsilon \kappa^2 RT}{2F^2} = \frac{7.08 \times 10^{-12} \times 7.08 \times 10^{12} \times 8.314 \times 298}{2 \times 96500^2} = 0.643 \text{ mol/cm}^3$$

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



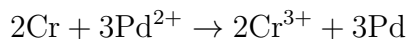
(Βοήθεια: Υπολογίζεται το δυναμικό των στοιχείων. Θετικό δυναμικό αντιστοιχεί σε γαλβανικά στοιχεία.)

**Λύση:**

(α') Για το σύστημα οι αντιδράσεις είναι,



και η συνολική αντίδραση,

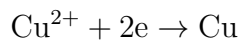
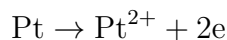


Το δυναμικό της αντίδρασης αυτής είναι,

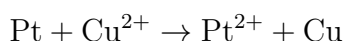
$$E = E_{\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}} - E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = 0.915 - (-0.74) = 1.655 \text{ V}$$

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

(β') Για το σύστημα οι αντιδράσεις είναι,



και η συνολική αντίδραση,

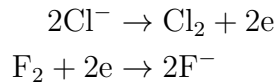


Το δυναμικό της αντίδρασης αυτής είναι,

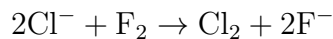
$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}} = 0.337 - (1.188) = -0.851 \text{ V}$$

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

(γ') Για το σύστημα οι αντιδράσεις είναι,



και η συνολική αντίδραση,

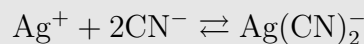


Το δυναμικό της αντίδρασης αυτής είναι,

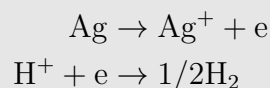
$$E = E_{\text{F}_2/\text{F}^-} - E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 2.87 - 1.36 = 1.51 \text{ V}$$

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

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



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

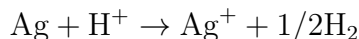


Δίνονται: Σταθερά ιοντισμού του συμπλόκου  $K_{\text{sp}} = 6 \times 10^{18}$ ,  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ V}$  και  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0.8 \text{ V}$ .

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

Λύση:

Η άσκηση ρωτά αν η συνολική αντίδραση,



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

Η συγκέντρωση των ιόντων  $\text{Ag}^+$  στο διάλυμα προσδιορίζεται από την ισορροπία του συμπλόκου,

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

συνεπώς,

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

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

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

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

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

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

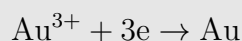
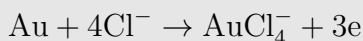
$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Ag}^+] = 0.8 + \frac{8.314 \times 298}{1 \times 96500} \ln(0.166 \times 10^{-20}) \\ &= -0.369 \text{ V} \end{aligned}$$

Το δυναμικό της αντίδρασης είναι,

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

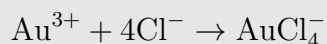
Το δυναμικό είναι θετικό άρα η συνολική αντίδραση είναι αυθόρμητη. Συνεπώς ο άργυρος θα διαλυθεί (διαβρωθεί).

18. Διαμορφώνεται κελί που χρησιμοποιεί τις παρακάτω δράσεις ημιστοιχείων,



Το πρότυπο δυναμικό του κελιού βρέθηκε ίσο με 0.500 V.

Να βρεθεί η σταθερά ισορροπίας της δράσης,



(Βοήθεια: Από το πρότυπο δυναμικό του κελιού υπολογίζεται η  $K$  της συνολικής αντίδρασης.)

**Λύση:**

Το δυναμικό του κελιού συνδέεται με την  $\Delta G^0$  της αντίδρασης με τη σχέση  $\Delta G^0 = -nFE^0$ . Αλλά, επίσης  $\Delta G^0 = -RT \ln K$ . Συνεπώς,

$$K = e^{-\Delta G^0/RT} = e^{nFE^0/RT} = 2.718^{\frac{3 \times 96500 \times 0.5}{8.314 \times 293}} = 2.48 \times 10^{26}$$

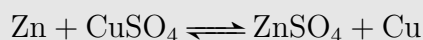
Συνεπώς, η ισορροπία της αντίδρασης είναι μετατοπισμένη δεξιά (το σύμπλοκο  $\text{AuCl}_4^-$  είναι πολύ σταθερό).

19. Έστω το γαλβανικό στοιχείο,



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

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



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

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

**Λύση:**

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

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

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

Για το δυναμικό του κελιού ισχύει,

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

Συνεπώς,

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

Άρα,  $c_1 = 0.1 \text{ M}$ .

Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης είναι,

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

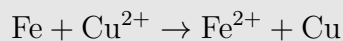
όπου  $E^0 = 1.1 \text{ V}$ .

20. Έστω το ηλεκτροχημικό σύστημα,



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

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



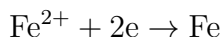
(Βοήθεια: Εφαρμογή της εξίσωσης Nernst.)

**Λύση:**

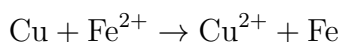
Το στοιχείο που μας δίνεται παριστά την εξής δράση στον αρνητικό πόλο (άνοδο),



και την παρακάτω δράση στον θετικό πόλο (κάθοδο),



δηλαδή, η συνολική δράση στο κελί είναι,



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

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

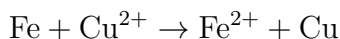
ενώ της καθοδικής,

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

Το δυναμικό του κελιού είναι,

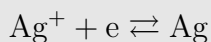
$$E = E_+ - E_- = -0.457 - 0.331 = -0.788 \text{ V}$$

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



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

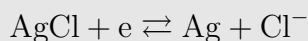
21. Το πρότυπο δυναμικό της παρακάτω δράσης είναι  $E^0 = 0.7996 \text{ V}$ ,



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



Να υπολογισθεί το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,



όταν η συγκέντρωση των ιόντων χλωρίου είναι  $[\text{Cl}^-] = 3 \text{ M}$ .

Δίνονται:  $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $F = 96500 \text{ Cmol}^{-1}$ .

Θεωρήστε ότι η συγκέντρωση ταυτίζεται με την ενεργότητα.

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

**Λύση:**

Η  $\Delta G_1^0$  της πρώτης αντίδρασης είναι,

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

Η  $\Delta G_2^0$  της δεύτερης αντίδρασης είναι,

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

Η  $\Delta G^0$  της συνολικής αντίδρασης είναι,

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

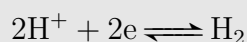
Το πρότυπο δυναμικό της συνολικής αντίδρασης είναι,

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

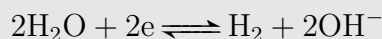
Για συγκέντρωση ιόντων χλωρίου 3 M, το δυναμικό θα δίνεται από την εξίσωση Nernst,

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{c_{\text{Cl}^-}} = 0.232 + \frac{8.314 \times 293}{1 \times 96500} \ln 13 = 0.204 \text{ V}$$

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



Να υπολογισθεί το πρότυπο δυναμικό της αναγωγής του νερού,



λαμβάνοντας υπόψη ότι η σταθερά ιοντισμού του νερού είναι  $K_w = 10^{-14}$ . Δίνονται:  $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $F = 96500 \text{ Cmol}^{-1}$ .

(Βοήθεια: Από την αντίδραση αναγωγής ιόντων υδρογόνου υπολογίζουμε την αντίστοιχη  $\Delta G$ . Από τον ιοντισμό του

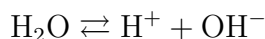
νερού υπολογίζουμε τη αντίστοιχη  $\Delta G$ . Η αναγωγή του νερού είναι η συνολική αντίδραση και από την αντίστοιχη  $\Delta G$  υπολογίζουμε το πρότυπο δυναμικό.)

**Λύση:**

Η  $\Delta G_1^0$  της αναγωγής των ιόντων υδρογόνου είναι,

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

Από το αυτοϊοντισμό του νερού,



έχουμε,

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

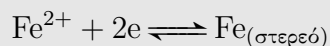
Η αναγωγή του νερού προκύπτει ως άθροισμα των δύο αντιδράσεων (αναγωγή των ιόντων υδρογόνου και αυτοϊοντισμός του νερού). Συνεπώς,

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

και το δυναμικό της αντίδρασης αυτής θα είναι,

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

23. Το πρότυπο δυναμικό της παρακάτω δράσης είναι  $E^0 = -0.44 \text{ V}$ ,



(α) Προσδιορίστε αν θα διαλυθεί ένα ηλεκτρόδιο Fe σε διάλυμα  $0.01 \text{ M FeSO}_4$  εφόσον σε αυτό επιβληθεί δυναμικό  $-0.48 \text{ V}$ . (β) Θα συμβεί η διάλυση του ηλεκτροδίου αν η συγκέντρωση του διαλύματος γίνει  $1.5 \text{ M}$  για ίδια τιμή δυναμικού;

Δίνονται:  $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $F = 96500 \text{ Cmol}^{-1}$ .

(Βοήθεια: Από την εξίσωση Nernst υπολογίζουμε το δυναμικό ισορροπίας. Αν το επιβαλλόμενο δυναμικό είναι θετικότερο του δυναμικού ισορροπίας θα συμβεί οξειδωση, δηλαδή διάλυση του σιδήρου.)

### Λύση:

Το δυναμικό της δράσης (δυναμικό ισορροπίας) προσδιορίζεται από την εξίσωση Nernst,

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln(c_{\text{Fe}^{2+}}) = -0.44 + \frac{8.314 \times 298}{2 \times 96500} \ln(0.01) = -0.499 \text{ V}$$

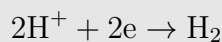
Επιβολή δυναμικού θετικότερου του  $E_{\text{eq}}$  έχει ως αποτέλεσμα την οξειδω-  
ση ενώ αρνητικότερου της αναγωγή. Συνεπώς, αν επιβληθεί δυναμικό  
-0.48 V θα δεν θα συμβεί η οξείδωση του σιδήρου σε δισθενή ιόντα του  
(διάλυση του μετάλλου) αλλά η αντίθετη δράση (αναγωγή ιόντων σιδήρου  
προς σίδηρο).

Όταν η συγκέντρωση των ιόντων είναι 1.5 M, το δυναμικό ισορροπίας  
είναι,

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln(c_{\text{Fe}^{2+}}) = -0.44 + \frac{8.314 \times 298}{2 \times 96500} \ln(1.5) = -0.435 \text{ V}$$

Στην περίπτωση αυτή αν επιβληθεί δυναμικό -0.48 V τότε αυτό είναι θετι-  
κότερο του  $E_{\text{eq}}$ , συνεπώς θα συμβεί η οξείδωση του σιδήρου σε δισθενή  
ιόντα του (διάλυση του μετάλλου).

24. Σε ένα αδρανές ηλεκτρόδιο που είναι εμβαπτισμένο σε ένα  
ηλεκτρολυτικό διάλυμα με pH 5 λαμβάνει χώρα έκλυση υ-  
δρογόνου,



Η μέτρηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου γίνεται με ένα  
ηλεκτρόδιο αναφοράς κορεσμένου καλομέλανα (SCE) στους  
25°C και προέκυψαν τα εξής:

| $E(\text{V})$              | -0.91 | -0.79 | -0.71   | -0.66   |
|----------------------------|-------|-------|---------|---------|
| $i(\text{mA}/\text{cm}^2)$ | -10   | -0.09 | -0.0035 | -0.0005 |

- (α') Υπολογίστε την καθοδική υπέρταση  $\eta_c$  για κάθε μέτρη-  
ση  
(β') Προσδιορίστε γραφικά την πυκνότητα ρεύματος ανταλ-  
λαγής  $i_0$  από τις μετρήσεις που δίδονται, θεωρώντας  
ότι ισχύει η εξίσωση Tafel.

Δίνονται:  $E_{\text{SCE}} = 0.244 \text{ V}$ ,  $F = 96500 \text{ C/mol}$  και  $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , εξίσωση Butler-Volmer  $i = i_0 [e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta} - e^{\frac{-\alpha nF}{RT}\eta}]$

(Βοήθεια: Από το pH υπολογίζουμε τη συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου. Από την εξίσωση Nernst το δυναμικό ισορροπίας ως προς πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Από την τιμή αυτή, αφαιρώντας το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς, βρίσκουμε το δυναμικό ισορροπίας ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Υπολογίζουμε την υπέρταση ως τη διαφορά των δυναμικών του πίνακα μείον το δυναμικό ισορροπίας. Η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής υπολογίζεται γραφικά - σε ημιλογαριθμικό διάγραμμα - ως την πυκνότητα ρεύματος για υπέρταση ίση με το μηδέν.)

### Λύση:

Η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου για pH 5 είναι,

$$c_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5} \text{ M}$$

Το δυναμικό ισορροπίας της αντίδρασης ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (SHE) είναι,

$$E_{\text{eq(SHE)}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} = 0 + \frac{8.314 \times 298}{2 \times 96500} \ln \frac{(10^{-5})^2}{1} = -0.295 \text{ V}$$

Το δυναμικό ισορροπίας ως προς καλομέλανα (SCE) είναι,

$$E_{\text{eq(SCE)}} = E_{\text{eq(SHE)}} - E_{\text{SCE}} = -0.295 - 0.244 = -0.539 \text{ V}$$

Η υπέρταση ορίζεται ως η διαφορά του δυναμικού του ηλεκτροδίου ως προς το δυναμικό ισορροπίας,  $\eta_c = E - E_{\text{eq(SCE)}}$ . Συνεπώς, οι υπερτάσεις είναι,

|                     |       |       |         |         |
|---------------------|-------|-------|---------|---------|
| $\eta_c(\text{V})$  | -0.37 | -0.25 | -0.17   | -0.12   |
| $i(\text{mA/cm}^2)$ | -10   | -0.09 | -0.0035 | -0.0005 |

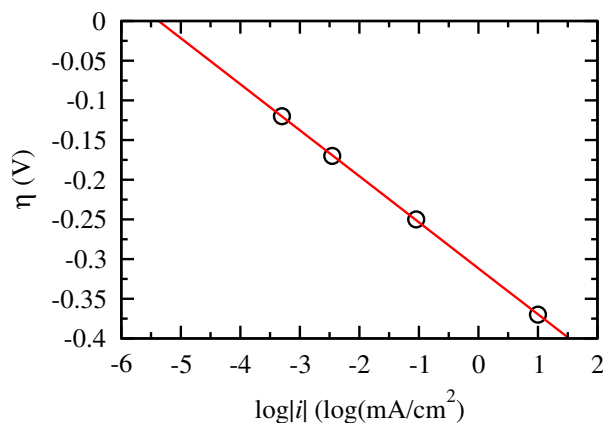
Η καθοδική εξίσωση Tafel είναι,

$$\eta_c = \beta_c \log i_0 - \beta_c \log |i|$$

Άρα, για να βρούμε γραφικά την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής  $i_0$  θα πρέπει να καταστρώσουμε το διάγραμμα υπέρτασης ως προς τον λογάριθμο της απόλυτης τιμής του ρεύματος,

|                                   |       |       |       |       |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $\eta_e(\text{V})$                | -0.37 | -0.25 | -0.17 | -0.12 |
| $\log  i (\text{mA}/\text{cm}^2)$ | 1     | -1.05 | -2.45 | -3.3  |

οπότε προκύπτει,



Από την τιμή όπου η ευθεία τέμνει τον άξονα x βρίσκουμε τον λογάριθμο της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής  $\log i_0 \approx -5.4$  συνεπώς το ρεύμα ανταλλαγής είναι  $i_0 \approx 4 \times 10^{-6} \text{ mA}/\text{cm}^2$ .

