



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών

Χημική Κινητική - Ηλεκτροχημεία

Εργαστηριακός Οδηγός

Επιμέλεια: Αντώνης Καραντώνης

2019

Περιεχόμενα

1	Περιγραφή Εργαστηρίου	1
1	Κανονισμός εργαστηρίου	3
2	Κανόνες Υγιεινής και Ασφάλειας	5
3	Κανόνες Συγγραφής Εργασίας	7
3.1	Η δομή της εργασίας	7
3.2	Η μορφή της εργασίας	8
2	Εργαστηριακός Οδηγός Ηλεκτροχημείας	15
1	Κυκλική βολταμμετρία	17
1.1	Σκοπός της άσκησης	17
1.2	Θεωρητικό μέρος	18
1.2.1	Αντιστρεπτές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις	18
1.2.2	Περιγραφή του συστήματος	20
1.2.3	Διατύπωση του προβλήματος διάχυσης για σταθερό E .	20
1.2.4	Διατύπωση του προβλήματος διάχυσης για χρονικά μεταβαλλόμενο E	23
1.3	Πειραματικό μέρος	25
1.3.1	Πειραματική διάταξη	25
1.3.2	Πειραματική διαδικασία	26
1.3.3	Ερωτήσεις - Υπολογισμοί	27
2	Κίνηση των ιόντων υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου - Αγωγιμομετρία	31
2.1	Σκοπός της άσκησης	31
2.2	Θεωρητικό μέρος	31

2.2.1	Ηλεκτρομεταφορά	31
2.2.2	Προσδιορισμός της οριακής ταχύτητας των ιόντων	36
2.2.3	Αγωγιμότητα, γραμμομοριακή και ισοδύναμη αγωγιμότητα	36
2.2.4	Επίδραση της συγκέντρωσης στην ισοδύναμη αγωγιμότητα	39
2.3	Πειραματικό μέρος	40
2.3.1	Προσδιορισμός της οριακής ταχύτητας	40
2.3.2	Προσδιορισμός της ισοδύναμης αγωγιμότητας	42
3	Αναδιαλυτική βολταμμετρία	47
3.1	Σκοπός της άσκησης	47
3.2	Θεωρητικό μέρος	47
3.2.1	Ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία	48
3.3	Πειραματικό μέρος	53
3.3.1	Αναδιαλυτική βολταμμετρία - Περιγραφή της διάταξης . .	53
3.3.2	Αναδιαλυτική βολταμμετρία - Ορισμός παραμέτρων . . .	57
3.3.3	Αναδιαλυτική βολταμμετρία - Διεξαγωγή των μετρήσεων	59
4	Αναδιαλυτική ποτενσιομετρία	63
4.1	Σκοπός της άσκησης	63
4.2	Θεωρητικό μέρος	63
4.2.1	Αναδιαλυτική ποτενσιομετρία	64
4.3	Πειραματικό μέρος	66
4.3.1	Αναδιαλυτική ποτενσιομετρία - Περιγραφή της διάταξης .	66
4.3.2	Αναδιαλυτική ποτενσιομετρία - Διεξαγωγή των μετρήσεων	67
5	Αριθμοί μεταφοράς	71
5.1	Σκοπός	71
5.2	Θεωρητικό μέρος	71
5.2.1	Αριθμοί μεταφοράς	71
5.2.2	Αριθμοί μεταφοράς κατά την ηλεκτρόλυση του νερού . .	74
5.2.3	Η μέθοδος Hittorf	76
5.3	Πειραματικό μέρος	81
6	Ηλεκτροδιακά δυναμικά - Τάση διάσπασης	83
6.1	Σκοπός	83
6.2	Ηλεκτροδιακά δυναμικά	83
6.3	Τάση διάσπασης	88
6.4	Πειραματικό μέρος	97
6.4.1	Προσδιορισμός ηλεκτροδιακών δυναμικών	97
6.4.2	Προσδιορισμός τάσης διάσπασης	98

7	Ηλεκτροχημική σύνθεση υποξειδίου του χαλκού	105
7.1	Σκοπός	105
7.2	Η κατάσταση του χαλκού με αριθμό οξείδωσης (I)	105
7.3	Πειραματικό μέρος	107
7.4	Υπολογισμοί	109
8	Ηλεκτρολυτική παραγωγή χλωρίου	111
8.1	Ηλεκτρόλυση διαλύματος ιόντων χλωρίου και προϊόντα	111
8.1.1	Παραγωγή χλωρίου	111
8.1.2	Παραγωγή υποχλωριώδους νατρίου	115
8.1.3	Παραγωγή υποχλωριώδους οξέος	116
8.2	Μοντελοποίηση αντιδραστήρα χλωρίωσης	117
8.3	Ποσοτικός προσδιορισμός ενεργού χλωρίου	119
8.4	Πειραματική διαδικασία	120
3	Εργαστηριακός Οδηγός Χημικής Κινητικής	123
1	Φωτόλυση του οξαλικού οξέος - Χημικό Ακτινόμετρο	125
1.1	Σκοπός και αρχή της μεθόδου	125
1.2	Θεωρητικό μέρος	125
1.2.1	Βασικές έννοιες και ορισμοί	125
1.2.2	Κβαντική απόδοση	126
1.2.3	Νόμοι της φωτοχημείας	127
1.3	Πειραματικό μέρος	128
1.3.1	Στοιχεία θεωρίας	128
1.3.2	Διάταξη - Αντιδραστήρια	130
1.3.3	Προφυλάξεις	130
1.3.4	Διεξαγωγή των μετρήσεων	130
1.3.5	Διάρκεια	131
1.3.6	Υπολογισμοί	131
1.3.7	Θεωρητική και πρακτική σημασία	132
1.3.8	Αξιολόγηση της μεθόδου	132
2	Προσβολή AgBr από KJ στο Μικροσκόπιο	135
2.1	Σκοπός	135
2.2	Θεωρητικό μέρος	135
2.2.1	Οπτικό ή Σύνθετο Μικροσκόπιο. Γενικές αρχές	135
2.2.2	Χημική Κινητική. Γενικές αρχές	141
2.3	Πειραματικό μέρος	151
2.3.1	Διάταξη	151

2.3.2	Παρασκευή των δοκιμίων AgBr	151
2.3.3	Διεξαγωγή των μετρήσεων	152
2.3.4	Υπολογισμοί	153
2.3.5	Παρατηρήσεις-Σχολιασμός των Αποτελεσμάτων	153
3	Μέτρηση ειδικής επιφάνειας	157
3.1	Σκοπός	157
3.2	Θεωρητικό μέρος	157
3.2.1	Ρόφηση	157
3.2.2	Ισόθερμες φυσικής ρόφησης	159
3.2.3	Πορώδη Υλικά	162
3.2.4	Ειδική επιφάνεια	163
3.2.5	Μέτρηση ειδικής επιφάνειας - μέθοδος BET	163
3.3	Πειραματικό μέρος	167
3.3.1	Προετοιμασία του δείγματος	167
3.3.2	Μέτρηση του δείγματος	167
3.3.3	Υπολογισμός του προσροφούμενου όγκου αερίου από το δείγμα	168
3.3.4	Χαρακτηριστικά προσροφούμενων αερίων	168
3.3.5	Χαρακτηριστικά των ψυκτικών μέσων	169
3.3.6	Συσκευή μέτρησης	169
4	Ομογενής κατάλυση: Ιμβερτοποίηση καλαμοσακχάρου	173
4.1	Σκοπός	173
4.2	Βασικές αρχές κινητικής μίας αντίδρασης	173
4.2.1	Ταχύτητα αντίδρασης	173
4.2.2	Νόμος ταχύτητας αντίδρασης	176
4.2.3	Θεωρίες Χημικής Κινητικής	177
4.2.4	Εξάρτηση της ταχύτητας αντίδρασης από τη θερμοκρασία	179
4.2.5	Ολοκληρωμένες σχέσεις	180
4.3	Φυσικό και πολωμένο φως	181
4.3.1	Φυσικό φως και γραμμικά πολωμένο φως	181
4.3.2	Διπλή διάθλαση	184
4.3.3	Πρίσμα Nicol	185
4.3.4	Στροφή του επιπέδου ταλάντωσης του πολωμένου φωτός	188
4.3.5	Πολωσίμετρο	188
4.4	Ιμβερτοποίηση του καλαμοσακχάρου	191
4.5	Πειραματικό μέρος	194

5	Προσρόφηση και ετερογενής κατάλυση	199
5.1	Σκοπός	199
5.2	Κατάλυση	199
5.2.1	Ορισμός	199
5.2.2	Είδη καταλυτών	201
5.2.3	Ερμηνεία της δράσης του καταλύτη	202
5.2.4	Ερμηνεία του φαινομένου της κατάλυσης	202
5.2.5	Σημασία της κατάλυσης	205
5.3	Προσρόφηση και ετερογενής κατάλυση	206
5.4	Μεθοδολογία προσέγγισης του μηχανισμού επιφανειακής αντίδρασης	208
5.5	Χρωματογραφία, αεριοχρωματογραφία - Είδη χρωματογραφικών τεχνικών	210
5.6	Πειραματικό μέρος	212
5.6.1	Περιγραφή της Μεθόδου – Πειραματική Διάταξη	212
5.6.2	Πειραματική Διαδικασία	215
5.6.3	Συνοπτικό Μαθηματικό Μοντέλο – Υπολογισμοί	219
5.6.4	Προσδιορισμός φυσικοχημικών παραμέτρων επιφανειακών αντιδράσεων	221
6	Κινητική μελέτη της ενζυμικής υδρόλυσης της ουρίας	229
6.1	Σκοπός	229
6.2	Θεωρητικό μέρος	229
6.2.1	Υδρόλυση της ουρίας	230
6.2.2	Μηχανισμός της καταλυτικής υδρόλυσης της ουρίας . . .	230
6.2.3	Οριακές περιπτώσεις του ρυθμού της ενζυμικής αντίδρασης	232
6.2.4	Προσδιορισμός των κινητικών σταθερών	233
6.3	Πειραματικό μέρος	234
6.3.1	Αντιδραστήρια και διατάξεις	234
6.3.2	Πειραματική διαδικασία	235
6.3.3	Ανάλυση των αποτελεσμάτων	235

Μέρος 1

Περιγραφή Εργαστηρίου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Κανονισμός εργαστηρίου

Τα εργαστήρια του μαθήματος 'Χημική Κινητική - Ηλεκτροχημεία' γίνονται στη Β' Φάση του Κτηρίου της Σχολής Χημικών Μηχανικών, στους χώρους B1.003 και B1.004. Οι εργαστηριακές ασκήσεις είναι ομαδικές, σε ομάδες των 3-4 φοιτητών οι οποίες ασκούνται παράλληλα σε δύο όμοιες διατάξεις ανά άσκηση. Το σύνολο των πειραμάτων στα οποία ασκούνται οι φοιτητές είναι δέκα (10), πέντε (5) για το αντικείμενο της Χημικής Κινητικής και πέντε (5) για το αντικείμενο της Ηλεκτροχημείας. Το σύνολο των εργαστηριακών ομάδων είναι είκοσι (20), και δέκα (10) από αυτές ασκούνται μία εργαστηριακή ημέρα και οι υπόλοιπες δέκα (10) σε δεύτερη εργαστηριακή ημέρα. Η διάρκεια κάθε άσκησης είναι δύο (2) ώρες.

Η διεκπεραίωση των ασκήσεων διέπεται από τις παρακάτω αρχές:

- Όλες οι ασκήσεις είναι υποχρεωτικές. Σε περίπτωση που ο φοιτητής δεν έχει ολοκληρώσει κάποια ή κάποιες εργαστηριακές ασκήσεις, είναι υποχρεωμένος να παρακολουθήσει τις ασκήσεις αυτές, να υποβάλει εργαστηριακή αναφορά και να εξετασθεί σε επόμενο ακαδημαϊκό έτος.
- Κάθε εργαστηριακή ομάδα έχει υποχρέωση να υποβάλει ομαδική αναφορά εντός μίας εβδομάδας από την ολοκλήρωση της άσκησης, σύμφωνα με τις οδηγίες του υπεύθυνου της άσκησης.
- Ο βαθμός κάθε εργαστηριακής άσκησης προκύπτει από την εργαστηριακή ικανότητα του φοιτητή, την αρτιότητα της εργαστηριακής αναφοράς και την εξέταση (προφορική ή γραπτή) στην άσκηση.
- Το εργαστήριο του μαθήματος θεωρείται ότι έχει ολοκληρωθεί επιτυχώς όταν ο φοιτητής έχει συμμετάσχει σε όλες τις ασκήσεις και έχει μέσο όρο βαθμολογίας ανώτερο ή ίσο του πέντε (5).

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

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

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

- Ο εργαστηριακός βαθμός συνυπολογίζεται στην τελική βαθμολογία εφόσον ο φοιτητής προβιβάσιμο τελικό βαθμό εντός ενός (1) ακαδημαϊκού έτους. Σε αντίθετη περίπτωση, το εργαστήριο θεωρείται ότι έχει ολοκληρωθεί αλλά ο εργαστηριακός βαθμός δεν λαμβάνεται υπόψη στην τελική βαθμολογία.