25. Κατά την μελέτη της αντίδρασης  $\text{Ox} + e \rightleftharpoons \text{Red}$  έγινε επιβολή ανοδικών υπερτάσεων  $\eta$  και καταγράφηκαν οι παρακάτω τιμές πυκνότητας ρεύματος,

| $\eta \text{ (V)}$ | $i \text{ (mA}/\text{cm}^2)$ |
|--------------------|------------------------------|
| 0.01               | $4.3 \times 10^{-5}$         |
| 0.03               | $1.27 \times 10^{-4}$        |
| 0.05               | $2.35 \times 10^{-4}$        |
| 0.07               | $3.81 \times 10^{-4}$        |
| 0.09               | $5.88 \times 10^{-4}$        |
| 0.11               | $8.91 \times 10^{-4}$        |
| 0.13               | $1.34 \times 10^{-3}$        |
| 0.15               | $2.00 \times 10^{-3}$        |
| 0.17               | $2.99 \times 10^{-3}$        |
| 0.19               | $4.47 \times 10^{-3}$        |
| 0.21               | $6.67 \times 10^{-3}$        |

όπου  $\eta = E - E_{\text{eq}}$ . Να βρεθεί η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής  $i_0$  και ο παράγοντας συμμετρίας  $\alpha$  της αντίδρασης αν η εξάρτηση ρεύματος - δυναμικού δίνεται από τη εξίσωση

Butler - Volmer,

$$i = i_0 \left[ e^{\frac{(1-a)nF}{RT}\eta} - e^{-\frac{anF}{RT}\eta} \right]$$

Δίνονται:  $F = 96500 \text{ C/mol}$ ,  $R = 8.314 \text{ J/K}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ .

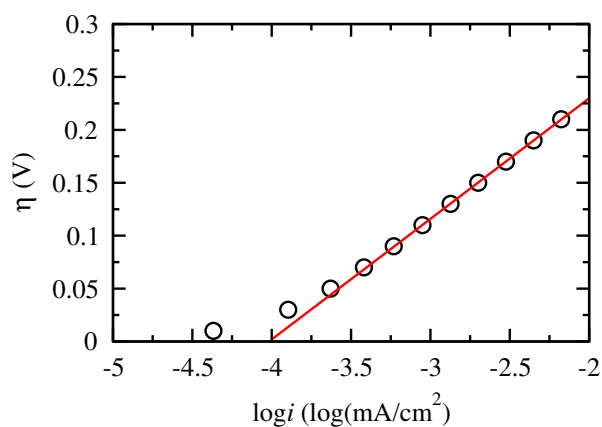
(Βοήθεια: Κατασκευάζουμε ημιλογαριθμικό διάγραμμα  $\eta$  ως προς  $\ln i$ . Εντοπίζουμε τη γραμμική περιοχή για πολύ θετικές υπερτάσεις - στην περιοχή αυτή ισχύει η εξίσωση Tafel. Από την κλίση βρίσκουμε τον παράγοντα συμμετρίας. Από την προέκταση της ευθείας στην τιμή μηδενικής υπερτάσης βρίσκουμε την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής.)

### Λύση:

Θα πρέπει να κατασκευασθεί διάγραμμα υπερτάσης ως προς τον λογάριθμο του ρεύματος. Οι τιμές είναι,

| $\eta \text{ (V)}$ | $\log i$ |
|--------------------|----------|
| 0.01               | -4.36    |
| 0.03               | -3.89    |
| 0.05               | -3.62    |
| 0.07               | -3.41    |
| 0.09               | -3.23    |
| 0.11               | -3.05    |
| 0.13               | -2.87    |
| 0.15               | -2.69    |
| 0.17               | -2.52    |
| 0.19               | -2.34    |
| 0.21               | -2.17    |

Το αντίστοιχο διάγραμμα είναι,



Παρατηρούμε ότι για υψηλές υπερτάσεις, η εξάρτηση είναι γραμμική, οπότε για τις τιμές αυτές ισχύει η ανοδική εξίσωση Tafel,

$$\eta_a = -\beta_a \log i_0 + \beta_a \log i$$

Από την τιμή όπου η ευθεία τέμνει τον άξονα x βρίσκουμε τον λογάριθμο της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής  $\log i_0 \approx -4$  συνεπώς το ρεύμα ανταλλαγής είναι  $i_0 \approx 1 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ . Από την κλίση βρίσκουμε τον ανοδικό συντελεστή Tafel,  $\beta_a = 0.12 \text{ V}$ . Αλλά από τον ορισμό του ανοδικού συντελεστή Tafel,

$$\alpha = \frac{2.303RT}{n\beta_a F} = \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{1 \times 0.12 \times 96500} = 0.49$$

δεδομένου ότι η αντίδραση είναι ενός ηλεκτρονίου  $n = 1$ .

26. Κατά τη μελέτη της αντίδρασης  $A + 3e \rightleftharpoons X$  βρέθηκε η παρακάτω εξάρτηση πυκνότητας ρεύματος - υπέρτασης:

| $\eta \text{ (V)}$ | $i \text{ (mA/cm}^2\text{)}$ |
|--------------------|------------------------------|
| 0.01               | $8.48 \times 10^{-4}$        |
| 0.03               | $1.76 \times 10^{-3}$        |
| 0.05               | $2.69 \times 10^{-3}$        |
| 0.07               | $4.00 \times 10^{-3}$        |
| 0.09               | $5.95 \times 10^{-3}$        |
| 0.11               | $8.84 \times 10^{-3}$        |
| 0.13               | $1.31 \times 10^{-2}$        |
| 0.15               | $1.95 \times 10^{-2}$        |
| 0.17               | $2.90 \times 10^{-2}$        |
| 0.19               | $4.31 \times 10^{-2}$        |
| 0.21               | $6.40 \times 10^{-2}$        |

Να προσδιορισθεί ποιο στάδιο είναι το στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης (rds) αν κάθε στάδιο περιλαμβάνει την ανταλλαγή ενός ηλεκτρονίου και η εξάρτηση  $i - \eta$  δίνεται από την σχέση:

$$i = i_0 \left[ e^{\frac{(n-\vec{\gamma}-a)F}{RT}\eta} - e^{-\frac{(\vec{\gamma}+a)F}{RT}\eta} \right]$$

όπου  $\vec{\gamma}$  ο αριθμός των σταδίων που προηγούνται του σταδίου που καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης. Δίνονται:  $F = 96500 \text{ C/mol}$ ,  $R = 8.314 \text{ J/K}$ ,  $T = 293 \text{ K}$  και  $a = 0.5$ .

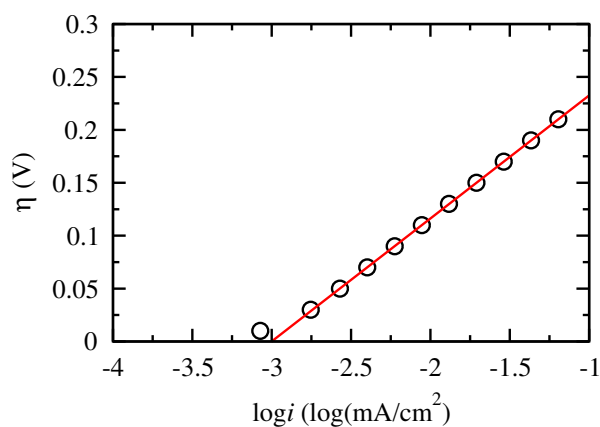
(Βοήθεια: Κατασκευάζουμε ημιλογαριθμικό διάγραμμα  $\eta$  ως προς  $\ln i$ . Εντοπίζουμε τη γραμμική περιοχή για πολύ θετικές υπερτάσεις - στην περιοχή αυτή ισχύει η εξίσωση Tafel. Βρίσκουμε την κλίση. Από την κλίση προσδιορίζουμε το  $\vec{\gamma}$ .)

### Λύση:

Θα πρέπει να κατασκευασθεί διάγραμμα υπέρτασης ως προς τον λογάριθμο του ρεύματος,

| $\eta \text{ (V)}$ | $\log i \text{ (mA/cm}^2\text{)}$ |
|--------------------|-----------------------------------|
| 0.01               | -3.01                             |
| 0.03               | -2.75                             |
| 0.05               | -2.57                             |
| 0.07               | -2.40                             |
| 0.09               | -2.22                             |
| 0.11               | -2.05                             |
| 0.13               | -1.88                             |
| 0.15               | -1.71                             |
| 0.17               | -1.54                             |
| 0.19               | -1.36                             |
| 0.21               | -1.19                             |

Το αντίστοιχο διάγραμμα είναι,



Από τις τιμές που αντιστοιχούν σε υψηλές υπερτάσεις βρίσκουμε την κλίση του διαγράμματος, η οποία αντιστοιχεί στον ανοδικό συντελεστή Tafel. Άρα  $\beta_a = 0.116 \text{ V}$ . Αλλά, ο ανοδικός συντελεστής Tafel είναι ίσος με,

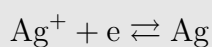
$$\beta_a = \frac{2.303RT}{(n - \overrightarrow{\gamma} - \alpha)F}$$

συνεπώς,

$$\overrightarrow{\gamma} = n - \alpha - \frac{2.303RT}{\beta_a F} = 3 - 0.5 - \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{0.116 \times 96500} = 1.99$$

Άρα, δύο στάδια προηγούνται του rds συνεπώς το αργό στάδιο είναι η τρίτη αντίδραση.

27. Σε ένα ηλεκτροχημικό κελί που περιέχει ηλεκτρολυτικό διάλυμα  $0.1 \text{ M AgNO}_3$ , λαμβάνει χώρα η παρακάτω δράση, υπό στατική κατάσταση,



Ας θεωρήσουμε ότι η οξειδοαναγωγή είναι ταχύτατη και ότι η ταχύτητα της δράσης καθορίζεται αποκλειστικά από τη διάχυση των ιόντων στο διάλυμα.

- (α') Ποιο είναι το δυναμικό ισορροπίας  $E_{\text{eq}}$  του ηλεκτροδίου στο οποίο συμβαίνει η παραπάνω δράση; (δίνεται  $E^0 = 0.80 \text{ V}$ ,  $R = 8.31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ,  $F = 96500 \text{ Cmol}^{-1}$ )

- (β') Στο ηλεκτρόδιο που συμβαίνει η παραπάνω δράση εφαρ-

μόζεται δυναμικό  $E = 0.50 \text{ V}$ . Το ηλεκτρόδιο δρα ως κάθοδος ή ως άνοδος;

(Υ') Ποια είναι η συγκέντρωση των ιόντων  $\text{Ag}^+$  στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου όταν το δυναμικό του ηλεκτροδίου είναι  $E = 0.50 \text{ V}$  (Βοήθεια: χρησιμοποιείτε την έννοια της υπέρτασης συγκέντρωσης  $\eta_c$ )

(Βοήθεια: Από την εξίσωση Nernst υπολογίζουμε το δυναμικό ισορροπίας. Αν το εφαρμοζόμενο δυναμικό είναι θετικότερο από το δυναμικό ισορροπίας, γίνεται οξείδωση. Αν το εφαρμοζόμενο δυναμικό είναι αρνητικότερο από το δυναμικό ισορροπίας, γίνεται αναγωγή. Η επιφανειακή συγκέντρωση υπολογίζεται από την υπέρταση συγκέντρωσης  $\eta = E - E_{\text{eq}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{c}{c^*}$ .)

**Λύση:**

Ο νιτρικός άργυρος διίσταται πλήρως,



συνεπώς  $c_{\text{Ag}^+} = c^* = 0.1 \text{ M}$ .

Το δυναμικό ισορροπίας δίνεται από την εξίσωση Nernst,

$$E_{\text{eq}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{Ag}^+} = 0.80 + \frac{8.314 \times 293}{1 \times 96500} \ln 0.1 = 0.74 \text{ V}$$

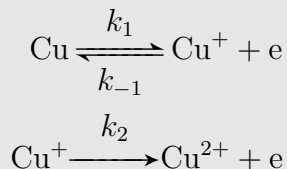
Εφόσον το δυναμικό που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο αργύρου είναι αρνητικότερο του δυναμικού ισορροπίας, το ηλεκτρόδιο θα λειτουργεί ως κάθοδος. Συνεπώς, ιόντα αργύρου από το διάλυμα θα ανάγονται προς στοιχειακό άργυρο.

Η υπέρταση στην κάθοδο θα είναι  $\eta_c = E - E_{\text{eq}} = 0.5 - 0.74 = -0.24 \text{ V}$ . Εφόσον, η ταχύτητα της δράσης καθορίζονται από τη διάχυση, η υπέρταση είναι υπέρταση συγκέντρωσης. Η συγκέντρωση στην κάθοδο θα είναι,

$$c = c^* e^{\frac{F}{RT} \eta_c} = 0.1 \times e^{-\frac{96500}{8.314 \times 293} \times 0.24} = 8.7 \times 10^{-6} \text{ M}$$

28. Κατά την ηλεκτροδιάλυση ηλεκτροδίου χαλκού λαμβάνει χώρα η οξείδωση του στοιχειακού χαλκού  $\text{Cu}$  σε ιόντα διθενούς χαλκού  $\text{Cu}^{2+}$ . Για την αντίδραση αυτή προτάθηκε ο παρα-

κάτω μηχανισμός:



όπου το πρώτο στάδιο βρίσκεται σε ισορροπία ενώ το δεύτερο είναι το στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης. Να προσδιορισθεί η ανοδική κλίση Tafel αν κάθε στάδιο  $m$  περιγράφεται από την εξίσωση,

$$i_m = nF(k_m C_{R,m} e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}E} - k_{-m} C_{Ox,m} e^{-\frac{\alpha nF}{RT}E})$$

Δίνονται:  $a = 0.5$ ,  $F = 96500 \text{ Cmol}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$  και  $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

(Βοήθεια: Θεωρούμε ότι το ρεύμα που αντιστοιχεί στην πρώτη αντίδραση είναι μηδέν. Προσδιορίζουμε την συγκέντρωση των ιόντων μονοσθενούς χαλκού από την αντίδραση αυτή. Χρησιμοποιούμε τη συγκέντρωση που βρήκαμε στην Butle-Volmer της δεύτερης.)

**Λύση:**

Η αντίδραση του πρώτου σταδίου είναι σε ισορροπία ( $i_1 = 0$ ). Συνεπώς,

$$Fk_1 e^{\frac{(1-\alpha)F}{RT}E} = Fk_{-1} c_{\text{Cu}^+} e^{-\frac{\alpha F}{RT}E}$$

άρα, η συγκέντρωση των ιόντων μονοσθενούς χαλκού είναι,

$$c_{\text{Cu}^+} = \frac{k_1}{k_{-1}} e^{\frac{F}{RT}E}$$

Η αντίδραση του δεύτερου σταδίου είναι μονόδρομη. Συνεπώς, για αυτήν θα ισχύει,

$$i_2 = Fk_2 c_{\text{Cu}^+} e^{\frac{(1-\alpha)F}{RT}E}$$

Μετά από αντικατάσταση της συγκέντρωσης των ιόντων μονοσθενούς χαλκού προκύπτει,

$$i_2 = F \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} e^{\frac{(2-\alpha)F}{RT}E}$$

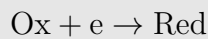
Συνεπώς το συνολικό ρεύμα  $i = ni_2$  θα είναι,

$$i = 2F \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} e^{\frac{(2-\alpha)F}{RT} E}$$

Ο συντελεστής Tafel για την εξίσωση αυτή είναι ( $n = 2$ ),

$$\beta_a = \frac{2.303RT}{(2-\alpha)F} = \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{(2-0.5) \times 96500} = 0.039 \text{ V}$$

29. Έστω η αναγωγή ενός ιόντος η ταχύτητα της οποίας καθορίζεται αποκλειστικά από τη διάχυση,



Η εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό δίνεται από τη σχέση,

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{\text{Ox}} \delta_{\text{Red}}}{D_{\text{Red}} \delta_{\text{Ox}}} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{i_{\text{lim}} - i}{i} \right)$$

Να υπολογισθεί ο ρυθμός παραγωγής των Red σε  $\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$  όταν το εφαρμοζόμενο δυναμικό είναι, (α)  $E = -0.1 \text{ V}$ , (β)  $E = -0.4 \text{ V}$  και (γ)  $E = -0.6 \text{ V}$ . Να ερμηνευθεί το αποτέλεσμα συγκρίνοντας τις περιπτώσεις (β) και (γ).

Δίνονται:  $E_{1/2} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{\text{Ox}} \delta_{\text{Red}}}{D_{\text{Red}} \delta_{\text{Ox}}} = -0.1 \text{ V}$ ,  $i_{\text{lim}} = -10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$ ,  $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $F = 96500 \text{ Cmol}^{-1}$

(Βοήθεια: Βρίσκουμε την πυκνότητα ρεύματος σε κάθε περίπτωση. Από τις πυκνότητες ρεύματος βρίσκουμε το ρυθμό παραγωγής, χρησιμοποιώντας το νόμο του Faraday.)

**Λύση:**

Μετασχηματίζουμε την σχέση που μας δίνεται,

$$i = i_{\text{lim}} (e^{\frac{nF}{RT}(E-E_{1/2})} + 1)^{-1}$$

Ο ρυθμός παραγωγής του Red προκύπτει από το νόμο του Faraday,

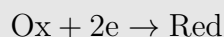
$$v = \frac{i}{F}$$

Για τις τιμές που μας δίνονται, καταστρώνουμε τον παρακάτω πίνακα,

| $E$ (V) | $E - E_{1/2}$ (V) | $i$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $v$ (mol/cm <sup>2</sup> s) |
|---------|-------------------|---------------------------|-----------------------------|
| -0.1    | 0                 | $-5 \times 10^{-4}$       | $5.18 \times 10^{-9}$       |
| -0.4    | -0.3              | $-1 \times 10^3$          | $1.04 \times 10^{-8}$       |
| -0.6    | -0.5              | $-1 \times 10^{-3}$       | $1.04 \times 10^{-8}$       |

Παρατηρούμε ότι καθώς το δυναμικό καθίσταται αρνητικότερο (καθοδικότερο) το ρεύμα παύει να αυξάνεται αλλά λαμβάνει την τιμή του οριακού ρεύματος  $i_{\text{lim}}$ . Το ίδιο συμβαίνει και με το ρυθμό παραγωγής που τείνει σε μία οριακή τιμή, ανεξάρτητη του εφαρμοζόμενου δυναμικού. Διαπιστώνουμε ότι όταν η ρυθμός της ηλεκτροχημικής διεργασίας καθορίζεται από τη διάχυση, ο ρυθμός παραγωγής δεν αυξάνεται αυξανόμενου του (καθοδικού) δυναμικού, αλλά λαμβάνει οριακή τιμή.

30. Έστω η αναγωγή ενός οξειδωτικού Ox,



η ταχύτητα της οποίας καθορίζεται από την εξίσωση Tafel,

$$\eta = a - b \log |i|$$

(α) Πόση υπέρταση  $\eta$  πρέπει να εφαρμοσθεί στο ηλεκτρόδιο ώστε να παραχθεί 1 g προϊόντος μετά από 1 h αν η επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι  $A = 2 \text{ cm}^2$ ; (β) Ποια θα πρέπει να είναι η επιφάνεια του ηλεκτροδίου ώστε η ποσότητα που θα παραχθεί στον ίδιο χρόνο και στην ίδια υπέρταση να διπλασιασθεί;

Δίνονται οι συντελεστές Tafel:  $a = -0.236 \text{ V}$  και  $b = 0.059 \text{ V}$  και το μοριακό βάρος του αναγωγικού  $M_r(\text{Red}) = 80 \text{ g/mol}$ . Θεωρήστε απόδοση ρεύματος 100%.

(Βοήθεια: Από το νόμο του Faraday βρίσκουμε το ρεύμα που απαιτείται και στη συνέχεια την πυκνότητα ρεύματος. Από την εξίσωση Tafel υπολογίζουμε την υπέρταση.)

**Λύση:**

Από το νόμο του Faraday, για να είναι ο ρυθμός παραγωγής 1 g ανα

3600 s, δηλαδή  $2.78 \times 10^{-4}$  g/s θα πρέπει το ρεύμα να είναι,

$$I = -\frac{nFv}{M_r} = \frac{2 \times 96500 \times 2.78 \times 10^{-4}}{80} = -0.67 \text{ A}$$

Συνεπώς, για τη δεδομένη επιφάνεια ηλεκτροδίου, η πυκνότητα ρεύματος πρέπει να είναι  $i = -I/A = 0.67/2 = -0.33 \text{ A/cm}^2$ . Η υπέρταση, για αυτή την πυκνότητα ρεύματος υπολογίζεται από την εξίσωση Tafel,

$$\eta = a - b \log i = -0.236 - 0.059 \log 0.33 = -0.207 \text{ V}$$

Για δεδομένη υπέρταση, η πυκνότητα ρεύματος θα είναι πάντα  $-0.33 \text{ A/cm}^2$ . Αν η επιφάνεια διπλασιασθεί το ρεύμα θα γίνει  $I = 2Ai = 1.23 \text{ A}$ . Συνεπώς, και η ποσότητα που θα παραχθεί στο ίδιο χρόνο θα διπλασιασθεί.

31. Ποιες από τις ακόλουθες ημιαντιδράσεις θα οξειδώσουν τον  $\text{Cu}_{(\sigma\tau)}$  σε  $\text{Cu}^{2+}$  σε Κ.Σ. ( $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.337 \text{ V}$ ). (α)  $\text{Cl}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Cl}^-$ ,  $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = 1.36 \text{ V}$  (β)  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1.51 \text{ V}$ , (γ)  $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}_{(\sigma\tau)}$ ,  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0.7996 \text{ V}$ .

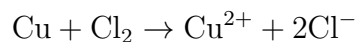
(Βοήθεια: Απλός προσδιορισμός του δυναμικού του κελιού.)

**Λύση:**

Η οξείδωση του χαλκού είναι η εξής,



Στην πρώτη περίπτωση, θα πρέπει να διαπιστώσουμε αν ο χαλκός θα οξειδωθεί από το  $\text{Cl}_2$ , δηλαδή αν η οξείδωση του χαλκού με ταυτόχρονη αναγωγή του χλωρίου είναι αυθόρμητη αντίδραση,

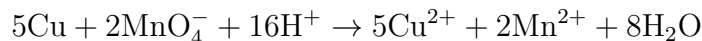


Το δυναμικό της αντίδρασης αυτής (υπό πρότυπες συνθήκες) είναι,

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

Το δυναμικό είναι θετικό άρα η αντίδραση αυθόρμητη.

Στην δεύτερη περίπτωση, θα πρέπει να διαπιστώσουμε αν ο χαλκός θα οξειδωθεί από το  $\text{MnO}_4^-$ , δηλαδή αν η οξείδωση του χαλκού με ταυτόχρονη αναγωγή των υπερμαγγανικών είναι αυθόρμητη αντίδραση,

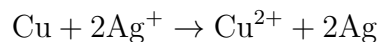


Το δυναμικό της αντίδρασης αυτής (υπό πρότυπες συνθήκες) είναι,

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

Το δυναμικό είναι θετικό άρα η αντίδραση αυθόρμητη.

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



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

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

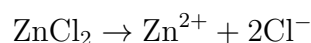
Το δυναμικό είναι θετικό άρα η αντίδραση αυθόρμητη.

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

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

**Λύση:**

Τα άλατα διίστανται πλήρως,



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

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

$$\begin{aligned} I_{\text{anode}} &= \frac{1}{2} \sum_1^2 z_k^2 c_k = \frac{1}{2} (z_{\text{Zn}^{2+}}^2 c_{\text{Zn}^{2+}} + z_{\text{Cl}^-}^2 c_{\text{Cl}^-}) \\ &= \frac{1}{2} (2^2 \times 0.01 + (-1)^2 \times 0.02) = 0.03 \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} I_{\text{cathode}} &= \frac{1}{2} \sum_1^2 z_k^2 c_k = \frac{1}{2} (z_{\text{Cu}^{2+}}^2 c_{\text{Cu}^{2+}} + z_{\text{Cl}^-}^2 c_{\text{Cl}^-}) \\ &= \frac{1}{2} (2^2 \times 0.005 + (-1)^2 \times 0.01) = 0.015 \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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

Το δυναμικό του κελιού θα υπολογισθεί από την εξίσωση Nernst,

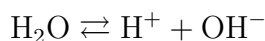
$$\begin{aligned} E &= E_+ - E_- = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} - (E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}) \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \gamma_{\pm}^{(c)} c_{\text{Cu}^{2+}} - (E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0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

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

(Βοήθεια: Από την ειδική αγωγιμότητα προσδιορίζεται το γινόμενο  $\alpha c$ . Από το γινόμενο αυτό, προσδιορίζεται η  $K_w$ .)

**Λύση:**

Η διάσταση του νερού είναι,



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

Η σταθερά ιοντισμού του νερού είναι,

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

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

Για την ειδική αγωγιμότητα ισχύει,

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

Συνεπώς, για το γινόμενο  $\alpha c$  ισχύει,

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

η αλλιώς  $\alpha c = 1.02 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ . Τέλος, η  $K_w$  θα είναι,

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

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

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

### Λύση:

Η εξίσωση Nernst για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου είναι,

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4 = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln a_{\text{H}^+}^4 + \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2} \\ &= E^0 + \frac{2.303 \times 8.314 \times 293}{96500} \log a_{\text{H}^+} + \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2} \\ &= E^0 - 0.059\text{pH} + \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2} \end{aligned}$$

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

Το δυναμικό ισορροπίας για τις δεδομένες συνθήκες είναι,

$$\begin{aligned} E &= E^0 - 0.059\text{pH} + \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2} \\ &= 1.229 - 0.059 \times 14 + \frac{8.314 \times 293}{4 \times 96500} \ln 1 = 0.403 \text{ V} \end{aligned}$$

35. Ένα ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου Pt εμβαπτίζεται σε όξινο διάλυμα (ηλεκτρόδιο υδρογόνου  $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$ ). Το δυναμικό του ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς κορεσμένου καλομέλανα ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$ ) βρέθηκε  $E_{\text{cell}} = -0.453 \text{ V}$ . (α) Να γραφεί συμβολικά το ηλεκτροχημικό στοιχείο, (β) να βρεθεί το pH του όξινου διαλύματος. Δίνεται το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς καλομέλανα  $E_{\text{καλομ.}} = 0.241 \text{ V}$ ,  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ V}$  και  $p_{\text{H}_2} = 1$ .

(Βοήθεια: Εφόσον το ηλεκτρόδιο καλομέλανα είναι ηλεκτρόδιο αναφοράς, τότε είναι το 'αριστερό' ηλεκτρόδιο. Προσδιορίζεται το δυναμικό του 'δεξιού' ηλεκτροδίου, το οποίο ε-

ίναι συνάρτηση της συγκέντρωσης των υδρογονοκατιόντων, άρα του pH. Υπολογίζουμε το pH.)

**Λύση:** Εφόσον το ηλεκτρόδιο καλομέλανα είναι ηλεκτρόδιο αναφοράς, τότε είναι το ‘αριστερό’ ηλεκτρόδιο. Το στοιχείο είναι,



Το δυναμικό του στοιχείου θα είναι,

$$E = E_+ - E_- = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} - E_{\text{καλ.ομ.}} = -E_{\text{καλ.ομ.}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

Συνεπώς, η ενεργότητα των ιόντων υδρογόνου θα είναι,

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

36. Από τη μελέτη της ηλεκτροχημικής αντίδρασης  $\text{Ox} + e \rightleftharpoons \text{Red}$  προσδιορίσθηκε αντίσταση μεταφοράς φορτίου  $R_{\text{ct}} = 3 \, \Omega$ . (α) Ποιο θα είναι το προϊόν όταν η υπέρταση του ηλεκτροδίου είναι  $\eta = -0.3 \, \text{V}$  και γιατί; (β) Πόση θα είναι η ποσότητα του προϊόντος σε γραμμομόρια, για αυτή την υπέρταση, μετά από χρόνο 2 h; (Σημ. θεωρήστε ότι για αυτή την υπέρταση ισχύει η εξίσωση Tafel.)