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Κανόνες Υγιεινής και Ασφάλειας

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

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



- Γυάλινα σκεύη και ηλεκτρικές συσκευές χειρίζονται με ιδιαίτερη προσοχή προς αποφυγή τραυματισμών και ηλεκτροπληξίας.
- Η απόρριψη διαλυτών, υγρών διαλυμάτων και στερεών απορριμμάτων γίνεται στα σημεία που υποδεικνύονται από τον υπεύθυνο της άσκησης.

- Σε περίπτωση που διαπιστωθεί ηλεκτρολογικό πρόβλημα, η παροχή ηλεκτρικού ρεύματος στον εργαστηριακό πάγκο διακόπτεται με το πάτημα του κόκκινου μπουτόν.



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



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



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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Κανόνες Συγγραφής Εργασίας

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

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

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

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

3.1 Η δομή της εργασίας

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

- **Τίτλος:** Ο τίτλος της άσκησης.
- **Ονόματα:** Τα ονόματα των συμμετεχόντων στην άσκηση.
- **Περίληψη:** Η περίληψη αποτελεί μία συμπυκνωμένη παρουσίαση της εργασίας (λιγότερο από 100 λέξεις). Θα πρέπει να περιγράφει συνοπτικά το πείραμα καθώς και τα κυριότερα συμπεράσματα που προκύπτουν.
- **Εισαγωγή:** Η εισαγωγή θα πρέπει να περιλαμβάνει μία σύντομη περιγραφή του θεωρητικού υποβάθρου και τον στόχο του πειράματος. Η εισαγωγή δεν πρέπει να περιλαμβάνει συμπεράσματα.
- **Πειραματικό μέρος:** Στην ενότητα αυτή περιγράφεται ο εξοπλισμός, τα αντιδραστήρια, η πειραματική διαδικασία καθώς και οι παράμετροι του πειράματος που παραμένουν σταθερές κατά τη διάρκεια των μετρήσεων (π.χ. θερμοκρασία). Σε περίπτωση που η πειραματική διάταξη δεν είναι τετριμμένη τότε παρουσιάζεται σχηματικά με αναλυτικό τρόπο, δηλαδή περιγράφοντας όλα τα μέρη της διάταξης και τις βασικές αρχές λειτουργίας.
- **Αποτελέσματα και συζήτηση:** Παρουσιάζονται οι μετρήσεις υπό μορφή πινάκων ή/και διαγραμμάτων. Παρουσιάζεται επίσης ο τρόπος ανάλυσης των αποτελεσμάτων δίνοντας τους ανάλογους μαθηματικούς τύπους. Γίνεται συζήτηση των αποτελεσμάτων και ερμηνεία τυχών αποκλίσεων από τις αναμενόμενες τιμές.
- **Συμπεράσματα:** Παρουσιάζεται μία περίληψη των ευρημάτων, τυχόν αποκλίσεις από την αναμενόμενη συμπεριφορά και των συμπερασμάτων που προκύπτουν για το φαινόμενο που μελετήθηκε.
- **Αναφορές:** Σε περίπτωση που έχει γίνει χρήση άλλων πηγών στην παρουσίαση της θεωρίας, της ανάλυσης των αποτελεσμάτων ή των συμπερασμάτων, δίνεται κατάλογος της βιβλιογραφίας που χρησιμοποιήθηκε.

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

3.2 Η μορφή της εργασίας

Η ακρίβεια των μετρήσεων και η δομή της εργασίας αποτελούν σημαντικά στοιχεία της πειραματικής άσκησης. Ένα σχεδόν εξίσου σημαντικό στοιχείο είναι η μορφή της εργασίας, η οποία θα πρέπει να είναι τέτοια που να διευκολύνει

και να ευχαριστεί τον αναγνώστη χωρίς να εισάγει περιττά καλλωπιστικά ή διακοσμητικά στοιχεία.

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

1. **Εξισώσεις και σύμβολα:** Αναφορικά με τις εξισώσεις και τα σύμβολα ακολουθούμε τους παρακάτω κανόνες.

- Οι εξισώσεις δεν γράφονται στον κύριο όγκο του κειμένου αλλά κεντραρισμένες και αριθμημένες σε ξεχωριστή παράγραφο. Επίσης, την πρώτη φορά που αναφέρεται μία εξίσωση, ορίζονται τα μεγέθη.

Παράδειγμα:

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

$$I = \frac{V}{R} \quad (3.1)$$

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

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

Παράδειγμα:

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

$$F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad (3.2)$$

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

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

- Διανυσματικά μεγέθη συνήθως συμβολίζονται με έντονους χαρακτήρες.

Παράδειγμα:

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

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{x} \quad (3.3)$$

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

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

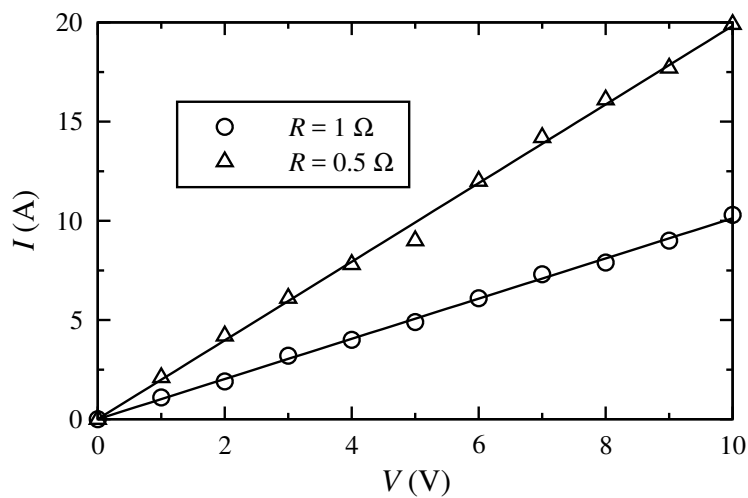
- Όταν αναφέρεται μία εξίσωση μέσα στον κύριο όγκο του κειμένου, χρησιμοποιείται ο αριθμός της (συνήθως εντός παρένθεσης), όπως φαίνεται στο παράδειγμα.

Παράδειγμα:

Σύμφωνα με την Εξ. (3.1), το ρεύμα που ρέει διαμέσου ενός αγωγού είναι ανάλογο της διαφοράς δυναμικού στα άκρα του και αντιστρόφως ανάλογο της αντίστασης του.

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

- Το μέγεθος του σχήματος θα πρέπει να είναι τέτοιο ώστε όλες οι πληροφορίες που παρουσιάζονται να είναι ευδιάκριτες, αλλά να μην υπερβαίνει το 80% του πλάτους της σελίδας.
- Κάθε σχήμα θα πρέπει να συνοδεύεται από λεζάντα (στο κάτω μέρος του) η οποία πρέπει να περιέχει (α) τον αριθμό του σχήματος και (β) όλες τις πληροφορίες που απαιτούνται ώστε να είναι δυνατή η κατανόηση του σχήματος χωρίς να ανατρέξει ο αναγνώστης στον κύριο όγκο της εργασίας.



Σχήμα 3.1: Μεταβολή του ρεύματος I ως προς τη διαφορά δυναμικού V στα άκρα αντίστασης $R = 1 \Omega$ (κύκλοι) και $R = 0.5 \Omega$ (τρίγωνα)

- Οι ανεξάρτητες μεταβλητές απεικονίζονται στο x άξονα και οι εξαρτημένες στον y (εκτός από τις περιπτώσεις όπου παραδοσιακά ισχύει η αντίστροφη απεικόνιση).
- Οι εξαρτημένες και ανεξάρτητες μεταβλητές φαίνονται στη λεζάντα των αξόνων μαζί με τις μονάδες μέτρησης τους (π.χ. t (s) για τον χρόνο, F (N) για τη δύναμη κ.λ.π.)
- Αν στο διάγραμμα παρουσιάζονται πάνω από μία καμπύλες, τότε για την κάθε καμπύλη χρησιμοποιούμε διαφορετικά σύμβολα (π.χ. κύκλους, τρίγωνα κ.λ.π.) και συνοδεύουμε το διάγραμμα με υπόμνημα
- Μέσα στον κύριο όγκο της εργασίας, το σχήμα αναφέρεται με τον αριθμό του (συνήθως χωρίς παρένθεση).

Παράδειγμα:

Η μεταβολή του ρεύματος I ως προς τη διαφορά δυναμικού V που εφαρμόζεται στα άκρα μίας αντίστασης παρουσιάζεται στο Σχ. 3.1 για $R = 1 \Omega$ (κύκλοι) και $R = 0.5 \Omega$ (τρίγωνα).

3. **Πίνακες:** Οι πίνακες περιέχουν συνήθως αριθμητικά μεγέθη που σχετίζονται με τις μετρήσεις. Στην πρώτη γραμμή και στις αντίστοιχες

στήλες θα πρέπει να σημειώνονται τα μεγέθη με τα σύμβολα και τις μονάδες τους. Ο τίλος του πίνακα (π.χ. Πίνακας 1) και η περιγραφή του σημειώνεται *πάνω* από τον πίνακα.

4. **Αναφορές:** Υπάρχουν πάρα πολύ τρόποι αναφορών. Οι τρόποι αυτοί σχετίζονται (α) με το πως αναφέρεται μία εργασία ή βιβλίο μέσα στον κύριο όγκο της εργασίας και (β) με το πως αναγράφεται η αναφορά στη λίστα των αναφορών. Θα αναφερθούμε στον πιο συνήθη τρόπο αναφορών.

Εντός του κειμένου είμαστε υποχρεωμένοι να αναφέρουμε την εργασία άλλου εφόσον χρησιμοποιούμε ιδέες, έννοιες ή αποτελέσματα του. Η αναφορά εντός του κειμένου σημειώνεται με αύξοντες αριθμούς εντός αγκυλών, π.χ. [1], ή [1,2] ή [1-4] εφόσον οι αναφορές είναι μία ή πολλές. Στη λίστα των αναφορών που εμφανίζεται στο τέλος της εργασίας με τίτλο ‘Αναφορές’, χρησιμοποιούμε τους εξής κανόνες:

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

Εφόσον η αναφορά είναι βιβλίο:

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

Παράδειγμα:

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

Αναφορές

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

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

5. **Ύφος:** Αποφεύγουμε να γράφουμε στο πρώτο ενικό ή πρώτο πληθυντικό πρόσωπο. Π.χ. Αντί να γράψουμε ‘ζυγίσαμε 10 g θειικού νατρίου’ γράφουμε ‘ζυγίστηκαν 10 g θειικού νατρίου’.

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

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

Μέρος 2

Εργαστηριακός Οδηγός Ηλεκτροχημείας

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Κυκλική βολταμμετρία

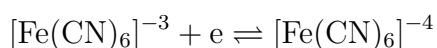
Άσκηση H33

Α. Καραντώνης (Επίκουρος Καθηγητής) και Δ. Γεωργιάδου (Δρ. Χημικός Μηχανικός)

1.1 Σκοπός της άσκησης

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

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



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

1.2 Θεωρητικό μέρος

1.2.1 Αντιστρεπτές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

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



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

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

$$E_{\text{eq}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{O}}^*}{C_{\text{R}}^*} \quad (1.2)$$

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

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

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

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

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

$$i = i^0 \left[\frac{C_R}{C_R^*} e^{\frac{(1-a)nF}{RT}(E-E_{eq})} - \frac{C_O}{C_O^*} e^{-\frac{anF}{RT}(E-E_{eq})} \right] \quad (1.3)$$

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

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

$$\frac{i}{i^0} = \frac{C_R}{C_R^*} e^{\frac{(1-a)nF}{RT}(E-E_{eq})} - \frac{C_O}{C_O^*} e^{-\frac{anF}{RT}(E-E_{eq})} \quad (1.4)$$

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

$$\frac{C_O}{C_R} = \frac{C_O^*}{C_R^*} e^{\frac{nF}{RT}(E-E_{eq})} \quad (1.5)$$

Αλλά ο λόγος των συγκεντρώσεων C_O^* και C_R^* δίνεται από την εξίσωση Nernst. Συνεπώς, η Εξ. (1.5) γράφεται,

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O}{C_R} \quad (1.6)$$

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

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

1.2.2 Περιγραφή του συστήματος

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, στην περίπτωση ενός Νερνστιανού ηλεκτροχημικού συστήματος, η ταχύτητα της οξειδοαναγωγικής δράσης είναι πολύ μεγάλη και η σχέση μεταξύ του δυναμικού του ηλεκτροδίου και των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και προϊόντων δίνεται από μία σχέση, Εξ. (1.6), ανάλογη της εξίσωσης Nernst στην ισορροπία.

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

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

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

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

1.2.3 Διατύπωση του προβλήματος διάχυσης για σταθερό E

Έστω ένα ηλεκτροχημικό σύστημα όπου στο ηλεκτρόδιο εργασίας λαμβάνει χώρα η οξειδοαναγωγική δράση που περιγράφεται από την Εξ. (1.1), δηλαδή το χημικό είδος Ox προσλαμβάνει n ηλεκτρόνια (ανάγεται) και παράγει το χημικό είδος Red το οποίο χάνει n ηλεκτρόνια (οξειδώνεται) προς Ox .

Ας θεωρήσουμε τις παρακάτω παραδοχές:

1. Η κίνηση των ιόντων ή μορίων στο διάλυμα γίνεται μόνο κατά τη διεύθυνση x , κάθετα προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας.
2. Αρχικά (σε χρόνο $t = 0$) μόνο το χημικό είδος Ox υπάρχει στο διάλυμα.

³Εφόσον αγνοήσουμε την μεταφορά σωματιδίων λόγω ηλεκτρομεταφοράς και συναγωγής

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

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

$$i(t) = \frac{i_d(t)}{1 + (D_O/D_R)^{1/2} e^{\frac{nF}{RT}(E-E^0)}} \quad (1.7)$$

όπου,

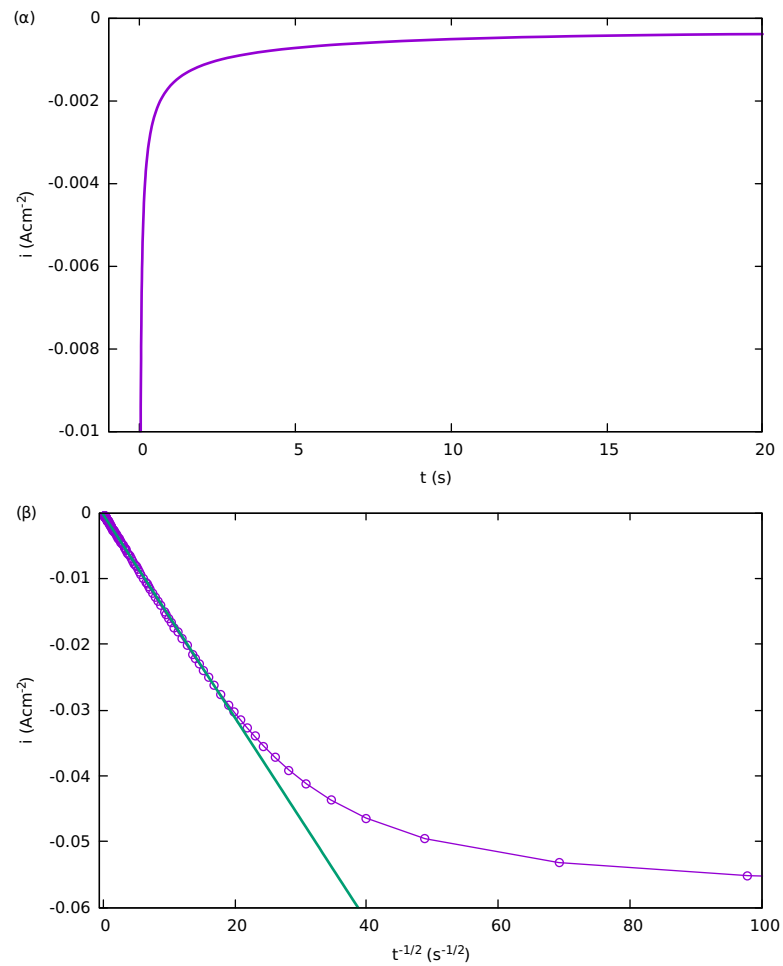
$$i_d(t) = -\frac{nF\sqrt{D_O}C_O^*}{\sqrt{\pi t}} \quad (1.8)$$

Η σχέση αυτή είναι γνωστή και ως *εξίσωση Cottrell*. Παρατηρούμε ότι η πυκνότητα ρεύματος ταυτίζεται με την i_d για πολύ αρνητικές τιμές του δυναμικού E (πολύ αρνητικότερες του πρότυπου δυναμικού της αντίδρασης, E^0). Μία γραφική παράσταση του ρεύματος $i(t)$, για τιμές του E πολύ αρνητικότερες του E^0 , ως προς το χρόνο δίνεται στο Σχ. 1.1(α).

Από την εξίσωση Cottrell, Εξ. (1.8), παρατηρούμε ότι η εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος από τον όρο $1/\sqrt{t}$ είναι μία σχέση γραμμική με κλίση $\frac{nF\sqrt{D_O}C_O^*}{\sqrt{\pi}}$, βλ. Σχ. 1.1(β). Συνεπώς, ο προσδιορισμός της κλίσης αυτής επιτρέπει την εκτίμηση του συντελεστή διάχυσης των σωματιδίων Ox, εφόσον είναι γνωστός ο αριθμός των ηλεκτρονίων n που ανταλλάσσονται κατά την αναγωγή του είδους αυτού και η συγκέντρωσή τους στο διάλυμα.

Στο παράδειγμα που παρουσιάζεται στο Σχ. 1.1(β), η κλίση του γραμμικού μέρους της καμπύλης (πράσινη ευθεία) είναι $\tan \phi = 0.00155$. Με δεδομένο ότι η συγκέντρωση του είδους Ox είναι 0.01 M, δηλαδή $C_O^* = 1 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ προκύπτει ότι,

$$\begin{aligned} D_O &= \left(\frac{\sqrt{\pi}}{nFC_O^*} \tan \phi \right)^2 = \left(\frac{\sqrt{\pi}}{1 \times 96500 \times 1 \times 10^{-5}} \times 0.00155 \right)^2 \\ &= 0.811 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$



Σχήμα 1.1: (α) Χρονική εξέλιξη της πυκνότητας ρεύματος $i(t)$ για $n = 1$, $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$, $D_{\text{O}} = 0.896 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $C_{\text{O}}^* = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$, $E^0 = 0.36 \text{ V}$ και $E = 0 \text{ V}$. (β) Γραφική παράσταση της πυκνότητας ρεύματος ως προς $1/\sqrt{t}$.

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

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

1.2.4 Διατύπωση του προβλήματος διάχυσης για χρονικά μεταβαλλόμενο E

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

$$i(t) = -nFC_O^* \sqrt{\frac{\pi D_O n F}{RT}} \sqrt{v} \chi(t) \quad (1.9)$$

όπου $\chi(t)$ μία συνάρτηση που επιδέχεται μόνον αριθμητική λύση. Από την Εξ. (1.9) διαπιστώνουμε ότι η πυκνότητα ρεύματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του Ox στον κύριο όγκο του διαλύματος και της τετραγωνικής ρίζας της ταχύτητας σάρωσης. Η συνάρτηση $\chi(t)$ παρουσιάζει μέγιστο, στο οποίο το ρεύμα παίρνει την μέγιστη τιμή του (για θερμοκρασία 25°),

$$i_p = -2.69 \times 10^5 n^{3/2} \sqrt{D_O v} C_O^* \quad (1.10)$$

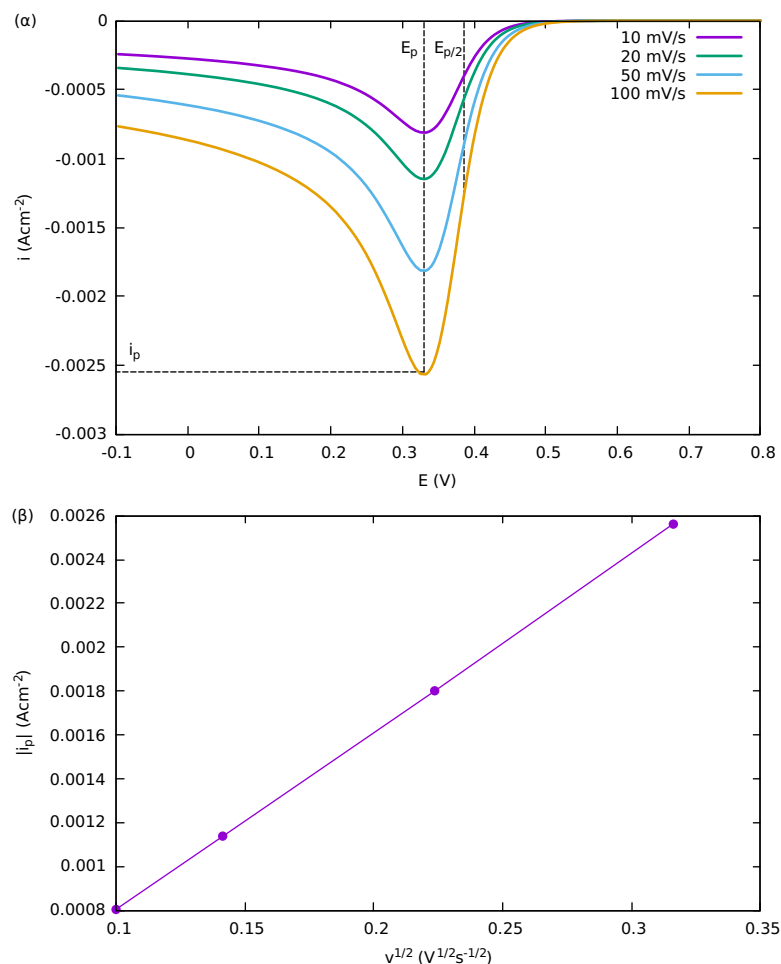
όπου το ρεύμα είναι εκφρασμένο σε A/cm^2 , ο συντελεστής διάχυσης σε cm^2/s , η συγκέντρωση σε mol/cm^3 και η ταχύτητα σάρωσης σε V/s .

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

$$|E_p - E_{p/2}| = 56.5/n \quad (1.11)$$

Μία καμπύλη $i-E$ για ένα αντιστρεπτό σύστημα παρουσιάζεται στο Σχ. 1.2(α). Κατά το πείραμα αυτό το δυναμικό μεταβάλλεται γραμμικά από 800 mV έως -100 mV με διάφορες ταχύτητες σάρωσης (δηλαδή το δυναμικό σαρώνεται καθοδικά, συνεπώς το ρεύμα έχει αρνητική τιμή). Παρατηρείται ότι στην τιμή E_p όλες οι καμπύλες παρουσιάζουν μέγιστο (κατ' απόλυτη τιμή) ίσο με i_p . Το κριτήριο της αντιστρεπτότητας, Εξ. (1.11), μπορεί να εφαρμοσθεί προσδιορίζοντας την τιμή $E_{p/2}$ για την οποία το ρεύμα παίρνει τιμή την μισή της μέγιστης.

Τέλος, από την Εξ. (1.10) διαπιστώνεται ότι η εξάρτηση του i_p από την τετραγωνική ρίζα της ταχύτητας σάρωσης $\sqrt{v}$ είναι σχέση γραμμική με κλίση $2.69 \times 10^5 n^{3/2} C_O^* \sqrt{D_O}$. Η εξάρτηση αυτή παρουσιάζεται διαγραμματικά στο



Σχήμα 1.2: (α) Εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό κατά την καθοδική σάρωση και (β) εξάρτηση του καθοδικού μεγίστου του ρεύματος i_p ως προς την τετραγωνική ρίζα της ταχύτητας σάρωσης v .

Σχ. 1.2(β). Συνεπώς, ο προσδιορισμός της κλίσης της καμπύλης αυτής επιτρέπει την εκτίμηση του D_O , για γνωστές τιμές των n και C_O^* . Για το παράδειγμα που παρουσιάζεται στο σχήμα αυτό, η κλίση είναι 0.00805 και ο συντελεστής διάχυσης είναι ίσος με $0.896 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Στην περίπτωση που το δυναμικό μεταβάλλεται κυκλικά (από μία τιμή E_{init} έως μία τιμή E_{fin} και στην συνέχεια από την τιμή E_{fin} στην τιμή E_{init}) με σταθερή ταχύτητα σάρωσης, τότε προκύπτει το *κυκλικό βολταμμογράφημα* που παρουσιάζεται στο Σχ. 1.3(α). Παρατηρούμε ότι στην περίπτωση ενός νερνο-στιανού συστήματος κατά την καθοδική και ανοδική σάρωση καταγράφονται

συμμετρικές καμπύλες, η κάθε μία από τις οποίες παρουσιάζει μέγιστο (ελάχιστο) σε συγκεκριμένες τιμές δυναμικού, $E_{p,a}$ και $E_{p,c}$. Μπορεί ναδειχθεί ότι για το νερνστιανό σύστημα ισχύει (στους 25°),

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = 58/n \text{ mV} \quad (1.12)$$