(Βοήθεια: Εφόσον  $\eta < 0$  θα γίνεται αναγωγή. Το προϊόν θα είναι το Red. Από την  $R_{\text{ct}}$  βρίσκουμε το ρεύμα ανταλλαγής. Θεωρώντας την Tafel για  $a = 0.5$ , βρίσκουμε το ρεύμα. Η ποσότητα υπολογίζεται από το νόμο του Faraday.)

**Λύση:**

Εφόσον  $\eta < 0$  αυτό σημαίνει ότι  $E < E_{\text{eq}}$  άρα θα γίνεται αναγωγή. Το προϊόν της αντίδρασης θα είναι το χημικό είδος Red.

Από την αντίσταση μεταφοράς φορτίου υπολογίζουμε το ρεύμα ανταλλαγής,

$$I^0 = \frac{RT}{nFR_{\text{ct}}} = \frac{8.314 \times 293}{1 \times 96500 \times 3} = 8.41 \times 10^{-3} \, \text{A}$$

Εφόσον ισχύει η εξίσωση Tafel το ρεύμα που αντιστοιχεί στη δεδομένη υπέρταση θα είναι,

$$I = -I^0 e^{-\frac{\alpha n F}{RT} \eta} = -8.41 \times 10^{-4} \times e^{\frac{0.5 \times 1 \times 96500}{8.314 \times 293} \times 0.3} = -2.9 \text{ A}$$

Η ποσότητα του Red που θα παραχθεί σε 2 ώρες (7200 s) θα δίνεται από το νόμο του Faraday,

$$n_k = \frac{\nu_k I t}{n F} = \frac{1 \times 2.9 \times 7200}{1 \times 96500} = 0.216 \text{ mol}$$

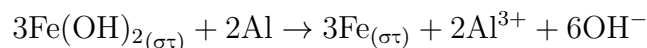
37. Ένα ηλεκτροχημικό κελί αποτελείται από ηλεκτρόδιο στο οποίο η αντίδραση είναι  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\sigma\tau)} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\sigma\tau)} + 2\text{OH}^-$  με  $E^0 = -0.877 \text{ V}$ . Το ηλεκτρόδιο αυτό συνδιάζεται (α) με ηλεκτρόδιο του οποίου η ημιαντίδραση είναι  $\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}_{(\sigma\tau)}$  με  $E^0 = -1.66 \text{ V}$  και (β) με άλλο ηλεκτρόδιο του οποίου η ημιαντίδραση είναι  $\text{AgBr}_{(\sigma\tau)} + e \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\sigma\tau)} + \text{Br}^-$  με  $E^0 = 0.071 \text{ V}$ . Η ενεργότητα όλων των ειδών είναι μονάδα. Να γραφεί η ολική αντίδραση των γαλβανικών στοιχείων προς την κατεύθυνση αυθόρμητης διεξαγωγής. Προς την φορά αυτή ο Fe οξειδώνεται ή ανάγεται; (Βοήθεια: Υπολογίζουμε το δυναμικό του κάθε στοιχείου.)

### Λύση:

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

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

δηλαδή, η αντίδραση,

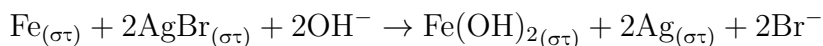


είναι αυθόρμητη και το οξείδιο του σιδήρου ανάγεται προς στοιχειακό σίδηρο.

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

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

δηλαδή, η αντίδραση,



είναι ανθόρμητη και σίδηρος οξειδώνεται προς το οξείδιο του.

38. Ένα γαλβανικό στοιχείο σε λειτουργία αποτελείται από δύο πολούμενα ηλεκτρόδια εμβαδού  $1 \text{ m}^2$  σε απόσταση  $0.5 \text{ m}$  στα οποία γίνονται οι αντιδράσεις  $\text{Ox}_1 + e \rightarrow \text{Red}_1$  και  $\text{Red}_2 \rightarrow \text{Ox}_2 + e$ , αντίστοιχα. Η αντίσταση πόλωσης για το κάθε ηλεκτρόδιο βρέθηκε  $R_{\text{ct},1} = 5 \Omega$  και  $R_{\text{ct},2} = 8 \Omega$ . Να υπολογισθεί η υπέρταση του γαλβανικού στοιχείου όταν η ειδική αγωγιμότητα του διαλύματος είναι  $\sigma = 0.0025 \text{ S/cm}$  και το ρεύμα που αποδίδει το στοιχείο είναι  $0.1 \text{ A}$ . Θα μεταβληθεί η υπέρταση αν υποδιπλασιασθεί η ειδική αγωγιμότητα; Σημ.: Στα ηλεκτρόδια ισχύει η εξίσωση Tafel.

(Βοήθεια: Από την ειδική αγωγιμότητα και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά βρίσκουμε την αντίσταση του διαλύματος. Από τις αντιστάσεις μεταφοράς φορτίου βρίσκουμε τις πυκνότητες ρεύματος ανταλλαγής. Η υπέρταση υπολογίζεται από την σχέση υπέρτασης - ρεύματος γαλβανικού κελιού σε λειτουργία.)

### Λύση:

Η αντίσταση του στοιχείου μπορεί να υπολογισθεί από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του.

$$R = \frac{l}{\sigma A} = \frac{50}{0.0025 \times 10000} = 2 \Omega$$

Από την αντίσταση μεταφοράς φορτίου στο ηλεκτρόδιο (1) που είναι κάθοδος, υπολογίζουμε την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής σε αυτό το ηλεκτρόδιο,

$$i_1^0 = \frac{RT}{nFAR_{\text{ct},1}} = \frac{8.314 \times 293}{1 \times 96500 \times 1 \times 5} = 5.05 \times 10^{-3} \text{ A/m}^2$$

Η υπέρταση στο ηλεκτρόδιο (1) θα δίνεται από την καθοδική εξίσωση

Tafel,

$$\begin{aligned}\eta_1 &= \frac{RT}{a_1 F} \ln i_1^0 - \frac{RT}{a_1 F} \ln i_1 \\ &= \frac{8.314 \times 293}{0.5 \times 96500} \ln(5.05 \times 10^{-3}) - \frac{8.314 \times 293}{0.5 \times 96500} \ln 0.1 \\ &= -0.151 \text{ V}\end{aligned}$$

Από την αντίσταση μεταφοράς φορτίου στο ηλεκτρόδιο (2) που είναι άνοδος υπολογίζουμε την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής σε αυτό το ηλεκτρόδιο,

$$i_2^0 = \frac{RT}{nFAR_{ct,2}} = \frac{8.314 \times 293}{1 \times 96500 \times 1 \times 8} = 3.16 \times 10^{-3} \text{ A/m}^2$$

Η υπέρταση στο ηλεκτρόδιο (2) θα δίνεται από την ανοδική εξίσωση Tafel,

$$\begin{aligned}\eta_2 &= \frac{RT}{a_2 F} \ln i_2^0 + \frac{RT}{a_2 F} \ln i_2 \\ &= -\frac{8.314 \times 293}{0.5 \times 96500} \ln(3.16 \times 10^{-3}) + \frac{8.314 \times 293}{0.5 \times 96500} \ln 0.1 \\ &= 0.407 \text{ V}\end{aligned}$$

Η υπέρταση του στοιχείου, όταν διαρέεται από ρεύμα 0.1 A θα είναι,

$$\eta_{\text{cell}} = \eta_1 - \eta_2 - IR = -0.151 - 0.407 - 0.1 \times 2 = -0.758 \text{ V}$$

39. Η ειδική αγωγιμότητα διαλύματος 1 M ασθενούς μονοπρωτικού οξέος (βαθμός διάστασης  $a_1 \ll 1$ ) είναι  $\sigma_1 = 0.00132 \text{ S/cm}$ . Να βρεθεί η ειδική αγωγιμότητα  $\sigma_2$  του οξέος συγκέντρωσης 0.02 M (βαθμός διάστασης  $a_2 \ll 1$ ). Σημ.: Θεωρήστε ότι ισχύει ο νόμος αραιώσης του Ostwald και ότι η ευκινησία των ιόντων είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης.

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

**Λύση:**

Η διάσταση του οξέος θα είναι,



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

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

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

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

Από το λόγο των ειδικών αγωγιμοτήτων έχουμε,

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

40. Οι συντελεστές ενεργότητας των ιόντων  $\text{Cu}^{2+}$  και  $\text{Ni}^{2+}$  σε διαλύματα 0.1 M  $\text{CuCl}_2$  και 0.01 M  $\text{NiCl}_2$  είναι 0.518 και 0.753, αντίστοιχα. (α) Να βρεθεί το δυναμικό του στοιχείου,



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

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

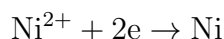
Nernst.)

### Λύση:

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

$$\begin{aligned}a_{\text{Cu}^{2+}} &= \gamma_{\text{Cu}^{2+}} c_{\text{Cu}^{2+}} = 0.518 \times 0.1 = 0.0518 \\a_{\text{Ni}^{2+}} &= \gamma_{\text{Ni}^{2+}} c_{\text{Ni}^{2+}} = 0.753 \times 0.01 = 0.00753\end{aligned}$$

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



Το δυναμικό του ημιστοιχείου αυτού είναι,

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

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



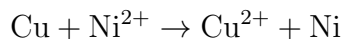
Το δυναμικό του ημιστοιχείου αυτού είναι,

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

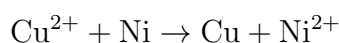
Άρα, το δυναμικό του στοιχείου είναι,

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

Συνεπώς, η συνολική αντίδραση,



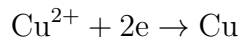
δεν είναι αυθόρμητη. Αντίθετα, αυθόρμητη είναι η αντίδραση,



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



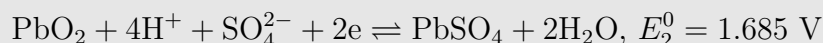
και κάθοδος (θετικός πόλος) είναι το ηλεκτρόδιο χαλκού όπου συμβαίνει η αντίδραση,



Η πρότυπη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης είναι,

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

41. Έστω ένας συσσωρευτής μολύβδου όπου οι δράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια είναι:



- (α') Ποιο είναι το πρότυπο δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου  
(β') Ποιο ηλεκτρόδιο δρα ως άνοδος και ποιο ως κάθοδος όταν η συνολική δράση είναι αυθόρμητη  
(γ') Ποιο είναι το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου για pH 1 (θεωρείστε την ενεργότητα των στερεών, του ύδατος και των θειικών ιόντων ίσες με τη μονάδα).

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

### Λύση:

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

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

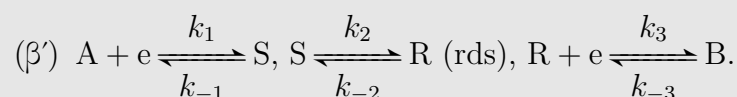
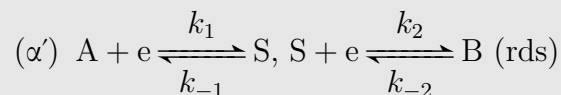
Όταν το pH είναι 1 η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου είναι 0.1 M. Συνεπώς, το δυναμικό της καθόδου θα δίνεται από την εξίσωση Nernst,

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

και το δυναμικό του συσσωρευτή,

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

42. Για την αναγωγή  $A + 2e \rightleftharpoons B$  προτάθηκαν οι εξής μηχανισμοί:



Ποιος μηχανισμός είναι σωστός αν η **καθοδική κλίση** της καμπύλης Tafel σε ημιλογαριθμική κλίμακα βρέθηκε 0.039 V. Δίνονται:  $F = 96500 \text{ C/mol}$ ,  $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ,  $a = 0.5$ .

(Βοήθεια: Θεωρούμε ότι όλα τα στάδια, εκτός από το rds, είναι σε ισορροπία. Το αντίστοιχο ρεύμα είναι μηδέν. Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση των ενδιάμεσων την αντικαθιστούμε στην εξίσωση που διέπει το στάδιο rds. Βρίσκουμε τον εκθέτη της εξίσωσης Tafel.)

**Λύση:**

Για τον πρώτο προτεινόμενο μηχανισμό, δεδομένου ότι η πρώτη αντίδραση είναι σε ισορροπία ( $i_1 = 0$ ), προκύπτει,

$$Fk_{-1}c_S e^{\frac{(1-a)F}{RT}E} = Fk_1c_A e^{-\frac{aF}{RT}E}$$

Συνεπώς η συγκέντρωση του ενδιάμεσου S είναι,

$$c_S = \frac{k_1}{k_{-1}} c_A e^{-\frac{F}{RT}E}$$

Το ρεύμα της δεύτερης αντίδρασης (rds) για αυτόν τον προτεινόμενο μηχανισμό είναι,

$$i_2 = Fk_{-2}c_B e^{\frac{(1-a)F}{RT}E} - Fk_2c_S e^{-\frac{aF}{RT}E} = Fk_{-2}c_B e^{\frac{(1-a)F}{RT}E} - F\frac{k_2k_1}{k_{-1}}c_A e^{-\frac{(1+a)F}{RT}E}$$

Το συνολικό ρεύμα  $i = 2i_2$  είναι,

$$i = 2F(k_{-2}c_B e^{\frac{(1-a)F}{RT}E} - \frac{k_2k_1}{k_{-1}}c_A e^{-\frac{(1+a)F}{RT}E})$$

Συνεπώς, ο καθοδικός συντελεστής Tafel είναι,

$$\beta_c = \frac{2.303RT}{(1+a)F} = \frac{2.303 \times 8.314 \times 293}{1.5 \times 96500} = 0.039 \text{ V}$$

Για τον δεύτερο προτεινόμενο μηχανισμό, δεδομένου ότι η πρώτη αντίδραση είναι σε ισορροπία ( $i_1 = 0$ ), προκύπτει,

$$Fk_{-1}c_S e^{\frac{(1-a)F}{RT}E} = Fk_1c_A e^{-\frac{aF}{RT}E}$$

Συνεπώς η συγκέντρωση του ενδιάμεσου S είναι,

$$c_S = \frac{k_1}{k_{-1}}c_A e^{-\frac{F}{RT}E}$$

Δεδομένου ότι η τρίτη αντίδραση είναι σε ισορροπία ( $i_3 = 0$ ), προκύπτει,

$$Fk_{-3}c_B e^{\frac{(1-a)F}{RT}E} = Fk_3c_R e^{-\frac{aF}{RT}E}$$

Συνεπώς η συγκέντρωση του ενδιάμεσου R είναι,

$$c_R = \frac{k_{-3}}{k_3}c_B e^{\frac{F}{RT}E}$$

Ο ρυθμός της δεύτερης αντίδρασης (rds) για αυτόν τον προτεινόμενο μηχανισμό είναι,

$$v_2 = k_{-2}c_R - k_2c_S = \frac{k_{-2}k_{-3}}{k_3}c_B e^{\frac{F}{RT}E} - \frac{k_2k_1}{k_{-1}}c_A e^{-\frac{F}{RT}E}$$

και το συνολικό ρεύμα  $i = 2Fv_2$  θα είναι,

$$i = 2F\left(\frac{k_{-2}k_{-3}}{k_3}c_B e^{\frac{F}{RT}E} - \frac{k_2k_1}{k_{-1}}c_A e^{-\frac{F}{RT}E}\right)$$

Συνεπώς, ο καθοδικός συντελεστής Tafel είναι,

$$\beta_c = \frac{2.303RT}{F} = \frac{2.303 \times 8.314 \times 293}{96500} = 0.058 \text{ V}$$

Διαπιστώνουμε ότι ο σωστός μηχανισμός είναι ο πρώτος.