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

$$E^0 = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2} \quad (1.13)$$

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

$$\left| \frac{i_{pa}}{i_{pc}} \right| = 1 \quad (1.14)$$

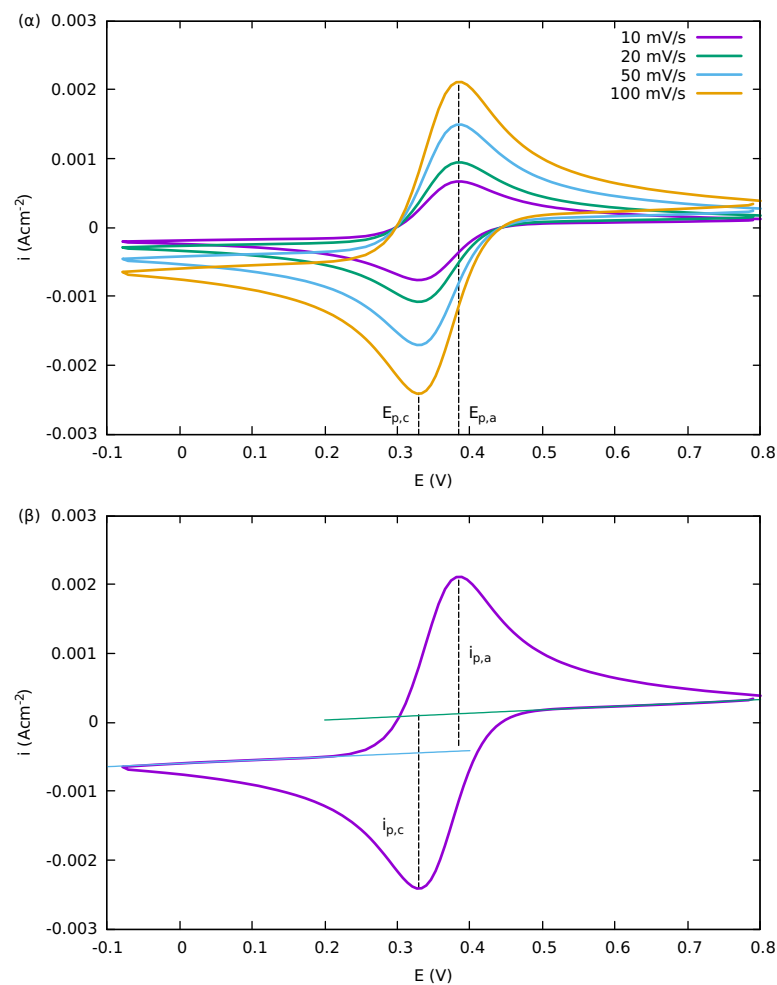
Ο τρόπος εφαρμογής του κριτηρίου αυτού παρουσιάζεται στο Σχ. 1.3(β).

1.3 Πειραματικό μέρος

1.3.1 Πειραματική διάταξη

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

Για να εξασφαλισθεί ηλεκτρική συνέχεια χρησιμοποιείται και ένα τρίτο ηλεκτρόδιο, το αντίθετο ή βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Το αντίθετο ηλεκτρόδιο πρέπει να έχει μεγαλύτερη επιφάνεια από το ηλεκτρόδιο εργασίας. Η οργάνολογία της κυκλικής βολταμετρίας περιλαμβάνει γεννήτρια, ποτενσιοστάτη και παλμογράφο. Η γεννήτρια παράγει το δυναμικό και τροφοδοτεί τον ποτενσιοστάτη,



Σχήμα 1.3: (α) Εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό κατά την κυκλική σάρωση και (β) προσδιορισμός των μεγίστων του ρεύματος.

μέσω του οποίου ελέγχεται το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας και καταγράφεται το ρεύμα. Η χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος – τάσης του κυκλικού βολταμογραφήματος παρουσιάζεται σε αντίστοιχο διάγραμμα στην οθόνη του παλμογράφου και τα δεδομένα μεταφέρονται για επεξεργασία σε ηλεκτρονικό υπολογιστή εφοδιασμένο με το κατάλληλο λογισμικό.

1.3.2 Πειραματική διαδικασία

Το σύστημα αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο εργασίας χρυσού (Au) διαμέτρου 1 mm, ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου (Pt) κι ένα ηλεκτρόδιο ανα-

φοράς αργύρου / χλωριούχου αργύρου (Ag/AgCl, KCl, sat).⁴ Το δυναμικό του ηλεκτροδίου αυτού είναι 0.199 V ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Το λουτρό αποτελείται από ανάμιξη υδατικών διαλυμάτων Na_2SO_4 0.1 M, που παίζει το ρόλο του φέροντα ηλεκτρολύτη, και $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0.01 M, που είναι ο αναλυτής. Προκειμένου να παρασκευάσουμε το ηλεκτρολυτικό διάλυμα προσθέτουμε 14.204 g άνυδρου θειικού νατρίου και 3.292 g σιδηρικού ανιούχου καλίου σε ογκομετρική φιάλη των 1000 ml και συμπληρώνουμε με νερό ως τη χαραγή. Η προσθήκη νερού πρέπει να γίνει με προσοχή γιατί το θειικό νάτριο μπορεί να σχηματίσει ένυδρη ένωση η οποία να είναι δύσκολο να διαλυθεί.

1. Αρχικά ακολουθούμε διαδικασία για να καθαρίσουμε την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας. Εμβαπτίζουμε τα ηλεκτρόδια σε διάλυμα 0.1 M υπερχλωρικού οξέος (HClO_4) και σαρώνουμε το δυναμικό στην περιοχή από -0.25 έως 1.5 V για μερικά λεπτά με ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s. Καταγράφουμε το τελικό κυκλικό βολταμογράφημα.
2. Στη συνέχεια ξεπλένουμε τα ηλεκτρόδια με απιονισμένο νερό και τα εμβαπτίζουμε στο διάλυμα του Na_2SO_4 με τα σιδηρικού ανιόντα $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Μέσω του ποτενσιοστάτη εφαρμόζουμε δυναμικό -0.1 V και καταγράφουμε τη μεταβολή του ρεύματος με το χρόνο. Η μεταβολή αυτή θα πρέπει να υπακούει την εξίσωση Cottrell.
3. Σαρώνουμε το δυναμικό από 0.8 έως -0.1 V με ταχύτητα σάρωσης (α) 10 mV/s, (β) 20 mV/s, (γ) 50 mV/s και (δ) 100 mV/s. Για κάθε μέτρηση καταγράφουμε την μεταβολή του ρεύματος ως προς το δυναμικό. Η εξάρτηση $i - E$ θα πρέπει να υπακούει την Εξ. (1.9) και το μέγιστο του ρεύματος να υπακούει την Εξ. (1.10).
4. Σαρώνουμε το δυναμικό κυκλικά από 0.8 έως -0.1 V με διαδοχικές ταχύτητες σάρωσης 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s και 100 mV/s. Καταγράφουμε τα κυκλικά βολταμογραφήματα για κάθε ταχύτητα σάρωσης.

1.3.3 Ερωτήσεις - Υπολογισμοί

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

1. Να καταγραφεί το διάγραμμα $i - E$ του ηλεκτροδίου εργασίας σε διάλυμα υπερχλωρικού οξέος και να συζητηθούν ποιοτικά οι δράσεις που συμβα-

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

ίνουν, δηλαδή οι οξειδώσεις, αναγωγές, προσροφήσεις και εκροφήσεις που παρατηρούνται.

2. Να επαληθευτεί γραφικά η ισχύς της εξίσωσης Cottrell και να υπολογισθεί γραφικά ο συντελεστής διάχυσης των ιόντων $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$.
3. Να γίνει γραφική παράσταση της εξάρτησης του ρεύματος από το δυναμικό για την περίπτωση της σάρωσης από 0.5 έως -0.1 V για τις διάφορες ταχύτητες σάρωσης (στο ίδιο γράφημα) και να συζητηθούν τα διαγράμματα.
4. Να καταστρωθεί ο παρακάτω πίνακας:

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

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

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

9. Από τα κυκλικά βολταμογραφήματα και τις τιμές του πίνακα, να επαληθευτούν τα κριτήρια της αντιστρεπτότητας.
10. Από τα κυκλικά βολταμογραφήματα και τις τιμές του πίνακα να προσδιορισθεί το πρότυπο δυναμικό E^0 ως προς τα ηλεκτρόδια αναφοράς αργύρου/χλωριούχου αργύρου, καλομέλινα και πρότυπου ηλεκτροδίου υδρογόνου.

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

Βιβλιογραφία

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Κίνηση των ιόντων υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου - Αγωγιμομετρία

Άσκηση H35

Α. Καραντώνης (Επίκουρος Καθηγητής), Χ. Καραγιάννη (Καθηγήτρια), Κ. Χαριτίδης (Καθηγητής), Η. Κούμουλος (Δρ. Χημικός Μηχανικός)

2.1 Σκοπός της άσκησης

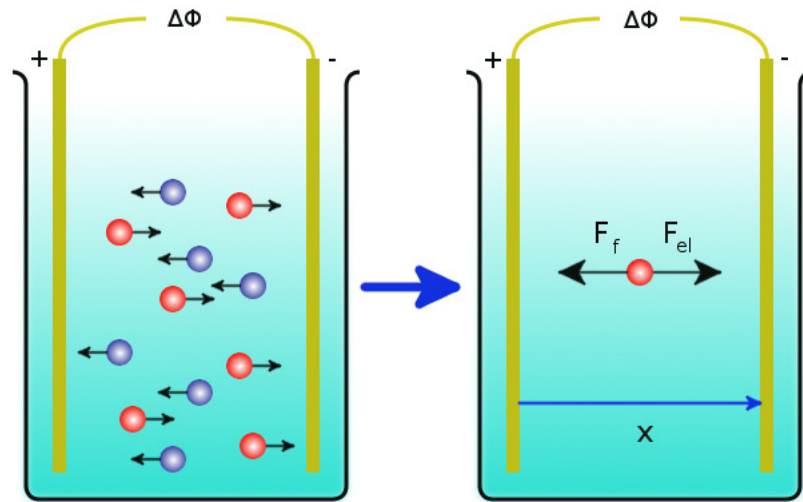
Σκοπός της άσκησης είναι: (α) Ο προσδιορισμός της οριακής ταχύτητας των ιόντων υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, ο υπολογισμός της ευκινησίας και της ακτίνας τους. Ειδικότερα θα μελετηθεί η κίνηση των ιόντων MnO_4^- , (β) ο προσδιορισμός της εξάρτησης της ισοδύναμης αγωγιμότητας από τη συγκέντρωση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

2.2 Θεωρητικό μέρος

2.2.1 Ηλεκτρομεταφορά

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

- Η κίνηση των ιόντων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα οφείλεται αποκλειστικά στην ύπαρξη του ηλεκτρικού πεδίου $\mathcal{E}$.



Σχήμα 2.1: Κίνηση των ιόντων υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου

- Η κίνηση των ιόντων λαμβάνει χώρα σε μία διάσταση, δηλαδή κατά μήκος του άξονα- x που συνδέει νοητά τα δύο ηλεκτρόδια.
- Τα ιόντα είναι φορτισμένες σφαίρες που κινούνται σε ένα συνεχές μέσο (τον ηλεκτρολύτη).
- Τα ιόντα δεν αλληλεπιδρούν.

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

$$\mathcal{E}(x) = -\frac{\partial\phi(x)}{\partial x} \quad (2.1)$$

όπου $\phi(x)$ το ηλεκτρικό δυναμικό στο σημείο x . Εφόσον τα ιόντα θεωρούνται φορτισμένες σφαίρες, τότε η (ηλεκτρική) δύναμη που ασκείται σε ένα ιόν τύπου k με φορτίο $z_k e_0$ θα είναι (βλ. Σχ. 2.1),

$$F_{el} = z_k e_0 \mathcal{E} \quad (2.2)$$

ή αλλιώς,

$$F_{el} = -z_k e_0 \frac{\partial\phi}{\partial x} \quad (2.3)$$

όπου e_0 το στοιχειώδες φορτίο ($1.602 \cdot 10^{-19}$ A s). Να σημειώσουμε στο σημείο αυτό ότι ο αριθμός z_k είναι προσημασμένος (θετικός για κατιόντα και αρνητικός για ανιόντα). Λόγω της κίνησης των ιόντων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, θα

ασκείται μία δύναμη τριβής η οποία θα δίνεται από την παρακάτω σχέση, εφόσον τα ιόντα θεωρούνται ως σφαίρες που κινούνται σε ένα συνεχές μέσο,

$$F_f = -f_k v_k \quad (2.4)$$

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

$$F_{\text{tot}} = -z_k e_0 \frac{\partial \phi}{\partial x} - f_k v_k \quad (2.5)$$

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

$$m_k \frac{dv_k}{dt} = -z_k e_0 \frac{\partial \phi}{\partial x} - f_k v_k \quad (2.6)$$

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

$$v_k(t) = -\frac{z_k e_0}{f_k} \frac{\partial \phi}{\partial x} \left(1 - e^{-\frac{f_k}{m_k} t}\right) \quad (2.7)$$

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

$$v_k = -\frac{z_k e_0}{f_k} \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (2.8)$$

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

$$u_k = \frac{\bar{u}_k}{z_k F} \quad (2.9)$$

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

$$v_k = -z_k F u_k \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (2.10)$$

όπου F η σταθερά του Faraday. Πολλαπλασιάζοντας και τα δύο μέλη της Εξ. (2.10) με τη συγκέντρωση των ιόντων τύπου k , c_k , προκύπτει,

$$j_k = -z_k F u_k c_k \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (2.11)$$

¹ Στο ίδιο αποτέλεσμα θα καταλήξουμε αν θεωρήσουμε ότι η κίνηση των ιόντων βρίσκεται σε στατική κατάσταση θέτοντας $du_k/dt = 0$ στην Εξ. (2.6).