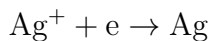
43. Δίνεται το γαλβανικό στοιχείο  $\text{Cd} \mid \text{CdSO}_4 \parallel \text{AgCl} \mid \text{Ag}$  με δυναμικό  $E = 0.67533 \text{ V}$ . Ο θερμικός συντελεστής είναι  $\left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_p = -6.5 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ . (α) Να γραφεί η συνολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στο γαλβανικό στοιχείο, (β) να υπολογισθούν οι  $\Delta G$  και  $\Delta H$  στους  $T = 298 \text{ K}$  λαμβάνοντας υπόψη ότι ισχύει η σχέση  $\Delta G_{p,T} = \Delta H_{p,T} + T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$ . Που οφείλεται η διαφορά μεταξύ των  $\Delta G$  και  $\Delta H$  που υπολογίσθηκαν;
- (Βοήθεια: Από το δυναμικό υπολογίζουμε τη μεταβολή της ενέργειας Gibbs και στη συνέχεια την μεταβολή της ενθαλπίας.)

#### Λύση:

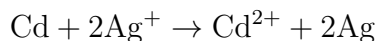
Στην άνοδο συμβαίνει η οξείδωση του καδμίου σε δισθενές κάδμιο,



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



Η συνολική αντίδραση είναι,



Η μεταβολή της ενέργειας Gibbs της αντίδρασης αυτής είναι,

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

Η μεταβολή της ενθαλπίας είναι,

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

Η διαφορά μεταξύ της  $\Delta G$  και  $\Delta H$  δηλώνει την ενέργεια που αποδίδεται στο περιβάλλον ως θερμότητα λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας του κελιού.

44. Κατά την ανοδική ανάπτυξη οξειδίου του χαλκού  $\text{Cu}_2\text{O}$  σε επιφάνεια ηλεκτροδίου χαλκού  $\text{Cu}$  εμβαδού  $10 \text{ cm}^2$ , σε αλκαλικό διάλυμα, πέρασε φορτίο  $q = 10^{-2} \text{ C}$ ,



Να υπολογισθεί το πάχος του οξειδίου που αναπτύχθηκε σε  $\text{nm}$  αν η πυκνότητα του είναι  $d = 6 \text{ g/cm}^3$ . Μοριακή μάζα οξειδίου του χαλκού  $M = 143 \text{ g/mol}$ . (Βοήθεια:  $1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm}$ )

**Λύση:**

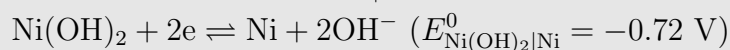
Αν η μάζα του οξειδίου είναι  $m$  τότε ο όγκος του θα είναι  $V = m/d$ . Για δεδομένη επιφάνεια  $A$  του ηλεκτροδίου, το πάχος του οξειδίου θα είναι  $h = V/A$ .

Από το νόμο του Faraday έχουμε  $m = \nu q M / n F$ , ή χρησιμοποιώντας τις παραπάνω σχέσεις,

$$h = \frac{\nu q M}{n F d A} = \frac{1 \times 10^{-2} \times 143}{2 \times 96500 \times 6 \times 10} = 1.23 \times 10^{-7} \text{ cm}$$

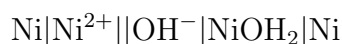
όπου  $\nu = 1$  ο στοιχειομετρικός συντελεστής του οξειδίου στην αντίδραση και  $n = 2$  ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται. Άρα το πάχος θα είναι  $1.23 \text{ nm}$ .

45. Να προσδιορισθεί το γινόμενο διαλυτότητας  $K_{\text{sp}}$  και η ισοδύναμη αγωγιμότητα  $\Lambda^*$  κορεσμένου διαλύματος του υδροξειδίου του νικελίου  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  αν είναι γνωστά τα πρότυπα δυναμικά,



**Λύση:**

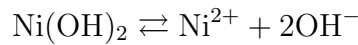
Διαμορφώνεται ένα κελί,



Το δυναμικό το κελιού είναι,

$$E^0 = E_+ - E_- = E_{\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni}}^0 - E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0.72 - (-0.257) = -0.462 \text{ V}$$

Συνεπώς, η  $\Delta G^0$  της αντίδρασης,



είναι,

$$\Delta G^0 = -nFE^0 = -2 \times 96500 \times (-0.462) = 89166 \text{ J/mol}$$

και η  $K_{\text{sp}}$  της αντίδρασης,

$$K_{\text{sp}} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = 1.26 \times 10^{-16}$$

Παρατηρούμε ότι το υδροξείδιο του νικελίου είναι πολύ δυσδιάλυτη ένωση.

46. Ένα γαλβανικό στοιχείο αποτελείται από μία ιδανικά μη πολούμενη άνοδο και μία πολούμενη κάθοδο διαστάσεων  $1 \text{ cm}^2$ . Η αντίσταση μεταφοράς φορτίου της καθόδου είναι  $R_{\text{ct}} = 10 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ . Να υπολογισθεί το δυναμικό λειτουργίας του στοιχείου,  $E_{\text{cell}}$ , όταν το στοιχείο διαρέεται από ρεύμα  $I = 0.05 \text{ A}$  και το δυναμικό ισορροπίας του στοιχείου είναι  $E_{\text{eq}} = 1.6 \text{ V}$ . (Προσοχή: Η υπέρταση στην κάθοδο είναι αρνητικός αριθμός.)

**Λύση:**

Εφόσον, για ρεύμα  $0.05 \text{ A}$  η αντίσταση μεταφοράς φορτίου είναι  $10 \text{ } \Omega\text{cm}^2$  τότε για την υπέρταση στην κάθοδο θα ισχύει,

$$\eta_c = -R_{\text{ct}} \frac{I}{A} = 10 \times \frac{0.05}{1} = -0.5 \text{ V}$$

Εφόσον η άνοδος είναι ιδανικά μη πολούμενη,  $\eta_a = 0$ . Συνεπώς, το δυναμικό του κελιού θα είναι,

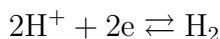
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{eq}} + \eta_c - \eta_a - IR_{\Omega} = 1.6 - 0.5 - 0 - 0.05 \times R_{\Omega} = 1.1 - 0.05 \times R_{\Omega}$$

Αν η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτικου διαλύματος είναι πολύ μεγάλη (αν δηλαδή η αντίσταση  $R_{\Omega}$  του ηλεκτρολύτικου διαλύματος είναι πολύ μικρή) τότε ο τελευταίος όρος μπορεί να αγνοηθεί και το δυναμικό λειτουργίας είναι  $1.1 \text{ V}$ .

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

**Λύση:**

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



και,



Η ενέργεια Gibbs για την πρώτη αντίδραση είναι,

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

ενώ για τη δεύτερη,

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

Για την συνολική αντίδραση,

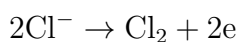
$$\Delta G^0 = \Delta G_1^0 + 2\Delta G_2^0 = 0 + 2 \times 78527.43 = 157054.85 \text{ J/mol}$$

Άρα, το δυναμικό της θα είναι,

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

48. Ένας ηλεκτρολυτικός αντιδραστήρας παράγει χλώριο,  $\text{Cl}_2$ , από διάλυμα  $\text{NaCl}$  με ρυθμό 13.24 g/h. Να γραφεί η ημιαντίδραση παραγωγής χλωρίου και να υπολογισθεί το ρεύμα που ρέει από τον αντιδραστήρα αν η απόδοση ρεύματος είναι 80%.  $A_r(\text{Cl}) = 35.5$

**Λύση:** Η αντίδραση παραγωγής χλωρίου στην άνοδο είναι,



Από την σχέση απόδοση του ρεύματος και ρεύματος (νόμος Faraday) έχουμε,

$$I = \frac{\frac{m_{\text{Cl}^-}}{t} nF}{\varepsilon_c \nu_{\text{Cl}^-} A_r(\text{Cl}^-)} = \frac{\frac{13.24}{3600} \times 2 \times 96500}{0.8 \times 2 \times 35.5} = 12.49 \text{ A}$$

49. Η ιοντική ισχύς ενός διαλύματος  $\text{CuSO}_4$  είναι  $I = 0.04 \text{ mol/L}$ . Να υπολογισθεί ο μέσος συντελεστής ενεργότητας του ηλεκτρολύτη και το δυναμικό ισορροπίας  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$  της δράσης  $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$  σε αυτό το διάλυμα. Δίνεται  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.337 \text{ V}$ . Ο θειικός χαλκός διίσταται πλήρως.

**Λύση:**

Η διάσταση του άλατος είναι,



συνεπώς  $c_+ = c_- = c$ .

Από τη σχέση της ιοντικής ισχύος έχουμε,

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

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

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

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

άρα  $\gamma_{\pm} = 0.39$ .

Το δυναμικό της ημιαντίδρασης θα δίνεται από την εξίσωση Nernst,

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

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

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

50. Η αντίσταση ενός κελιού που περιέχει 0.02 M KCl είναι 312 Ω και η ειδική αγωγιμότητα του είναι  $\sigma = 0.002768 \text{ S/cm}$ . Η αντίσταση του ίδιου κελιού όταν περιέχει διάλυμα 0.01 M  $\text{NiSO}_4$  είναι 1043 Ω. Να υπολογισθεί η ισοδύναμη αγωγιμότητα του διαλύματος θειικού νικελίου.

**Λύση:**

Από τη σχέση αντίστασης και ειδικής αντίστασης έχουμε,

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

επομένως,

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

Η ειδική αντίσταση του διαλύματος θειικού νικελίου θα είναι,

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

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

Τέλος, η ισοδύναμη αγωγιμότητα του διαλύματος θειικού νικελίου είναι,

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

51. Από τη μελέτη της ηλεκτροχημικής αντίδρασης  $\text{Ox} + ne \rightleftharpoons \text{Red}$  βρέθηκε ότι η κλίση του διαγράμματος  $E$  ως προς  $\ln |i|$  για  $E \gg E_{\text{eq}}$  ήταν 0.051. Ποιος είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται κατά την οξειδοαναγωγή;

**Λύση:**

Εφόσον η κλίση προσδιορίστηκε για πολύ καθοδικές τιμές δυναμικού, ισχύει η εξίσωση Tafel. Αν θεωρήσουμε ότι η αντίδραση  $n$  ηλεκτρονίων είναι ενός σταδίου τότε η κλίση του διαγράμματος θα είναι  $b = \frac{RT}{anF}$ . Άρα ο αριθμός των ηλεκτρονίων θα είναι

$$n = \frac{RT}{abF} = \frac{8.314 \times 298}{0.5 \times 0.051 \times 96500} = 1$$

Άρα η δράση είναι ενός ηλεκτρονίου.

52. Αποδείξτε ότι η ποσότητα προϊόντος που προκύπτει κατά την ηλεκτρόλυση  $A + e \rightarrow B$  με ρεύμα 100 mA για 30 min είναι ίδια με την ποσότητα που προκύπτει κατά την ηλεκτρόλυση με ρεύμα 50 mA για 60 min. Πόσα είναι τα γραμμομόρια προϊόντος που παράγονται;

**Λύση:**

Από το νόμο του Faraday η ποσότητα το προϊόντος είναι,

$$m_B = \frac{v_B q M_r(B)}{nF}$$

Και στις δύο περιπτώσεις το φορτίο  $q = It = 0.1 \times 30 \times 60$  είναι ίσο με 180 C. Άρα η ποσότητα θα είναι η ίδια. Τα γραμμομόρια  $n_B = m_B/M_r(B)$  που παράγονται είναι,

$$n_B = \frac{v_B q}{nF} = \frac{1 \times 180}{1 \times 96500} = 1.87 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

53. Το δυναμικό ισορροπίας της αντίδρασης  $O_{2(g)} + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$  εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου. Αποδείξτε ότι η εξάρτηση είναι  $E_{eq} = E^0 - 0.059\text{pH} + \frac{RT}{4F} \ln p_{O_2}$ . Ποιο είναι το δυναμικό ισορροπίας όταν η ενεργότητα των ιόντων υδρογόνου είναι  $10^{-14}$  και  $p_{O_2} = 1$ ; ( $E^0 = 1.229 \text{ V}$ ).

**Λύση:**

Από την εξίσωση Nernst έχουμε,

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

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

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

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

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

**Λύση:**

Το δυναμικό της ημιαντίδρασης,



ως προς το ηλεκτρόδιο καλομέλανα είναι,

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

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

55. Κατά την αναγωγή ενός χημικού είδους  $\text{A} + n\text{e} \rightarrow \text{B}$  καταγράφηκε οριακό ρεύμα  $i_{\text{L}} = -10 \text{ mA/cm}^2$  και οι παρακάτω τιμές ρεύματος - δυναμικού. Να προσδιορισθούν γραφικά το πρότυπο δυναμικό αναγωγής  $E^0$  και ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται  $n$ . Ποιος είναι ο ρυθμός παραγωγής του προϊόντος B (σε  $\text{mol/cm}^2 \cdot \text{s}$ ) αν το δυναμικό είναι  $-0.2 \text{ V}$ ;

| $E(\text{V})$       | 0.35   | 0.28   | 0.2 | 0.12   | 0.04   |
|---------------------|--------|--------|-----|--------|--------|
| $i(\text{mA/cm}^2)$ | -0.024 | -0.474 | -5  | -9.526 | -9.975 |

**Λύση:**

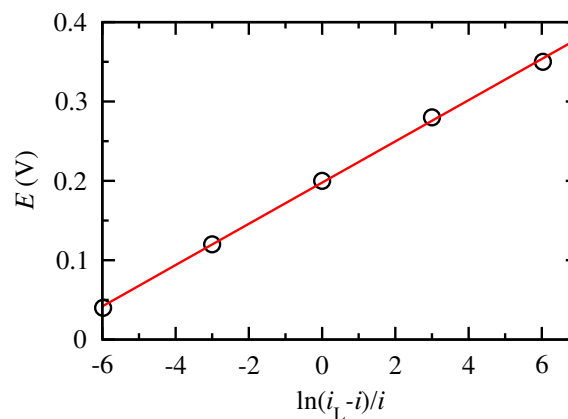
Η σχέση που διέπει την εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό είναι,

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{\text{L}} - i}{i}$$

Παρατηρούμε ότι η εξάρτηση του δυναμικού  $E$  ως προς  $\ln \frac{i_L-i}{i}$  είναι γραμμική με κλίση  $\frac{RT}{nF}$  και αποτέμνουσα  $E_{1/2}$ . Συνεπώς, καταγράφεται ο παρακάτω πίνακας.

|                       |      |      |     |      |       |
|-----------------------|------|------|-----|------|-------|
| $E(V)$                | 0.35 | 0.28 | 0.2 | 0.12 | 0.04  |
| $\ln \frac{i_L-i}{i}$ | 6.03 | 3    | 0   | -3   | -5.98 |

Η γραφική παράσταση που προκύπτει είναι η παρακάτω:



Παρατηρούμε ότι  $E^0 \approx E_{1/2} = 0.2 \text{ V}$ . Επίσης, η κλίση είναι  $RT/nF = 0.025$ , συνεπώς  $n = 1$ .

Όταν το δυναμικό είναι  $-0.2 \text{ V}$  (πολύ καθοδικό) η πυκνότητα ρεύματος θα ταυτίζεται με το οριακό ρεύμα  $i_L$ . Συνεπώς, από τον νόμο του Faraday, ο ρυθμός παραγωγής του προϊόντος θα είναι,

$$R_B = \frac{i_L}{F}$$

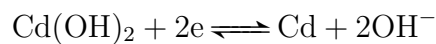
δεδομένου ότι η δράση είναι ενός ηλεκτρονίου. Συνεπώς,  $R_B = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^2\text{s}$ .

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

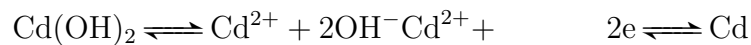
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cd} + 2\text{OH}^-$  και το δυναμικό της μπαταρίας Mercad.

**Λύση:**

Παρατηρούμε ότι η αντίδραση,



είναι η συνολική αντίδραση που προκύπτει από τις αντιδράσεις,



Για την πρώτη αντίδραση ισχύει,

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

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

Για την δεύτερη αντίδραση ισχύει,

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

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

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

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

Το πρότυπο δυναμικό της αντίδρασης δίνεται από τη σχέση,

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

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

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

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

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

57. Η ειδική αγωγιμότητα  $\sigma_1$  διαλύματος 0.1 M ασθενούς οξέος HA είναι  $1.2 \times 10^{-3}$  S/cm. Να βρεθεί η ειδική αγωγιμότητα  $\sigma_2$  διαλύματος του οξέος HA συγκέντρωσης 0.01 M. (Ισχύει ο νόμος αραίωσης του Ostwald. Προσοχή, ο βαθμός διάστασης  $\alpha$  εξαρτάται από την συγκέντρωση!).

### Λύση:

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

$$\begin{aligned}\Lambda_1^* &= \alpha_1 \Lambda_\infty^* \\ \Lambda_2^* &= \alpha_2 \Lambda_\infty^*\end{aligned}\tag{1}$$

συνεπώς,

$$\frac{\Lambda_1^*}{\Lambda_2^*} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2}\tag{2}$$

Επίσης, για τις ισοδύναμες αγωγιμότητες των δύο διαλυμάτων ισχύει,

$$\begin{aligned}\Lambda_1^* &= \frac{1000\sigma_1}{c_1} \\ \Lambda_2^* &= \frac{1000\sigma_2}{c_2}\end{aligned}\tag{3}$$

συνεπώς,

$$\frac{\Lambda_1^*}{\Lambda_2^*} = \frac{\sigma_1 c_2}{\sigma_2 c_1}\tag{4}$$

Τέλος, για την σταθερά ισορροπίας του ηλεκτρολύτη ισχύει,

$$\begin{aligned}K &= \alpha_1^2 c_1 \\ K &= \alpha_2^2 c_2\end{aligned}\tag{5}$$

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

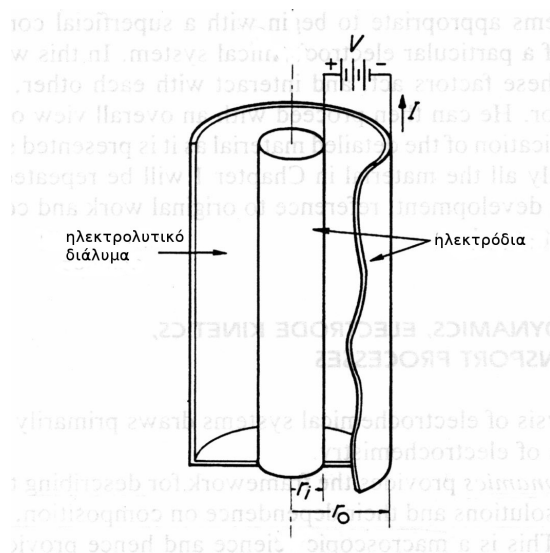
$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \sqrt{\frac{c_2}{c_1}}\tag{6}$$

Από τις Εξ. (2), (4) και (6),

$$\sigma_2 = \sigma_1 \sqrt{\frac{c_2}{c_1}}\tag{7}$$

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

58. Ένα ηλεκτρολυτικό κελί αποτελείται από δύο ομοαξονικά κυλινδρικά ηλεκτρόδια ύψους  $h$  που διαρρέονται από σταθερό ρεύμα  $I$  (βλ. σχήμα). Η ακτίνα του εξωτερικού ηλεκτροδίου είναι  $r_o$  και του εσωτερικού είναι  $r_i$ . Να βρεθεί η σχέση που συνδέει την αντίσταση  $R$  του ηλεκτρολυτικού διαλύματος με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του κελιού και την ειδική αγωγιμότητα του διαλύματος  $\sigma$ . Θεωρήστε ότι ισχύει ο νόμος του Ohm. Υπολογίστε την αντίσταση  $R$  για  $\sigma = 0.00872 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $r_o = 3 \text{ cm}$ ,  $r_i = 2 \text{ cm}$  και  $h = 10 \text{ cm}$ .



**Λύση:**

Παρατηρούμε ότι στο κελί υπάρχει κυλινδρική συμμετρία. Ισχύει ο νόμος του Ohm, οπότε,

$$i = -\sigma \frac{\partial \phi}{\partial r} \quad (8)$$

ή αλλιώς, για το ρεύμα  $I$ ,

$$I = -2\pi r h \sigma \frac{\partial \phi}{\partial r} \quad (9)$$

δεδομένου ότι  $i = I/A$  και  $A = 2\pi r h$  το εμβαδό της επιφάνειας κυλίνδρου ακτίνας  $r$  και ύψους  $h$ .

Ολοκληρώνοντας την Εξ. (9),

$$\int_{r_i}^{r_o} d\phi = -\frac{I}{2\pi h\sigma} \int_{r_i}^{r_o} \frac{dr}{r} \quad (10)$$

προκύπτει,

$$\phi(r_o) - \phi(r_i) = -\frac{I}{2\pi h\sigma} \ln\left(\frac{r_o}{r_i}\right) \quad (11)$$

Αλλά,  $V = \phi(r_i) - \phi(r_o)$ , οπότε, η Εξ. (11) γράφεται,

$$V = \frac{I}{2\pi h\sigma} \ln\left(\frac{r_o}{r_i}\right) \quad (12)$$

Παρατηρώντας την Εξ. (12) διαπιστώνουμε την ισχύ του νόμου του Ohm,  $V = IR$ , όπου,

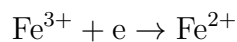
$$R = \frac{\ln(r_o/r_i)}{2\pi h\sigma} \quad (13)$$

Για τις αριθμητικές τιμές που δίνονται, προκύπτει ότι  $R = 0.74 \, \Omega$ .

59. Ένα διάλυμα όγκου 100 ml περιεκτικότητας  $10^{-2} \text{ M}$  ιόντων  $\text{Fe}^{3+}$  ανάγεται σε ιόντα  $\text{Fe}^{2+}$  υπό σταθερή πυκνότητα ρεύματος  $100 \text{ mA/cm}^2$  σε κάθοδο επιφάνειας  $10 \text{ cm}^2$ . Να υπολογισθεί ο χρόνος που απαιτείται ώστε η συγκέντρωση των  $\text{Fe}^{3+}$  να μειωθεί κατά 10%.

**Λύση:**

Η αντίδραση που συμβαίνει είναι,



Ο νόμος του Faraday για τα ιόντα  $\text{Fe}^{3+}$  είναι,

$$\Delta m = \frac{\nu It AB}{nF}$$

Διαιρώντας και τα δύο σκέλη με το ατομικό βάρος  $AB$  και τον όγκο του διαλύματος  $V$ ,

$$\Delta c = \frac{\nu It}{nFV}$$

Θέτοντας  $I = iS$  (όπου  $S$  η επιφάνεια του ηλεκτροδίου) και λύνοντας ως προς το χρόνο  $t$ ,

$$t = \frac{nFV}{\nu iS} \Delta c$$

όπου, για τη συγκεκριμένη αντίδραση ο στοιχειομετρικός συντελεστής  $\nu = 1$  και ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται  $n = 1$ . Με αντιστάσταση των δεδομένων του προβλήματος (με κατάλληλη μετατροπή των μονάδων),

$$t = \frac{96500(\text{C/mol}) \cdot 0.1(\text{L})}{0.1(\text{A/cm}^2) \cdot 10(\text{cm}^2)} \cdot 0.1(\text{mol/L}) = 965 \text{ s}$$

60. Να υπολογισθεί η συγκέντρωση φέροντα ηλεκτρολύτη KCl που πρέπει να προστεθεί σε διάλυμα  $10^{-6} \text{ M HCl}$  ώστε ο αριθμός μεταφοράς των  $\text{H}^+$  να είναι 200 φορές μικρότερος από τον αριθμό μεταφοράς των  $\text{K}^+$ , δηλαδή  $200t_{\text{H}^+} = t_{\text{K}^+}$ . Πού θα οφείλεται η ροή των  $\text{H}^+$  σε αυτήν την περίπτωση; Δίνονται  $\bar{u}_{\text{H}^+} = 33.71 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{VS}$  και  $\bar{u}_{\text{K}^+} = 6.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{VS}$ .

**Λύση:**

Από τον ορισμό του αριθμού μεταφοράς,

$$t_{\text{H}^+} = \frac{z_{\text{H}^+} F \bar{u}_{\text{H}^+} c_{\text{H}^+}}{z_{\text{H}^+} F \bar{u}_{\text{H}^+} c_{\text{H}^+} + z_{\text{K}^+} F \bar{u}_{\text{K}^+} c_{\text{K}^+} + z_{\text{Cl}^-} F \bar{u}_{\text{Cl}^-} c_{\text{Cl}^-}}$$

$$t_{\text{K}^+} = \frac{z_{\text{K}^+} F \bar{u}_{\text{K}^+} c_{\text{K}^+}}{z_{\text{H}^+} F \bar{u}_{\text{H}^+} c_{\text{H}^+} + z_{\text{K}^+} F \bar{u}_{\text{K}^+} c_{\text{K}^+} + z_{\text{Cl}^-} F \bar{u}_{\text{Cl}^-} c_{\text{Cl}^-}}$$

Από τα δεδομένα του προβλήματος  $t_{\text{K}^+}/t_{\text{H}^+} = 200$ , άρα,

$$\frac{t_{\text{K}^+}}{t_{\text{H}^+}} = \frac{z_{\text{K}^+} \bar{u}_{\text{K}^+} c_{\text{K}^+}}{z_{\text{H}^+} \bar{u}_{\text{H}^+} c_{\text{H}^+}} = 200$$

Λύνοντας ως προς την συγκέντρωση των ιόντων καλίου  $c_{\text{K}^+}$ ,

$$c_{\text{K}^+} = 200 \frac{z_{\text{H}^+} \bar{u}_{\text{H}^+} c_{\text{H}^+}}{z_{\text{K}^+} \bar{u}_{\text{K}^+}}$$

Με αντικατάσταση των τιμών προκύπτει,

$$c_{K^+} = 200 \frac{1 \cdot 33.71 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 6.8 \cdot 10^{-4}} = 9.9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Εφόσον ο αριθμός μεταφοράς εκφράζει το ρεύμα ηλεκτρομεταφοράς ενός ιόντος ως προς το συνολικό ρεύμα ηλεκτρομεταφοράς, το ρεύμα ηλεκτρομεταφοράς των ιόντων υδρογόνου θα είναι πρακτικά μηδέν και η κίνηση του θα οφείλεται αποκλειστικά στην διάχυση.

61. Να υπολογισθεί η ελάχιστη βαθμίδα συγκέντρωσης που απαιτείται στην επιφάνεια της κάθodu ώστε ανιόντα  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  να κινηθούν προς την κάθodo, αν το ηλεκτρικό πεδίο είναι  $5 \times 10^6 \text{ V/cm}$  και η συγκέντρωση στην επιφάνεια της κάθodu είναι 0.01 M.