² Αλλιώς απόλυτη ταχύτητα ή ηλεκτροχημική ευκινησία

όπου $j_k = c_k v_k$ η ροή των ιόντων k λόγω της ύπαρξης ηλεκτρικού πεδίου $\mathcal{E} = -\partial\phi/\partial x$. Η ροή αυτή ονομάζεται ροή λόγω ηλεκτρομεταφοράς και το φαινόμενο της κίνησης των ιόντων λόγω της ύπαρξης ηλεκτρικού πεδίου ονομάζεται ηλεκτρομεταφορά. Όπως φαίνεται από την Εξ. (2.11), το πρόσημο της ροής ηλεκτρομεταφοράς, δηλαδή η φορά της κίνησης των ιόντων, εξαρτάται από το φορτίο (το πρόσημο του z_k) και την κλίση της συνάρτησης του δυναμικού ως προς την απόσταση (το πρόσημο του $\partial\phi/\partial x$). Ας μελετήσουμε την περίπτωση που παρουσιάζεται στο Σχ. 2.2. Στο διάλυμα που περιέχει θετικά (κόκκινα) και αρνητικά (πράσινα) ιόντα εμβαπτίζουμε δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια. Στα άκρα των ηλεκτροδίων εφαρμόζουμε διαφορά δυναμικού έτσι ώστε το αριστερό ηλεκτρόδιο να δρα ως κάθοδος (είναι αρνητικά φορτισμένο) και το δεξί ως άνοδος (είναι θετικά φορτισμένο). Ο άξονας x συνδέει νοητά την κάθοδο και την άνοδο.

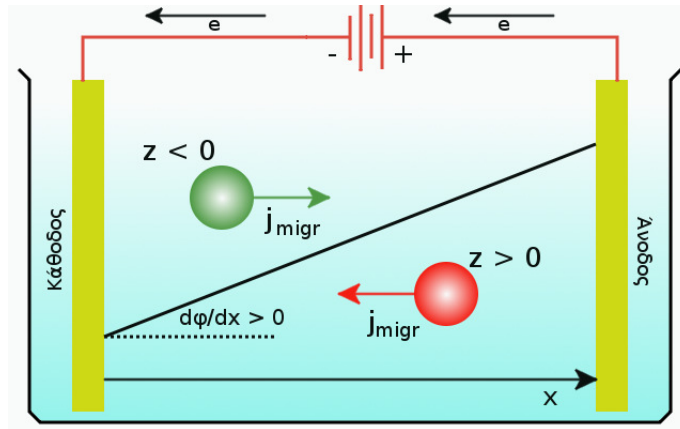
- Η κλίση είναι θετική συνεπώς $\partial\phi/\partial x > 0$. Για τα θετικά ιόντα $z > 0$ συνεπώς $j_{\text{migr}} < 0$. Τα θετικά ιόντα κινούνται λόγω ηλεκτρομεταφοράς από περιοχές υψηλότερου ηλεκτρικού δυναμικού προς περιοχές χαμηλότερου ηλεκτρικού δυναμικού ή αλλιώς τα θετικά ιόντα κινούνται λόγω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

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

$$j_{\text{migr}} = \sum_{k=1}^N j_k = - \sum_{k=1}^N z_k F u_k c_k \frac{\partial\phi}{\partial x} \quad (2.12)$$

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

$$i_k = z_k F j_k \quad (2.13)$$



Σχήμα 2.2: Η φορά της ροής θετικών (κόκκινων) και αρνητικών (πράσινων) ιόντων υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου όπου $\partial\phi/\partial x > 0$.

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

$$i_{\text{migr}} = \sum_{k=1}^N i_k = - \sum_{k=1}^N z_k^2 F^2 u_k c_k \frac{\partial\phi}{\partial x} \quad (2.14)$$

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

Ας μελετήσουμε τώρα τη φορά του ιονικού ρεύματος, Σχ. 2.2. Το ιονικό ρεύμα που αντιστοιχεί σε ιόντα τύπου k γράφεται $i_k = -z_k^2 F^2 u_k c_k \frac{\partial\phi}{\partial x}$. Όπως φαίνεται από τη σχέση αυτή, η φορά του ρεύματος (το πρόσημο του i_k) δεν εξαρτάται από το φορτίο των ιόντων (το πρόσημο του z_k) αλλά μόνο από την κλίση του ηλεκτρικού δυναμικού (το πρόσημο του $\partial\phi/\partial x$). Συνεπώς η φορά του ιονικού ρεύματος λόγω ηλεκτρομεταφοράς είναι πάντα από περιοχές υψηλού ηλεκτρικού δυναμικού προς περιοχές χαμηλού ηλεκτρικού δυναμικού, ή με άλλη διατύπωση, με φορά από την άνοδο στην κάθοδο. Μία άλλη, ισοδύναμη διατύπωση, είναι ότι ο φορά του ιονικού ρεύματος είναι αυτή της ροής των θετικών ιόντων. Αυτό είναι συνεπές με τη σύμβαση ότι ως φορά του ηλεκτρικού ρεύματος ορίζεται η φορά της προσανατολισμένης κίνησης θετικού φορτίου.

Αν ισχύουν αυτά που μόλις περιγράψαμε, πώς είναι δυνατόν να ισχύει η Εξ. (2.14) αφού στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα έχουμε κίνηση τόσο θετικών όσο και αρνητικών ιόντων, και μάλιστα με αντίθετη φορά; Για να κατανοήσουμε ότι όλα τα παραπάνω είναι συμβατά μεταξύ τους, ας φανταστούμε απλά τη κίνηση αρνητικών ιόντων ως κίνηση θετικών οπών προς την αντίθετη κατεύθυνση.

2.2.2 Προσδιορισμός της οριακής ταχύτητας των ιόντων

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

$$\mathcal{E} = \frac{\Delta E}{l} \quad (2.15)$$

συνεπώς η Εξ. (2.10) γράφεται ως εξής,

$$v_k = \bar{u}_k \frac{\Delta E}{l} \quad (2.16)$$

ή, αν λύσουμε ως προς την συμβατική ευκινησία,

$$\bar{u}_k = \frac{\Delta x}{\Delta t} \frac{l}{\Delta E} \quad (2.17)$$

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

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

$$f_k = 6\pi\eta r_k \quad (2.18)$$

όπου η το ιξώδες. Δηλαδή,

$$\bar{u}_k = \frac{z_k e_0}{6\pi\eta r_k} \quad (2.19)$$

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

2.2.3 Αγωγιμότητα, γραμμομοριακή και ισοδύναμη αγωγιμότητα

Η Εξ. (2.14) μπορεί να γραφεί στη μορφή,

$$i_{\text{migr}} = -\kappa \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (2.20)$$

όπου

$$\kappa = \sum_{k=1}^N z_k^2 F^2 u_k c_k \quad (2.21)$$

Παρατηρούμε ότι η Εξ. (2.20) είναι μία έκφραση του νόμου του Ohm συνεπώς ο παράγοντας κ είναι η ειδική αγωγιμότητα του ηλεκτρολυτικού διαλύματος (με μονάδα μέτρησης $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Προφανώς,

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (2.22)$$

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

$$G = \kappa \frac{S}{l} \quad (2.23)$$

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

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (2.24)$$

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

Από τη Εξ. (2.21) παρατηρούμε όμως ότι η ειδική αγωγιμότητα αυξάνεται γραμμικά με τη συγκέντρωση των ιόντων *εφόσον η ευκινησία τους δεν είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης*.

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

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (2.25)$$

$$\Lambda_{eq} = \frac{\kappa}{c_{eq}} \quad (2.26)$$

με μονάδες μέτρησης $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ και $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{geq}^{-1}$ αντίστοιχα. Στην πρώτη περίπτωση, λοιπόν, η συγκέντρωση εκφράζεται σε $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ενώ στη δεύτερη σε $\text{geq}\cdot\text{cm}^{-3}$.³ Αν η συγκέντρωση c του ηλεκτρολύτη εκφράζεται σε $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ τότε για έναν ηλεκτρολύτη τύπου $z : z$ η ισοδύναμη αγωγιμότητα μπορεί να γραφεί,

$$\Lambda_{eq} = \frac{\kappa}{zc} \quad (2.27)$$

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

38 Κίνηση των ιόντων υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου - Αγωγιμομετρία

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



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

$$\kappa = z_1^2 F^2 u_1 c_1 + z_2^2 F^2 u_2 c_2 = z F \alpha c (\bar{u}_1 + \bar{u}_2) \quad (2.29)$$

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

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \alpha z F (\bar{u}_1 + \bar{u}_2) \quad (2.30)$$

Ανάλογα, η ισοδύναμη αγωγιμότητα θα δίνεται από τη σχέση,

$$\Lambda_{eq} = \frac{\kappa}{zc} = \alpha F (\bar{u}_1 + \bar{u}_2) \quad (2.31)$$

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

$$\Lambda_m^\infty = z F (\bar{u}_1 + \bar{u}_2) \quad (2.32)$$

$$\Lambda_{eq}^\infty = F (\bar{u}_1 + \bar{u}_2) \quad (2.33)$$

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

$$\lambda_1^\infty = F \bar{u}_1 \quad (2.34)$$

$$\lambda_2^\infty = F \bar{u}_2 \quad (2.35)$$

ως τις ισοδύναμες ιονικές αγωγιμότητες σε άπειρη αραιώση τότε προφανώς,

$$\Lambda_{eq}^\infty = \lambda_1^\infty + \lambda_2^\infty \quad (2.36)$$

και

$$\Lambda_{eq} = \alpha \Lambda_{eq}^\infty \quad (2.37)$$

Η Εξ. (2.36) ονομάζεται νόμος του Kohlraush.

2.2.4 Επίδραση της συγκέντρωσης στην ισοδύναμη αγωγιμότητα

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

Συστηματικά πειράματα από τον F.W.G. Kohlraush έδειξαν ότι και η ισοδύναμη αγωγιμότητα εξαρτάται από τη συγκέντρωση. Ο ίδιος, λοιπόν, θεώρησε ότι η μεταβολή του Λ_{eq} με τη συγκέντρωση οφείλεται στη μεταβολή του βαθμού διάστασης με τη συγκέντρωση, $\alpha(c)$. Λαμβάνοντας υπόψη τη διάσταση Εξ. (2.28) η σταθερά διάστασης του AB θα είναι,

$$K = \frac{[A^{z_1}][B^{z_2}]}{[AB]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (2.38)$$

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

$$K \approx \alpha^2 c \quad (2.39)$$

Αντικαθιστώντας την Εξ. (4.34), προκύπτει για την εξαρτώμενη από την συγκέντρωση ισοδύναμη αγωγιμότητα,

$$\Lambda_{eq}(c) = \Lambda_{eq}^{\infty} \sqrt{\frac{K}{c}} \quad (2.40)$$

Η Εξ. (2.40) προβλέπει ως ένα βαθμό την εξάρτηση της ισοδύναμης αγωγιμότητας από τη συγκέντρωση για ασθενείς ηλεκτρολύτες ($\alpha \ll 1$) σε μικρή συγκέντρωση.

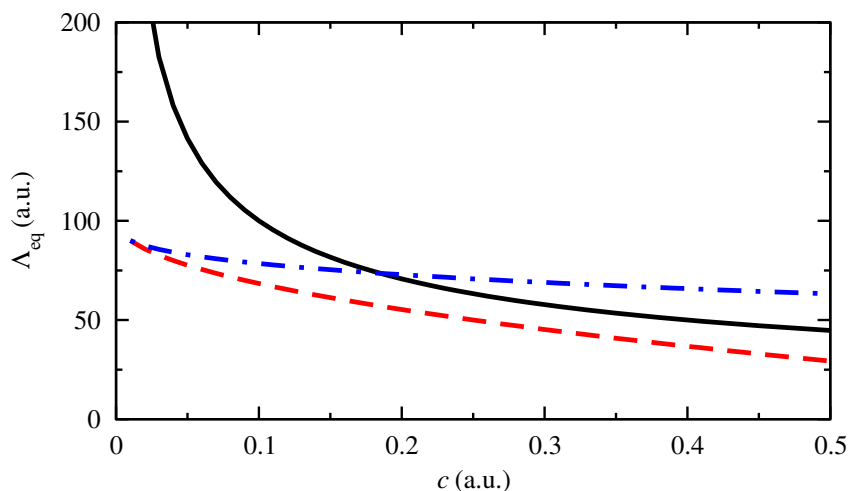
Παρόλα αυτά, στην περίπτωση ισχυρών ηλεκτρολυτών έχει βρεθεί πειραματικά ότι η εξάρτηση της ισοδύναμης αγωγιμότητας από την συγκέντρωση υπακούει την παρακάτω σχέση, εφόσον η συγκέντρωση είναι χαμηλή,

$$\Lambda_{eq}(c) = \Lambda_{eq}^{\infty} - A\sqrt{c} \quad (2.41)$$

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

$$\Lambda_{eq}(c) = \Lambda_{eq}^{\infty} - A\sqrt[3]{c} \quad (2.42)$$

Σχηματική αναπαράσταση της εξάρτησης της ισοδύναμης αγωγιμότητας από την συγκέντρωση, σύμφωνα με τις Εξ. (2.40)-(2.42) παρουσιάζεται στο Σχ. 2.3. Όπως φαίνεται στο σχήμα αυτό, η ισοδύναμη αγωγιμότητα σε άπειρη αρραίωση μπορεί να προσδιορισθεί από την αποτέμουνσα για τις περιπτώσεις ισχυρού ηλεκτρολύτη ενώ δεν είναι δυνατή στην περίπτωση του ασθενούς ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 2.3: Εξάρτηση της ισοδύναμης αγωγιμότητας από την συγκέντρωση. Μαύρη καμπύλη: Εξ. (2.40), κόκκινη καμπύλη: Εξ. (2.41) και μπλε καμπύλη: Εξ. (2.42)

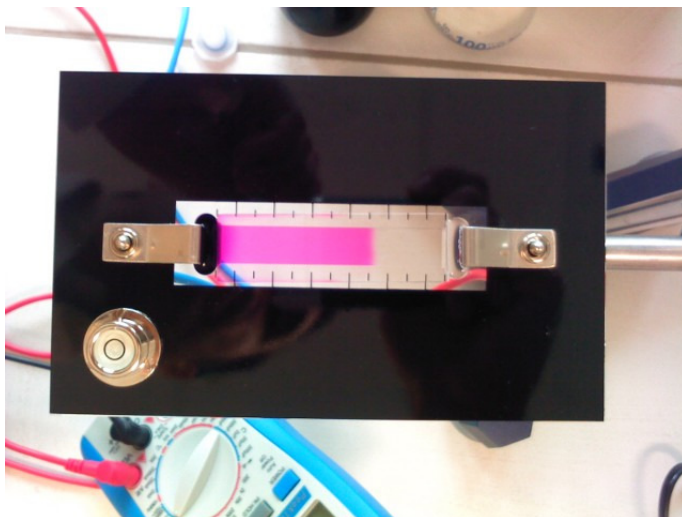
2.3 Πειραματικό μέρος

2.3.1 Προσδιορισμός της οριακής ταχύτητας

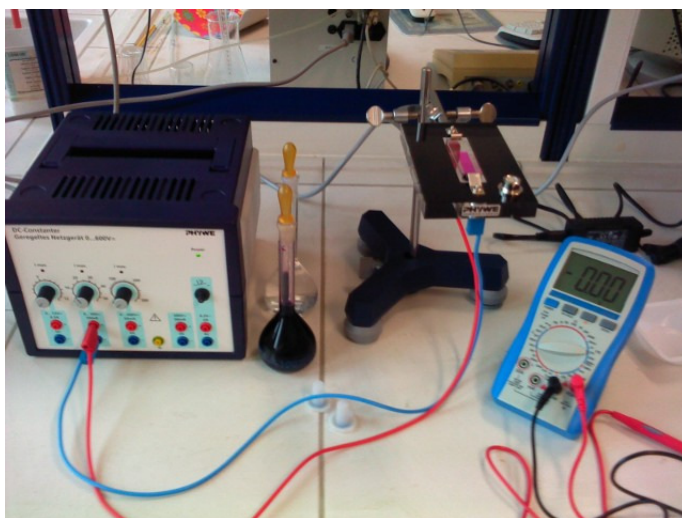
Προκειμένου να υπολογισθεί η ταχύτητα των ιόντων MnO_4^- χρησιμοποιείται ένα ειδικά σχεδιασμένο ηλεκτρολυτικό κελί αποτελούμενο από δύο διαμερίσματα στο κάθε ένα από τα οποία υπάρχει ένα ηλεκτρόδιο νικελίου. Στο ένα διαμέρισμα τοποθετείται διάλυμα KNO_3 (άχρωμο) και στο άλλο διάλυμα KMnO_4 (έγχρωμο) με τρόπο τέτοιο ώστε τα δύο διαμερίσματα να βρίσκονται σε ηλεκτρική επαφή μέσω ενός υμενίου διαλύματος KNO_3 . Η ταχύτητα των ιόντων MnO_4^- προσδιορίζεται καταγράφοντας τη μεταβολή της θέσης ενός εγχρώμου μετώπου στο χρόνο, εφόσον μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων εφαρμοσθεί σταθερή διαφορά δυναμικού ΔE (βλ. Σχ. 2.4)

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

Τα ηλεκτρόδια νικελίου συνδέονται με την πηγή δυναμικού έτσι ώστε το



Σχήμα 2.4: Σχηματισμός έγχρωμου μετώπου λόγω της ηλεκτρομεταφοράς ιόντων MnO_4^-



Σχήμα 2.5: Πειραματική διάταξη για τη μέτρηση της ταχύτητας των ιόντων

ηλεκτρόδιο που είναι εμβαπτισμένο στο άχρωμο διάλυμα να δρα ως άνοδος (θετικός πόλος) και το ηλεκτρόδιο που είναι εμβαπτισμένο στο έγχρωμο διάλυμα να δρα ως κάθοδος (αρνητικό πόλος), Σχ. 2.5. Εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού 20 V και παρατηρείται η κίνηση ενός έγχρωμου μετώπου από την κάθοδο προς την άνοδο. Καταγράφεται ο χρόνος που απαιτείται όταν το μέτωπο καλύπτει απόσταση 5, 10, 15, 20, 25 και 30 mm με τη βοήθεια χρονομέτρου. Στη συνέχεια κατασκευάζεται το διάγραμμα t ως προς x και από την κλήση υπολογίζεται η ταχύτητα v_k . Με γνωστή ταχύτητα υπολογίζεται η συμβατική ευκινήσια και η ακτίνα των ιόντων, θεωρώντας $\eta = 1.009 \text{ N s m}^2$.

2.3.2 Προσδιορισμός της ισοδύναμης αγωγιμότητας

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

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

$$\kappa = a \frac{1}{R} \quad (2.43)$$

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

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

- *Χρήση εναλλασσόμενου δυναμικού*: Η εφαρμογή δυναμικού σχετικά υψηλής συχνότητας έχει ως αποτέλεσμα το εναλλασσόμενο ρεύμα που δημιουργείται να διαρρέει το διάλυμα αλλά να μην πολώνει τα ηλεκτρόδια.

- Χρήση κελιού τεσσάρων ηλεκτροδίων: Στην περίπτωση αυτή συνεχής διαφορά δυναμικού εφαρμόζεται σε δύο ηλεκτρόδια αλλά η πτώση τάσης στο διάλυμα μετράται από δύο επιπλέον ηλεκτρόδια τα οποία δεν διαρρέονται από ρεύμα. Η περιγραφή του κελιού τεσσάρων ηλεκτροδίων παρουσιάζεται στο Παράρτημα.

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

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

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

Για τη μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας κ κάθε διαλύματος γίνονται οι εξής χειρισμοί: Πλένονται προσεκτικά, το κατάλληλο δοχείο μέτρησης και το ηλεκτρόδιο της διάταξης με απιονισμένο νερό και στεγνώνονται. Στη συνέχεια τοποθετείται το εκάστοτε διάλυμα, σε ικανή ποσότητα στο δοχείο μέτρησης και βυθίζεται το ηλεκτρόδιο του οργάνου σε αυτό έως ότου να καλυφθεί η περιοχή μέτρησης του ηλεκτροδίου. Το ρυθμισμένο-βαθμονομημένο ψηφιακό αγωγιμόμετρο τεσσάρων ηλεκτροδίων ανοίγει πατώντας το κουμπί Exit/Power On-Off. Η μέτρηση γίνεται πατώντας το κουμπί READ/enter και στην οθόνη εμφανίζονται η τιμή της αγωγιμότητας, η μονάδα μέτρησης (mS, μS), καθώς και η θερμοκρασία του διαλύματος σε $^{\circ}\text{C}$. Στη συνέχεια με το τέλος της κάθε μέτρησης το όργανο κλείνει πατώντας το κουμπί Exit.

Οι μετρήσεις και υπολογισμοί έχουν ως εξής:

- Εξάρτηση της Λ από τη συγκέντρωση του CH_3COONa
 1. Αναγνωρίζεται και σημειώνεται η σταθερά των ηλεκτροδίων.
 2. Καταχωρούνται οι μετρήσεις σε πίνακα (I) με στήλες C_{eq} , $\sqrt{C_{\text{eq}}}$ ηλεκτρική αγωγιμότητα G , ειδική αγωγιμότητα κ και ισοδύναμη αγωγιμότητα Λ .
 3. Κατασκευάζεται το διάγραμμα $\Lambda = f(\sqrt{C_{\text{eq}}})$
 4. Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η αποτέμνουσα του διαγράμματος $\Lambda = f(\sqrt{C_{\text{eq}}})$,

$$T = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (2.44)$$

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

$$\lambda_{\infty}\text{H}_3\text{O}^+ = 350 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{geq}^{-1} \quad \Lambda_{\infty}\text{HCl} = 426 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{geq}^{-1}$$

$$\lambda_{\infty}\text{Cl}^- = 76 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{geq}^{-1} \quad \Lambda_{\infty}\text{NaCl} = 126 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{geq}^{-1}$$

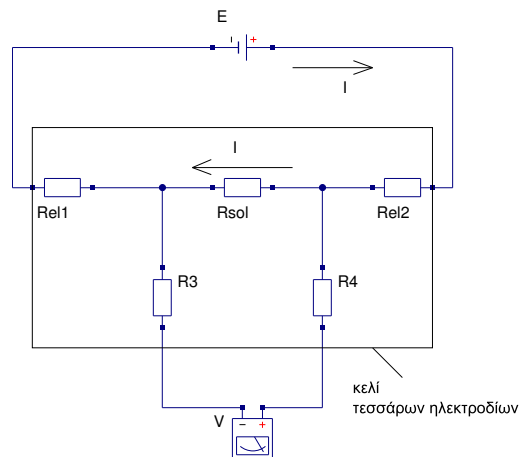
$$\lambda_{\infty}\text{Na}^+ = 50 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{geq}^{-1}$$
 3. Υπολογίζεται ο βαθμός διάστασης του CH_3COOH από το λόγο Λ/Λ_{∞} για κάθε συγκέντρωση του διαλύματος CH_3COOH και οι τιμές που προκύπτουν καταχωρούνται σε πίνακα. Ο υπολογισμός γίνεται με την τιμή του Λ_{∞} του CH_3COOH που προκύπτει και από τους δύο τρόπους προσδιορισμού του και σχολιάζονται συγκριτικά μεταξύ τους τα αποτελέσματα που προκύπτουν ως προς τις τιμές του α .

Βιβλιογραφία

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

Παράρτημα

Προκειμένου να αποφευχθούν προβλήματα στη μέτρηση της αγωγιμότητας ενός διαλύματος λόγω της πόλωσης των ηλεκτροδίων χρησιμοποιείται κελί τεσσάρων ηλεκτροδίων. Μία σχηματική παράσταση του κελιού αυτού παρουσιάζεται στο Σχ. 2.6.



Σχήμα 2.6: Σχηματική παράσταση του κελιού τεσσάρων ηλεκτροδίων

Στην περίπτωση αυτή εφαρμόζεται συνεχές ρεύμα I στα εξωτερικά ηλεκτρόδια. Τα ηλεκτρόδια αυτά έχουν αντίσταση R_{el1} , R_{el2} λόγω της πόλωσης. Το ρεύμα I διαρρέει το ηλεκτρολυτικό διάλυμα που έχει αντίσταση R_s . Η διαφορά δυναμικού V μετράται στα εσωτερικά ηλεκτρόδια. Δεδομένου ότι δεν ρέει ρεύμα διαμέσω του βολταμέτρου, το ρεύμα που ρέει από τα εσωτερικά ηλεκτρόδια είναι μηδέν και οι αντιστάσεις τους λόγω πόλωσης είναι μηδενικές $R_3 = R_4 = 0$. Για γνωστό I και μετρώντας το δυναμικό V το όργανο υπολογίζει την αντίσταση R_s από το νόμο του Ohm.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Αναδιαλυτική βολταμμετρία

Άσκηση HE55

Α. Καραντώνης (Επίκουρος Καθηγητής), Ε. Ντάφλου (Δρ. Χημικός Μηχανικός)

3.1 Σκοπός της άσκησης

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

3.2 Θεωρητικό μέρος

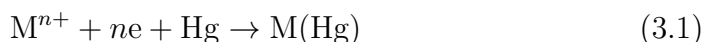
Οι αναδιαλυτικές τεχνικές ανάλυσης είναι πολύ ευαίσθητες ηλεκτροχημικές τεχνικές για τον προσδιορισμό μεταλλικών και μη μεταλλικών στοιχείων σε ίχνη. Η μεγάλη ευαισθησία των μεθόδων αυτών οφείλεται στον συνδυασμό ενός αποτελεσματικού σταδίου προσυγκέντρωσης των προς ανάλυση στοιχείων με προχωρημένες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

Οι αναδιαλυτικές τεχνικές είναι ουσιαστικά τεχνικές δύο σταδίων. Το πρώτο στάδιο (στάδιο προσυγκέντρωσης) είναι το στάδιο όπου μία μικρή ποσότητα του προς ανάλυση στοιχείου ηλεκτροαποτίθεται σε ηλεκτρόδιο υδραργύρου σχηματίζοντας αμάλγαμα. Το δεύτερο στάδιο (στάδιο αναδιάλυσης) είναι το στάδιο της ηλεκτροδιάλυσης του προς ανάλυση στοιχείου που έχει αποτεθεί στο ηλεκτρόδιο. Συχνά μεταξύ των δύο αυτών βασικών σταδίων μεσολαβεί και ένα στάδιο ανάπαυσης κατά το οποίο επιτρέπεται στο διάλυμα να ηρεμήσει και στο αμάλγαμα που σχηματίζεται στο ηλεκτρόδιο να ομογενοποιηθεί.