#### Λύση:

Τα ανιόντα  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  έχουν αρνητικό φορτίο, οπότε τείνουν να απομακρυνθούν από την κάθodo λόγω ηλεκτρομεταφοράς. Εφόσον ανάγονται στην κάθodo, θα υπάρχει βαθμίδα συγκέντρωσης, οπότε τείνουν να πλησιάσουν την κάθodo λόγω διάχυσης. Η ροή τους περιγράφεται από την εξίσωση Nernst-Planck,

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x} - zFuc \frac{\partial \phi}{\partial x}$$

Συνεπώς, για να κινηθούν προς την κάθodo θα πρέπει,

$$D \frac{\partial c}{\partial x} = zFuc \mathcal{E}$$

όπου  $\mathcal{E} = -\frac{\partial \phi}{\partial x}$  η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου. Λύνοντας ως προς την βαθμίδα συγκέντρωσης,

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{zFc}{RT} \mathcal{E}$$

όπου έχει γίνει χρήση της σχέσης Einstein,  $D = uRT$ . Αντικαθιστώντας τα δεδομένα,

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1 \cdot 96500 \cdot 0.01}{8.314 \cdot 298} \cdot 5 \cdot 10^6 = 1.95 \cdot 10^6 \text{ M/cm}$$

Συνεπώς, η βαθμίδα συγκέντρωσης θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από  $1.95 \cdot 10^6 \text{ M/cm}$  προκειμένου τα ανιόντα να κινηθούν προς την κάθodo.

62. Υπολογίστε τη μέγιστη συγκέντρωση για την οποία η ενεργότητα μπορεί να αντικατασταθεί από τη συγκέντρωση σε (α) διάλυμα NaCl και (β) διάλυμα CaSO<sub>4</sub>, θεωρώντας ότι η αντικατάσταση αυτή μπορεί να γίνει αν  $\gamma_{\pm} \geq 0.9$ . Σχολιάστε το αποτέλεσμα σας.

**Λύση:**

Ο συντελεστής ενεργότητας μπορεί να προσδιορισθεί από τον οριακό τύπο Debye-Hückel,

$$\log \gamma_{\pm} = -Az_+z_-I^{1/2}$$

ή αλλιώς,

$$\log \gamma_{\pm} = -Az_+z_-[\frac{1}{2} \sum_k z_k^2 c_k^{\infty}]^{1/2}$$

Άρα, και για τα δύο άλατα θα ισχύει,

$$\log \gamma_{\pm} = -Az_+z_-[\frac{1}{2}(z_+^2 c_+ + z_-^2 c_-)]^{1/2}$$

Για την πλήρη διάσταση του NaCl έχουμε,



συνεπώς, αν  $c$  είναι η συγκέντρωση του αλάτος τότε  $c$  είναι και η συγκέντρωση των  $\text{Na}^+$  και  $\text{Cl}^-$ , οπότε,

$$\log \gamma_{\pm} = -Az_+z_-[\frac{1}{2}(z_+^2 c + z_-^2 c)]^{1/2} = -Az_+z_-[\frac{1}{2}c(z_+^2 + z_-^2)]^{1/2}$$

ή, λαμβάνοντας υπόψη τα φορτία,

$$\log \gamma_{\pm} = -Ac^{1/2}$$

Οπότε, η συγκέντρωση του NaCl για την οποία ο συντελεστής ενεργότητας είναι 0.9 θα είναι,

$$c = \left(\frac{\log 0.9}{0.5115}\right)^2 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Για την πλήρη διάσταση του CuSO<sub>4</sub> έχουμε,



συνεπώς, αν  $c$  είναι η συγκέντρωση του άλατος τότε  $c$  είναι και η συγκέντρωση των  $\text{Cu}^{2+}$  και  $\text{SO}_4^{2-}$ , οπότε, λαβάνοντας υπόψη τα φορτία

$$\log \gamma_{\pm} = -Az_+z_-[\frac{1}{2}c(z_+^2 + z_-^2)]^{1/2} = -A \cdot 2 \cdot 2[\frac{1}{2}c(2^2 + 2^2)]^{1/2} = -8Ac^{1/2}$$

Οπότε, η συγκέντρωση του  $\text{CuSO}_4$  για την οποία ο συντελεστής ενεργότητας είναι 0.9 θα είναι,

$$c = \left( \frac{\log 0.9}{8 \cdot 0.5115} \right)^2 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Παρατηρούμε ότι όταν το φορτίο των ιόντων του ηλεκτρολύτη είναι 2 απαιτείται αραιότερο διάλυμα ώστε η συγκέντρωση να ταυίζεται με την ενεργότητα, σε σχέση με ηλεκτρολύτη όπου το φορτίο των ιόντων είναι 1. Στην πρώτη περίπτωση οι ηλεκτρικές αλληλεπιδράσεις είναι μεγαλύτερες οπότε απαιτείται μεγαλύτερη αραιώση ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι ηλεκτρικές αλληλεπιδράσεις.

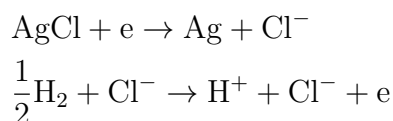
63. Στο σύστημα  $\text{Pt}|\text{H}_2(1 \text{ atm})|\text{HCl}_{(\text{aq})}||\text{AgCl}_{(\text{solid})}|\text{Ag}$  το δυναμικό κάθε ηλεκτροδίου ως προς το κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανα βρέθηκε  $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = 0.0959 \text{ V}$  και  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0.3624 \text{ V}$ . (α) Να υπολογισθεί το δυναμικό του γαλβανικού κελιού, (β) να γραφεί η συνολική αντίδραση που συμβαίνει αυθόρμητα, (γ) να υπολογιστούν τα δυναμικά των δύο ηλεκτροδίων ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου αν το δυναμικό του ηλεκτροδίου καλομέλανα είναι  $E_{\text{SCE}} = 0.2444 \text{ V}$  και (δ) να υπολογισθεί η ενεργότητα του  $\text{HCl}$  στο διάλυμα. Δίνεται  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ V}$ .

**Λύση:**

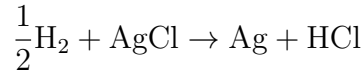
Το δυναμικό του κελιού, όπως είναι γραμμένο είναι,

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

Το δυναμικό είναι θετικό, οπότε το σύστημα αυτό λειτουργεί ως γαλβανικό κελί. Το αριστερό ημιστοιχείο λειτουργεί ως άνοδος (οξειδωση, αρνητικός πόλος) και το δεξί ως κάθοδος (αναγωγή, θετικός πόλος). Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν αυθόρμητα είναι,



άρα, η συνολική αντίδραση που συμβαίνει αυθόρμητα είναι,



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

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

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

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

Η ενεργότητα του  $\text{HCl}$  στο διάλυμα μπορεί να προσδιορισθεί από την εξίσωση Nernst,

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

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

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

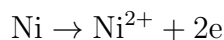
Αντικαθιστώντας τα δεδομένα,

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

64. Ένα ηλεκτρολυτικό κελί επινικέλωσης λειτουργεί υπό συνθήκες σταθερού ρεύματος  $I = 2 \text{ A}$  και αποτελείται από μία κάθοδο που επινικελώνεται ( $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$ ) και μία ηλεκτροδιαλυομένη άνοδο νικελίου. Το κελί μπορεί να λειτουργεί μέχρις ότου η άνοδος χάσει το 90% της μάζας της. (α) Να γραφεί η αντίδραση που συμβαίνει στην άνοδο. (β) Για πόσες ώρες μπορεί να λειτουργεί το κελί; Διαστάσεις ανόδου:  $30 \times 20 \times 0.1 \text{ cm}$ , πυκνότητα νικελίου  $d_{\text{Ni}} = 8.9 \text{ g/cm}^3$ , ατομικό βάρος νικελίου  $A_r(\text{Ni}) = 58.7 \text{ g/mol}$ .

### Λύση:

Η αντίδραση που συμβαίνει στην άνοδο είναι η ηλεκροδιάλυση του νικελίου,



Ο όγκος της ανόδου είναι  $V = 30 \times 20 \times 0.1 = 60 \text{ cm}^3$ . Η μάζα της ανόδου είναι,

$$m = d_{\text{Ni}}V = 8.9 \times 60 = 534 \text{ g}$$

Το κελί σταματά να λειτουργεί όταν η μάζα που θα καταναλωθεί θα είναι  $m_{\text{Ni}} = 0.9 \times 534 = 480.6 \text{ g}$ .

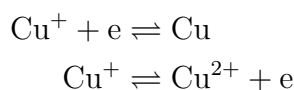
Ο χρόνος που απαιτείται για την ηλεκτροδιάλυση της μάζας αυτής προσδιορίζεται από το νόμο του Faraday,

$$t = \frac{m_{\text{Ni}}nF}{IA_r(\text{Ni})} = \frac{480.6 \times 2 \times 96500}{2 \times 58.7 \times 3600} = 291.46 \text{ h}$$

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

### Λύση:

Η αντίδραση προκύπτει ως άθροισμα των παρακάτω επιμέρους αντιδράσεων:



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

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

Η  $\Delta G$  της αντίδρασης είναι,

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

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

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

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

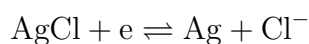
$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2} \approx 10^6$$

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

66. Ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς αργύρου/χλωριούχου αργύρου (ημιστοιχείο:  $\text{Ag(s)} | \text{AgCl(s)} | \text{KCl}$ ) έχει δυναμικό 0.222 V σε διάλυμα 1 M KCl. (α) Να γραφεί η αντίδραση που συμβαίνει στο ηλεκτρόδιο αυτό και (β) να υπολογισθεί το δυναμικό του ηλεκτροδίου αυτού σε διάλυμα 0.5 M KCl.

**Λύση:**

Η αντίδραση που συμβαίνει στο ηλεκτρόδιο είναι,



Το πρότυπο δυναμικό της αντίδρασης (για συγκέντρωση 1 M) είναι  $E^0 = 0.222$  V. Το δυναμικό για συγκέντρωση 0.5 M δίνεται από την εξίσωση Nernst,

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{[\text{Cl}^-]} = 0.222 - 0.025 \ln 0.5 = 0.239 \text{ V}$$

67. Το κατιόν του αργύρου  $\text{Ag}^+$  έχει ιοντική αγωγιμότητα 61.9  $\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$ . Πόση είναι η οριακή ταχύτητα που θα αποκτήσει αν κινείται υπό την επίδραση πεδίου 1 V/cm;

**Λύση:**

Η ιοντική αγωγιμότητα συνδέεται με τη συμβατική ευκινησία από τη σχέση,  $\lambda_k = |z_k|F\bar{u}_k$ . Συνεπώς, για τον άργυρο, η συμβατική ευκινησία είναι,

$$\bar{u}_{\text{Ag}} = \frac{\lambda_{\text{Ag}}}{z_{\text{Ag}}F} = \frac{61.9}{1 \times 96500} = 0.00064 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Αλλά, η συμβατική ευκινησία εκφράζει την οριακή ταχύτητα του ιόντος σε πεδίο 1 V/s συνεπώς η οριακή ταχύτητα του ιόντος αργύρου είναι 0.00064 cm/s.

68. Σε ένα διάλυμα ισχυρού ηλεκτρολύτη AB συγκέντρωσης  $c$ , τα ιόντα κινούνται αποκλειστικά λόγω συναγωγής με ταχύτητα  $v$ . Να υπολογισθεί το ηλεκτρικό ρεύμα που αντιστοιχεί στην κίνηση των ιόντων.

**Λύση:**

Η ροή λόγω συναγωγής των ιόντων  $A^+$  είναι  $j_+ = c_+v$  και των ιόντων  $B^-$  είναι  $j_- = c_-v$ . Το ρεύμα λόγω της κίνησης των ιόντων είναι,

$$i = F(z_+j_+ + z_-j_-) = F(c_+v - c_-v) = F(c_+ - c_-)v \quad (14)$$

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

69. Σε έναν ηλεκτρολυτικό αντιδραστήρα που διαρρέεται από σταθερό ρεύμα  $I = 2 \text{ A}$ , η άνοδος και η κάθοδος έχουν εμβαδόν  $100 \text{ cm}^2$  και απέχουν  $1 \text{ cm}$ . Ποιο γεωμετρικό χαρακτηριστικό του αντιδραστήρα πρέπει να μεταβληθεί και ποια πρέπει να γίνει η τιμή του ώστε η υπέρταση στην άνοδο να μειωθεί κατά  $0.236 \text{ V}$ ; Ισχύουν οι εξισώσεις Tafel με ανοδικό συντελεστή  $\beta_a = 0.118 \text{ V}$  και καθοδικό συντελεστή  $\beta_c = 0.059 \text{ V}$ .

**Λύση:**

Το γεωμετρικό χαρακτηριστικό που πρέπει να μεταβληθεί είναι το εμβαδόν της ανόδου  $A$ .

Η υπέρταση στην άνοδο είναι,

$$\eta_a = -\beta_a \log i^0 + \beta_a \log i \quad (15)$$

Αλλά  $i = I/A$ , συνεπώς,

$$\eta_a = -\beta_a \log i^0 + \beta_a \log \frac{I}{A} \quad (16)$$

Αν το νέο εμβαδόν της ανόδου είναι  $A'$ , τότε η νέα υπέρταση θα είναι,

$$\eta'_a = -\beta_a \log i^0 + \beta_a \log \frac{I}{A'} \quad (17)$$

Αλλά  $\eta'_a = \eta'_a - 0.263$ , άρα,

$$\eta_a - 0.263 = -\beta_a \log i^0 + \beta_a \log \frac{I}{A'} \quad (18)$$

Συνδυάζοντας την Εξ. (15) και (18) προκύπτει,

$$A' = A \times 10^{0.236/\beta_a} \quad (19)$$

Αντικαθιστώντας τις αριθμητικές τιμές,

$$A' = 100 \times 10^{0.236/0.118} = 10000 \text{ cm}^2 \quad (20)$$

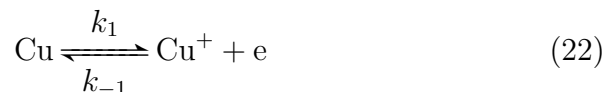
70. Να προταθεί μηχανισμός για την ηλεκτρολυτική οξείδωση Cu σε ιόντα  $\text{Cu}^{2+}$  αν είναι γνωστά τα εξής: (α) Ένα από τα στάδια βρίσκεται σε ισορροπία και κάποιο άλλο καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης και (β) ο ανοδικός συντελεστής Tafel είναι  $\beta_a = 0.039 \text{ V}$ .