3.2.1 Ανοδική αναδιαλυτική βολταμετρία

Αρχή της μεθόδου ASV

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

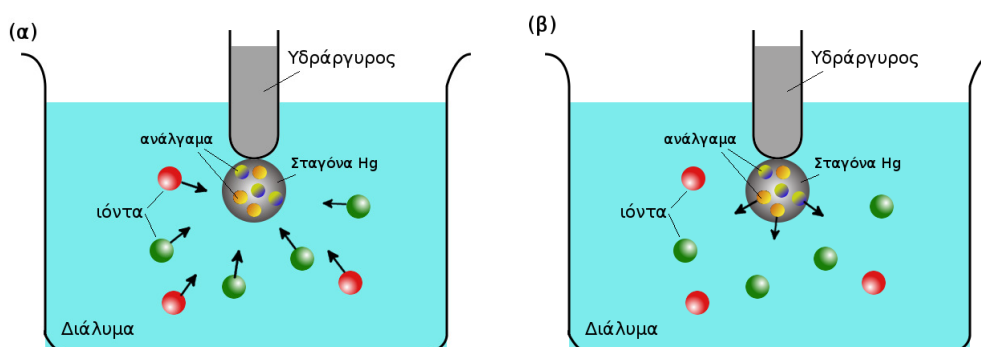


όπου ο συμβολισμός $M(Hg)$ παριστά το αμάλγαμα του μετάλλου. Η κίνηση των ιόντων μέσω συναγωγής επιτυγχάνεται με ανάδευση του διαλύματος. Η διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης εξαρτάται από τα επίπεδα συγκέντρωσης στο διάλυμα και κυμαίνεται από 0.5 λεπτά για επίπεδα 10^{-7} M έως 20 λεπτά για επίπεδα 10^{-10}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

$$C_{Hg} = \frac{I_t t_d}{nFV_{Hg}} \quad (3.2)$$

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

²Η πιο γνωστή μορφή του νόμου το Faraday είναι $m = \frac{ItA_r}{nF}$ όπου m η μάζα του στοιχείου αντιδρά και A_r το ατομικό του βάρους.



Σχήμα 3.1: Τα στάδια της αναδιαλυτικής βολταμετρίας. (α) Αναγωγή των ιόντων (πράσινες και κόκκινες σφαίρες) και ηλεκτροαπόθεση (προσυγκέντρωση) τους στην σταγόνα ηλεκτροδίου υδραργύρου και (β) Οξείδωση των στοιχείων του αμαλγάματος και επαναδιάλυση των ιόντων στο διάλυμα (αναδιάλυση).

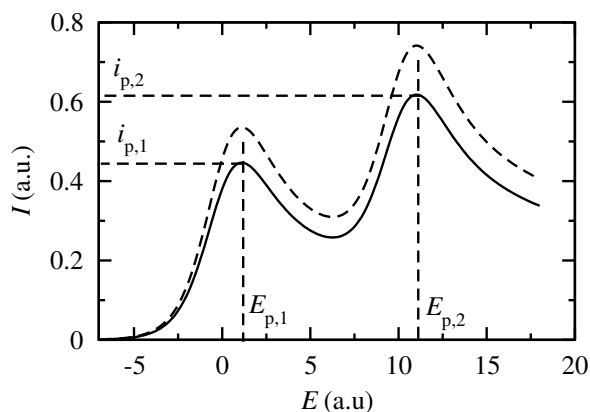
όπου I_l το (οριακό) ρεύμα της ηλεκτροαπόθεσης, t_d ο χρόνος της ηλεκτροαπόθεσης (προσυγκέντρωσης), V_{Hg} ο όγκος της σταγόνας υδραργύρου, n ο αριθμός των ηλεκτρονίων της αναγωγής και F η σταθερά Faraday. Η συνολική ποσότητα του μετάλλου που ηλεκτροαποτίθεται αποτελεί ένα μικρό ποσοστό του μετάλλου που βρίσκεται στο διάλυμα σε μορφή ιόντων και εξαρτάται από το χρόνο t_d . Όπως φαίνεται από την Εξ. (3.2), για σταθερό όγκο σταγόνας υδραργύρου και σταθερό χρόνο απόθεσης, η συγκέντρωση του μετάλλου στη σταγόνα υδραργύρου καθορίζεται από την τιμή του οριακού ρεύματος i_d . Αν θεωρηθεί ότι λόγω της ανάδευσης στην γειτονιά του ηλεκτροδίου υπάρχει μία σταθερή στοιβάδα πάχους δ_0 όπου η κίνηση των ιόντων οφείλεται μόνο στη διάχυση και ότι η κατανομή της συγκέντρωσης εντός της στοιβάδας αυτής είναι γραμμική,³ τότε το οριακό ρεύμα δίνεται από τη σχέση,

$$I_l = \frac{nFDAC^*}{\delta_0} \quad (3.3)$$

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

Μετά το πέρας του χρόνου t_d η ανάδευση διακόπτεται για ένα χρονικό διάστημα 10 - 30 s ενώ το δυναμικό E συνεχίζει να εφαρμόζεται για να αποφευχθεί τυχόν επανοξείδωση του μετάλλου που έχει αποτεθεί από ίχνη οξυγόνου

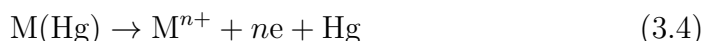
³Η στοιβάδα αυτή ονομάζεται στοιβάδα Nernst



Σχήμα 3.2: Εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό κατά την ανοδική οξειδωση δύο χημικών ειδών στο αμάλγαμα (σε αυθαίρετες μονάδες) για διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλυμάτων.

που υπάρχουν στο διάλυμα. Το στάδιο ανάπαυσης επιτρέπει στο διάλυμα να ηρεμήσει και στο αμάλγαμα που σχηματίζεται στο ηλεκτρόδιο να ομογενοποιηθεί.

Στη συνέχεια το δυναμικό σαρώνεται *ανοδικά* (προς θετικές τιμές) είτε γραμμικά είναι με τη μορφή βαθμωτών παλμών (square wave).⁴ Κατά τη διάρκεια της ανοδικής σάρωσης, τα ανηγμένα ιόντα που βρίσκονται σε μορφή αμαλγάματος οξειδώνονται και μεταπηδούν στο διάλυμα με τη μορφή ιόντων, δηλαδή *αναδιαλύονται*. Η αλληλουχία με την οποία οξειδώνονται τα στοιχεία αντιστοιχεί στην αλληλουχία των πρότυπων δυναμικών του κάθε μετάλλου και γίνεται σύμφωνα με την αντίδραση,



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

Η οξειδωση του κάθε στοιχείου κατά την ανοδική σάρωση του δυναμικού αντιστοιχεί με την εμφάνιση μίας κορυφής στην καμπύλη $I - E$ που προκύπτει κατά την ανοδική σάρωση, όπως φαίνεται στο Σχ. 3.2. Η τιμή δυναμικού $E_{p,i}$ στην οποία παρατηρείται η κορυφή του ρεύματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον *ποιοτικό προσδιορισμό* του ιόντος.

Από την άλλη μεριά, η ένταση της κορυφής του ρεύματος I_p εξαρτάται από διάφορους παράγοντες αλλά και από τη συγκέντρωση του στοιχείου στο

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

ηλεκτρόδιο HDME, C_{Hg} ,

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C_{\text{Hg}} \quad (3.5)$$

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

Από τις Εξ. (3.2), (3.3) και (3.5) προκύπτει ότι η ένταση της κορυφής του ρεύματος I_p είναι μία συνάρτηση της μορφής,

$$I_p = kC^* \quad (3.6)$$

συνεπώς το μέγεθος I_p μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης C^* . Στο σχηματικό παράδειγμα του Σχ. 3.2 με διακεκομμένη καμπύλη παριστάνεται η εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό για διάλυμα υψηλότερης συγκέντρωσης σε σχέση με αυτό που παριστάνεται με τη συνεχή καμπύλη.

Η μέθοδος προτύπων προσθηκών στην ASV

Η Εξ. (3.6) φανερώνει ότι η ένταση της κορυφής του ρεύματος I_p κατά την οξείδωση του ιόντος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του στο διάλυμα, C^* . Η παράμετρος k , όμως, εξαρτάται από το συντελεστή διάχυσης των ιόντων, τον αριθμό των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται, το μέγεθος της σταγόνας υδραργύρου, το χρόνο απόθεσης (προσυγκέντρωσης), την ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού και το πάχος της στοιβάδας Nernst (που καθορίζεται από την ανάδευση). Επειδή η παράμετρος k δεν μπορεί να προσδιορισθεί εύκολα πειραματικά, ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης C^* μπορεί να γίνει με βαθμονόμηση με τη μέθοδο των *προτύπων προσθηκών*.

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

$$I_X = kC_X \quad (3.7)$$

όπου ο συντελεστής k είναι άγνωστος αλλά ανεξάρτητος της συγκέντρωσης.

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

$$C_1 V_1 = C_X V_X + C_S V_S \quad (3.8)$$

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

όπου V_1 ο νέος όγκος του διαλύματος,

$$V_1 = V_X + V_S \quad (3.9)$$

Συνεπώς, η νέα συγκέντρωση είναι,

$$C_1 = \frac{V_X}{V_X + V_S} C_X + \frac{V_S}{V_X + V_S} C_S \quad (3.10)$$

Η απόκριση του συστήματος θα είναι τώρα,

$$I_1 = kC_1 = k \frac{V_X}{V_X + V_S} C_X + k \frac{V_S}{V_X + V_S} C_S \quad (3.11)$$

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

$$C_2 = \frac{V_X}{V_X + 2V_S} C_X + \frac{V_S}{V_X + 2V_S} 2C_S \quad (3.12)$$

Προφανώς, η απόκριση θα είναι τώρα,

$$I_2 = kC_2 = k \frac{V_X}{V_X + 2V_S} C_X + k \frac{V_S}{V_X + 2V_S} 2C_S \quad (3.13)$$

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

$$C_n = \frac{V_X}{V_X + nV_S} C_X + \frac{V_S}{V_X + nV_S} nC_S \quad (3.14)$$

και η απόκριση θα είναι,

$$I_n = kC_n = k \frac{V_X}{V_X + nV_S} C_X + k \frac{V_S}{V_X + nV_S} nC_S \quad (3.15)$$

Από τις Εξ. (3.7) και (3.15) μπορεί να απαλειφθεί η άγνωστη παράμετρος k ,

$$\frac{I_n}{I_X} = \frac{V_X}{V_X + nV_S} + \frac{nV_S}{V_X + nV_S} \frac{C_S}{C_X} \quad (3.16)$$

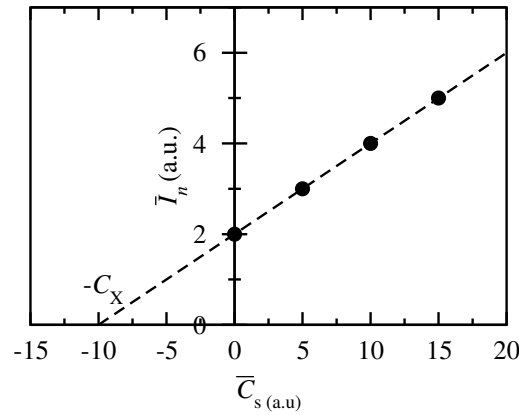
ή αλλιώς,

$$I_n \frac{V_X + nV_S}{V_X} = I_X + \frac{I_X}{C_X} C_S \frac{nV_S}{V_X} \quad (3.17)$$

Θέτοντας,

$$\bar{I}_n = I_n \frac{V_X + nV_S}{V_X} \quad (3.18)$$

$$\bar{C}_S = C_S \frac{nV_S}{V_X} \quad (3.19)$$



Σχήμα 3.3: Γραφικός προσδιορισμός της άγνωστης συγκέντρωσης C_X με τη μέθοδο των προτύπων προσθηκών.