**Λύση:**

Κατά την οξείδωση του χαλκού,



ανταλλάσσονται δύο ηλεκτρόνια. Αναμένουμε ο μηχανισμός να είναι δύο σταδίων. Έστω το δεύτερο στάδιο αυτό που καθορίζει την ταχύτητα



Θεωρούμε την 1η αντίδραση σε ισορροπία,  $i_1 = 0$ , συνεπώς,

$$c_{\text{Cu}^+} = \frac{k_1}{k_{-1}} e^{\frac{F}{RT} E} \quad (24)$$

Το ρεύμα της 2ης αντίδρασης θα είναι,

$$i_2 = F k_2 c_{\text{Cu}^+} e^{\frac{(1-a)F}{RT} E} \quad (25)$$

Συνδυάζοντας τις Εξ. (24) και (26),

$$i_2 = F \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} e^{\frac{(2-a)F}{RT} E} \quad (26)$$

συνεπώς το συνολικό ρεύμα της οξειδωσης του χαλκού είναι,

$$i = 2F \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} e^{\frac{(2-a)F}{RT} E} \quad (27)$$

Διαπιστώνουμε ότι ο συντελεστής Tafel είναι,

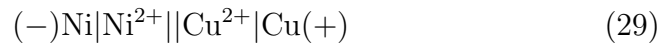
$$\beta_a = \frac{2.303RT}{(2-a)F} = \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{(2-0.5) \times 96500} = 0.039 \text{ V} \quad (28)$$

Άρα, ο προτεινόμενος μηχανισμός είναι σωστός.

71. Η ολική αντίδραση που γίνεται σε ένα κελί είναι  $\text{CuCl}_2 + \text{Ni} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{NiCl}_2$ , με δυναμικό  $E_{\text{eq}} = 0.615 \text{ V}$ . Να γραφεί συμβολικά το γαλβανικό στοιχείο, να καθοριστούν οι πόλοι του, να βρεθεί η  $\Delta G$  της αυθόρμητης αντίδρασης καθώς και οι συγκεντρώσεις των  $\text{CuCl}_2$  και  $\text{NiCl}_2$  αν είναι γνωστοί οι συντελεστές ενεργότητας 0.518 και 0.753, αντίστοιχα. Δίνονται:  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.340 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0.250 \text{ V}$  και η ιοντική ισχύς  $I = 0.25$  του διαλύματος  $\text{CuCl}_2$ .

**Λύση:**

Το γαλβανικό στοιχείο γράφεται ως εξής,



όπου ο θετικός πόλος (κάθοδος) είναι ο χαλκός και αρνητικός πόλος (άνοδος) είναι το νικέλιο.

Η πρότυπη ενέργεια Gibbs προκύπτει από το πρότυπο δυναμικό του στοιχείου,

$$E^0 = E_+ - E_- = 0.340 - (-0.250) = 0.590 \text{ V} \quad (30)$$

άρα,

$$\Delta G = -nFE^0 = -2 \times 96500 \times 0.590 = 113870 \text{ J/mol} \quad (31)$$

Η συγκέντρωση του  $\text{CuCl}_2$ ,  $c_1$  μπορεί να βρεθεί από την ιοντική ισχύ,

$$I = \frac{1}{2}(2^2 \times c_{\text{Cu}^{2+}} + 1^2 \times c_{\text{Cl}^-}) = \frac{1}{2}(2^2 \times c_1 + 1^2 \times 2 \times c_1) \Rightarrow c_1 = 0.0833 \text{ M} \quad (32)$$

δεδομένου ότι το άλας διίσταται πλήρως.

Η συγκέντρωση του  $\text{NiCl}_2$  μπορεί να βρεθεί από την εξίσωση Nernst

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_1 c_1}{\gamma_2 c_2} \quad (33)$$

Άρα,

$$c_2 = \frac{\gamma_1 c_1}{\gamma_2} e^{-\frac{2F}{RT}(E-E^0)} = \frac{0.518 \times 0.083}{0.753} e^{-\frac{2 \times 96500}{8.314 \times 298}(0.615-0.590)} = 0.0082 \text{ M} \quad (34)$$

72. Γίνεται ηλεκτρολυτική ανάκτηση (αναγωγή) αργύρου 3600 kg/h σε συστοιχία 200 κελιών σε σειρά συνολικής ισχύος 15 kW, υπό σταθερό ρεύμα. Να βρεθεί η απόδοση ρεύματος αν το δυναμικό στα άκρα της συστοιχίας είναι 3 V. Να υπολογισθεί η απαιτούμενη ισχύς λειτουργίας αν η πτώση τάσης σε κάθε κελί αυξηθεί κατά 10 mV. Δίνεται  $A_r(\text{Ag}) = 108 \text{ g/mol}$ .

**Λύση:**

Από την ισχύ λειτουργίας  $P = E \times I$  μπορεί να βρεθεί το ρεύμα που περνά από τα  $k = 200$  κελιά,

$$I = P/E = 15 \times 10^3 / 3 = 5 \times 10^3 \text{ A} \quad (35)$$

Από το νόμο του Faraday,

$$\frac{m}{t} = k \times \frac{\varepsilon I A_r(\text{Ag})}{nF} \quad (36)$$

Άρα, η απόδοση του ρεύματος είναι,

$$\varepsilon = \frac{nF \frac{m}{t}}{k I A_r(\text{Ag})} = \frac{1 \times 96500 \times \frac{3600 \times 10^3}{3600}}{200 \times 5 \times 10^3 \times 108} = 0.89 \quad (37)$$

Η πτώση τάσης σε καθέ κελί είναι,

$$\Delta E = E/k = 3/200 = 0.015 \text{ V} \quad (38)$$

Αν αυξηθεί κατά 0.01 V το συνολικό απαιτούμενο δυναμικό είναι,

$$E' = k \times (\Delta E + 0.01) = 200 \times (0.015 + 0.01) = 5 \text{ V} \quad (39)$$

Δεδομένου ότι το ρεύμα είναι σταθερό, η νέα ισχύς λειτουργίας είναι,

$$P' = E' \times I = 5 \times 5 \times 10^3 = 25 \text{ kW} \quad (40)$$

73. Έστω ένας ασθενής ηλεκτρολύτης AB. Ναδειχθεί ότι η σχέση που συνδέει τη φαινόμενη σταθερά διάστασης  $K'$  με την πραγματική  $K$  είναι  $K' = K \cdot 10^{\sqrt{I}}$ , όπου  $I$  η ιοντική ισχύς του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Θεωρείστε ότι ισχύει ο οριακός τύπος Debye-Hückel και ότι  $A = 0.5 \text{ L}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2}$ ,  $\gamma_{\pm} = \gamma_{A^+} = \gamma_{B^-}$  και  $\gamma_{AB} = 1$ .

**Λύση:**

Η διάσταση του ασθενούς ηλεκτρολύτη είναι,



Η πραγματική σταθερά διάστασης γράφεται,

$$K = \frac{a_{\text{A}^+} a_{\text{B}^-}}{a_{\text{AB}}}$$

ενώ η φαινόμενη,

$$K' = \frac{c_{\text{A}^+} c_{\text{B}^-}}{c_{\text{AB}}}$$

Η ενεργότητα σωματιδίων τύπου  $k$  δίνεται από τη σχέση  $a_k = \gamma_k c_k$ , συνεπώς,

$$K = \frac{\gamma_{\text{A}^+} \gamma_{\text{B}^-}}{\gamma_{\text{AB}}} \frac{c_{\text{A}^+} c_{\text{B}^-}}{c_{\text{AB}}} = \frac{\gamma_{\text{A}^+} \gamma_{\text{B}^-}}{\gamma_{\text{AB}}} K'$$

Από τον οριακό τύπο Debye-Hückel για μονοσθενή ιόντα,  $\log \gamma_k = -A\sqrt{I}$ , προκύπτει,

$$\gamma_k = 10^{-A\sqrt{I}} = 10^{-0.5\sqrt{I}}$$

Οπότε, μετά από αντικατάσταση,

$$K' = K \cdot 10^{\sqrt{I}}$$

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

**Λύση:**

Από την εξίσωση Nernst για την 1η αντίδραση έχουμε,

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

Οπότε,

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

Συνεπώς,

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

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

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

75. Η ιοντική αγωγιμότητα των ιόντων ασβεστίου είναι  $\lambda(1/2\text{Ca}^{2+}) = 59.47 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  και των υδροξυλίωντων  $\lambda(\text{OH}^-) = 198 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ . Να βρεθεί η ισοδύναμη αγωγιμότητα σε άπειρη αραιώση  $\Lambda_{\infty}^*(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ , η γραμμομοριακή αγωγιμότητα σε άπειρη αραιώση  $\Lambda_{\infty}(\text{Ca}(\text{OH})_2)$  και ο βαθμός διάστασης του σε συγκέντρωση  $0.01 \text{ M}$  αν σε αυτή τη συγκέντρωση  $\Lambda(1/2\text{Ca}(\text{OH})_2) = 226 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Λύση:**

Από το νόμο του Kohlraush έχουμε,

$$\begin{aligned} \Lambda_{\infty}^*(\text{Ca}(\text{OH})_2) &= \Lambda_{\infty}(1/2\text{Ca}(\text{OH})_2) = \lambda(1/2\text{Ca}^{2+}) + \lambda(\text{OH}^-) \\ &= 59.47 + 198 = 257.46 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Επίσης, από τη σχέση που συνδέει ισοδύναμη με γραμμομοριακή αγωγιμότητα,

$$\Lambda_{\infty}(1/2\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{1}{2}\Lambda_{\infty}(\text{Ca}(\text{OH})_2)$$

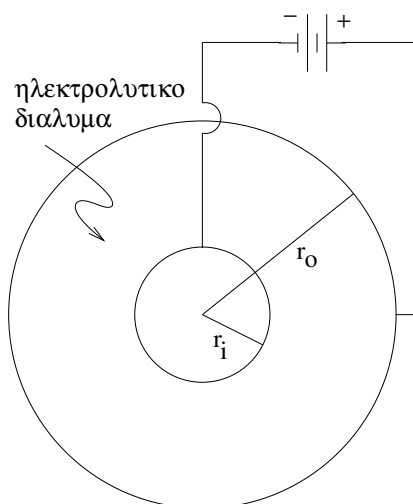
συνεπώς,  $\Lambda_{\infty}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 514.94 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Ο βαθμός διάστασης προκύπτει από την σχέση μεταξύ ισοδύναμης αγωγιμότητας σε άπειρη αραιώση και ισοδύναμης αγωγιμότητας σε συγκέντρωση  $0.01 \text{ M}$ ,

$$\Lambda^*(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \alpha \Lambda_{\infty}^*(\text{Ca}(\text{OH})_2)$$

από την οποία προκύπτει  $\alpha = 0.87$ .

76. Ένα ηλεκτρολυτικό κελί αποτελείται από δύο ομόκεντρα σφαιρικά ηλεκτρόδια που διαρρέονται από σταθερό ρεύμα  $I$ . Η ακτίνα του εσωτερικού ηλεκτροδίου είναι  $r_i$  και του εξωτερικού  $r_o$ . Να βρεθεί η σχέση που συνδέει την αντίσταση  $R_s$  του ηλεκτρολυτικού διαλύματος με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του κελιού και την ειδική αγωγιμότητα  $\sigma$ . Θεωρείστε ότι ισχύει ο νόμος του Ohm. Υπολογίστε την αντίσταση  $R_s$  για  $\sigma = 0.00796 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $r_o = 1 \text{ cm}$  και  $r_i = 0.1 \text{ cm}$ . (Εμβαδόν επιφάνειας σφαίρας  $A = 4\pi r^2$ ).



**Λύση:**

Από το νόμο του Ohm και λόγω σφαιρικής συμμετρίας έχουμε,

$$i = -\sigma \frac{d\phi}{dr}$$

Αλλά,  $i = I/A$ , επομένως,

$$I = -4\pi r^2 \sigma \frac{d\phi}{dr}$$

Η εξίσωση αυτή μπορεί να ολοκληρωθεί,

$$\int_{r_i}^{r_o} d\phi = -\frac{I}{4\pi\sigma} \int_{r_i}^{r_o} \frac{dr}{r^2}$$

οπότε, προκύπτει,

$$V = \phi(r_o) - \phi(r_i) = \frac{I}{4\pi\sigma} \left( \frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_o} \right)$$

Από τη σχέση αυτή διακρίνουμε ότι η αντίσταση του διαλύματος είναι,

$$R_s = \frac{1}{4\pi\sigma} \left( \frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_o} \right)$$

Για τα δεδομένα που μας δίνονται, η αντίσταση είναι  $R_s = 90 \, \Omega$ .

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

**Λύση:**

Το δυναμικό το αριστερού ημιστοιχείου δίνεται από την εξίσωση Nernst,

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

Το δυναμικό το δεξιού ημιστοιχείου δίνεται από την εξίσωση Nernst,

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

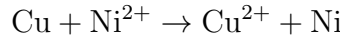
Το δυναμικό του συστήματος, έτσι όπως δίδεται, είναι,

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

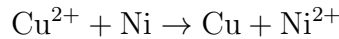
Συνεπώς, η ενέργεια Gibbs είναι,

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

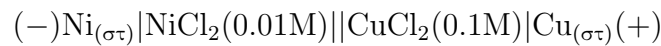
Παρατηρούμε ότι  $\Delta G > 0$ , συνεπώς η αντίδραση,



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



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



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

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

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

και η ενέργεια *Gibbs* σε πρότυπες συνθήκες,

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

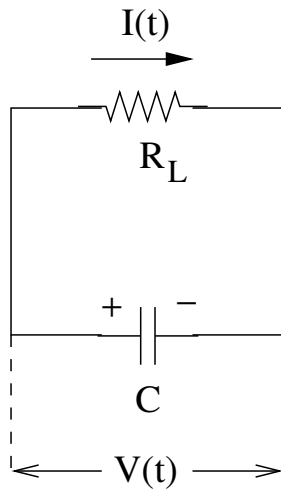
Οπότε, από τη σχέση,  $\Delta G^0 = -RT \ln K$ , προκύπτει  $K = 4.18 \cdot 10^{19}$ .

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

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

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

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



**Λύση:**

Το ρεύμα εκφόρτισης του ηλεκτροχημικού πυκνωτή είναι,

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

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

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

Συνδυάζοντας τις δύο σχέσεις έχουμε,

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

η οποία μπορεί να ολοκληρωθεί εύκολα, οπότε,

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

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

Πολλαπλασιάζοντας με την αντίσταση προκύπτει για το δυναμικό,

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

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

Η ισχύς που αποδίδει ο πυκνωτής είναι,

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

Η χωρητικότητα του πυκνωτή είναι,

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

δεδομένου ότι τα ιόντα έχουν αριθμό φορτίου μονάδα.

Αντικαθιστώντας, προκύπτει,

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