η Εξ. (3.17) γράφεται,

$$\bar{I}_n = I_X + \frac{I_X}{C_X} \bar{C}_S \quad (3.20)$$

Παρατηρούμε ότι η Εξ. (3.20) είναι μία γραμμική σχέση μεταξύ των $\bar{I}_n$ και $\bar{C}_S$. Συνεπώς, η γραφική παράσταση θα είναι μία ευθεία γραμμή με κλίση I_X/C_X και τεταγμένη επί την αρχή (δηλ. για $\bar{I}_n = 0$) ίση με,

$$C_X = -\bar{C}_S \quad (3.21)$$

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

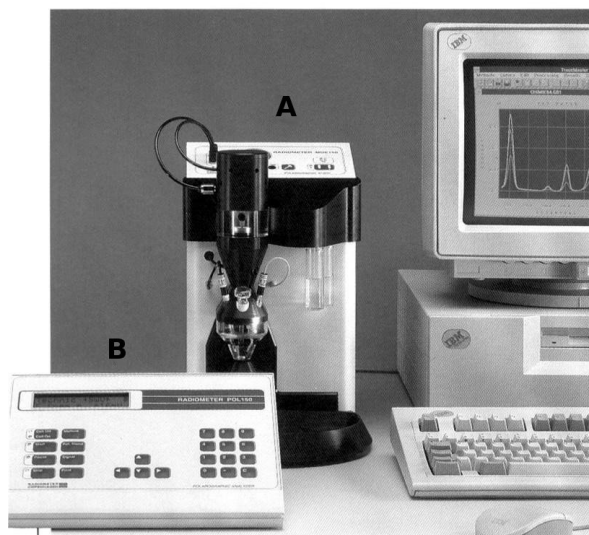
3.3 Πειραματικό μέρος

3.3.1 Αναδιαλυτική βολταμμετρία - Περιγραφή της διάταξης

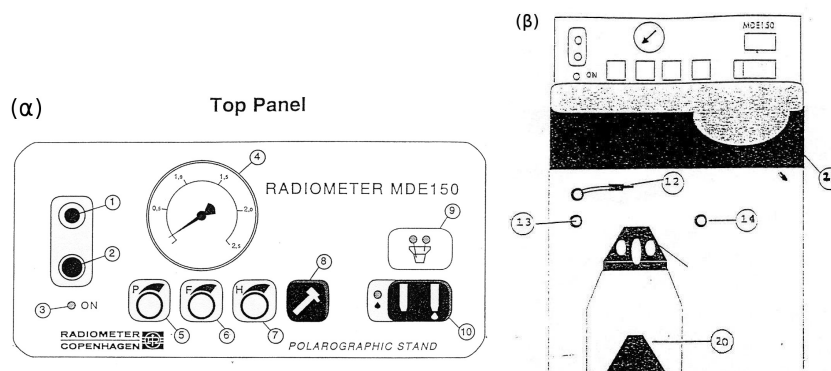
Για την εκτέλεση των μετρήσεων με τη μέθοδο ASV χρησιμοποιείται η διάταξη του Σχ. 3.4 Trace Lab 50 της Radiometer, η οποία αποτελείται από τη μονάδα ηλεκτρόλυσης [A] (MDE 150 Polarographic Stand) και τον αναλυτή [B] (POL 150 Polarographic Analyzer).

Η μονάδα ηλεκτρόλυσης [A] αποτελείται από τα εξής μέρη, Σχ. 3.5 και 3.6:

1. Βύσμα σύνδεσης σωλήνα εισαγωγής αδρανούς αερίου (αζώτου) στη κεφαλή του συστήματος της σταγόνας υδραργύρου.



Σχήμα 3.4: Διάταξη αναδιαλυτικής βολταμετρίας Trace Lab 50. Α. μονάδα ηλεκτρόλυσης (MDE 150 Polarographic Stand) και Β. αναλύτης (POL 150 Polarographic Analyzer).



Σχήμα 3.5: (α) Ενδείξεις μονάδας ηλεκτρόλυσης 1-10 και (β) ενδείξεις μονάδας ηλεκτρόλυσης 11-14.

2. Υποδοχή σύνδεσης του βύσματος παροχής ρεύματος στη κεφαλή του συστήματος της σταγόνας υδραργύρου.
3. Λάμπα ένδειξης παροχής ρεύματος.
4. Μανόμετρο ένδειξης πίεσης του αδρανούς αερίου (σε bar και psi) που παρέχεται στο δοχείο υδραργύρου.
5. Ρυθμιστής πίεσης παροχής αδρανούς αερίου στο δοχείο υδραργύρου.
6. Ρυθμιστής ροής αδρανούς αερίου στο υπόλοιπο σύστημα.
7. Ποτενσιόμετρο που χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση της ρήψης σταγόνων υδραργύρου χειροκίνητα.
8. Κουμπί χειροκίνητου σχηματισμού και ρίψης της σταγόνας υδραργύρου . Λειτουργεί και χρησιμοποιείται όταν η λάμπα (10) είναι σβηστή (αυτόματο σύστημα εκτός λειτουργίας).
9. Αριστερό ενδεικτικό λαμπάκι: ανάβει ως ένδειξη ενεργοποίησης της απαέρωσης του κυκλώματος (η απαέρωση του κελιού βρίσκεται σε εξέλιξη). Δεξί ενδεικτικό λαμπάκι: ανάβει ως ένδειξη ενεργοποίησης του κυκλώματος κάλυψης του κελιού με άζωτο(το κελί μέτρησης είναι πλέον υπό ατμόσφαιρα αζώτου).
10. Κουμπί επιλογής τρόπου λειτουργίας του ηλεκτροδίου υδραργύρου. Μία βελόνα στη θέση DOWN κλείνει και στην UP ανοίγει τον τριχοειδή σωλήνα. Στη θέση UP ανάβει και το ενδεικτικό λαμπάκι.
11. Δύο παγίδες αερίου
12. Υποδοχή σύνδεσης βύσματος του ηλεκτροδίου εργασίας (ηλεκτρόδιο αιωρούμενης σταγόνας υδραργύρου).
13. Υποδοχή σύνδεσης βύσματος του ηλεκτροδίου αναφοράς.
14. Υποδοχή σύνδεσης βύσματος του βοηθητικού ηλεκτροδίου.
15. Υποδοχή της κεφαλής του ηλεκτροδίου υδραργύρου. Περιλαμβάνει 4 οπές για επιλογή της θέσης του ηλεκτροδίου καθώς και το σύστημα παροχής ρεύματος στο ηλεκτρόδιο.
16. Χώρος εισαγωγής του αδρανούς αερίου προς διοχέτευση στο δοχείο υδραργύρου.



Σχήμα 3.6: (α) Ενδείξεις μονάδας ηλεκτρόλυσης 15-21.

17. Δοχείο υδραργύρου(μέγιστη χωρητικότητα 6 ml) με άνοιγμα εισαγωγής του υδραργύρου(χρησιμοποιείται ειδική σύριγγα).Το μέγιστο ύψος του υδραργύρου στο δοχείο δεν πρέπει να ξεπερνά τη θέση του ανοίγματος εισαγωγής.
18. Κεφαλή του ηλεκτροδίου υδραργύρου.
19. Κάλυμμα του δοχείου του κελιού με θέσεις υποδοχής των ηλεκτροδίων.
 - Ηλεκτρόδιο αναφοράς (συνδέεται με τη θέση 13) Ag/AgCl
 - Βοηθητικό ηλεκτρόδιο (συνδέεται με τη θέση 14) Pt
 - Άνοιγμα για τη προσθήκη δείγματος. Παραμένει κλειστό κατά τη διάρκεια λειτουργίας του συστήματος.
20. Στήριγμα του κελιού.
21. Κελί

Η μονάδα του αναλυτή [B] αποτελείται από τα εξής μέρη, Σχ. 3.7:

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



Σχήμα 3.7: Αναλυτής (POL 150 Polarographic Analyzer).

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

3.3.2 Αναδιαλυτική βολταμμετρία - Ορισμός παραμέτρων

Οι παράμετροι χωρίζονται σε 3 κατηγορίες. Αυτές είναι:

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

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

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

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

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

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

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

3.3.3 Αναδιαλυτική βολταμετρία - Διεξαγωγή των μετρήσεων

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

1. Από το μενού Parameters επιλέγουμε τη διαταγή Operating conditions. Επιλέγουμε στο παράθυρο το ASV/CSV (Anodic Stripping Voltammetry / Cathodic Stripping Voltammetry).
2. Ορίζουμε τις παραμέτρους λειτουργίας του κελιού ηλεκτρόλυσης πατώντας στην επιλογή Cell parameters. Στο παράθυρο που ανοίγει επιλέγουμε αρχικά: (α) το είδος του ηλεκτροδίου που θα χρησιμοποιήσουμε: Hanging Mercury Drop Electrode, (β) τον αριθμό των σταγόνων: 4, (γ) το ρυθμό ανάδευσης: 400 rpm, (δ) το χρόνο απαέρωσης : 300 s, (ε) το χρόνο δημιουργίας μιας πλήρους σταγόνας ικανής για τη μέτρηση: 0.1-9.9 s.
3. Ορίζουμε τις παραμέτρους για την ηλεκτροχημική τεχνική αναδιάλυσης που θα χρησιμοποιηθεί και τις τιμές των δυναμικών που θα εφαρμόσουμε. Στο παράθυρο Signal parameters επιλέγουμε: (α) Την τεχνική που θα χρησιμοποιηθεί: (Square Wave Voltammetry), (β) την αρχική τιμή του δυναμικού: -800mV, (γ) την τελική τιμή του δυναμικού: +50 mV, (δ) το ελάχιστο όριο της τιμής του ρεύματος: 10 nA, (ε) το μέγιστο όριο της τιμής του ρεύματος: 100 μ A, (στ) τη διάρκεια του βήματος: 0.04 s, (ζ) το εύρος του βήματος: 1 mV, το εύρος του παλμού: +50 mV, και (η) τη διάρκεια του παλμού: 20-200 ms (στήν τεχνική που χρησιμοποιούμε η διάρκεια του παλμού ισούται με το 1/2 του εύρους του βήματος).
4. Ορίζουμε τον τρόπο επεξεργασίας των διαγραμμάτων. Στο παράθυρο Curve processing επιλέγουμε Typical point search. Για παράδειγμα ένα τυπικό σημείο στα διαγράμματα πολαρογραφικής μεταβολής ρεύματος-δυναμικού είναι ή αυτό του δυναμικού ημίσεως κύματος ή το ύψος του κύματος. Στην άσκηση χρησιμοποιείται το ύψος του δυναμικού όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.
5. Προσθέτουμε 10 ml δείγματος και 1 ml διαλύματος HCl 1 M (φέρων ηλεκτρολύτης) και επιλέγουμε το Run. Ξεκινάει η ανάδευση, απεργώνεται το κελί και αρχίζουν να σχηματίζονται οι σταγόνες υδραργύρου, τρεις αρχικά πέφτουν στον πυθμένα του κελιού. Η 4η σταγόνα είναι αυτή στην οποία θα πραγματοποιηθεί η απόθεση και η οποία παραμένει σταθερή στο άκρο του τριχοειδή σωλήνα. Το ηλεκτρόδιο τίθεται αυτόματα σε θέση λειτουργίας. Εφαρμόζεται το αρχικό δυναμικό και ξεκινάει η ηλεκτροαπόθεση. Στη συνέχεια σταματάει η ανάδευση και εφαρμόζεται το

τελικό δυναμικό, ξεκινάει η σάρωση και εμφανίζεται στην οθόνη το διάγραμμα μεταβολής ρεύματος- δυναμικού του δείγματος. Μετά το τέλος της καταγραφής της καμπύλης προσθέτουμε 50 μl του standard διαλύματος (50 ppm Cu- 10 ppm Pb) και επαναλαμβάνουμε την ηλεκτρόλυση λαμβάνοντας συγκριτική καμπύλη σάρωσης. Στη συνέχεια ακολουθούν 2 προσθήκες των 50 μl του standard διαλύματος. Μετά από κάθε προσθήκη και με το τέλος της κάθε ηλεκτρόλυσης λαμβάνουμε συγκριτική καμπύλη σάρωσης.

Τέλος, οι υπολογισμοί των συγκεντρώσεων γίνονται όπως περιγράφηκε στην Παρ. 3.2.1.

Βιβλιογραφία

1. A.J. Bard and L.R. Faulkner. *Electrochemical Methods*. Wiley, New York, 1980.
2. T.C. Chaou, D.Y. Li, and Y.L. Wu. Studies on potentiometric stripping analysis. *Talanta*, 29:1083–1087, 1982.
3. M. Honeychurch. Potentiometric stripping analysis. In P. Worsfold, A. Townshend, and C. Poole, editors, *Encyclopedia of Analytical Science*, volume 7, pages 272–277. Elsevier, 2 edition, 2005.
4. A. Hussam and J.F. Coetzee. Potentiometric stripping analysis: theory, experimental verification, and generation of stripping polarograms. *Anal. Chem.*, 57:581–585, 1985.
5. H. Matsuda and Y. Ayabe. Zur Theorie der Randles-Sevcikschen Kathodenstrahl-Polarographie. *Z. Elektrochem.*, 59(6):494–503, 1955.
6. V. Mirčeski, Š. Komorsky-Lovrić, and M. Lovrić. *Square-wave Voltammetry*. Springer, Berlin, 2007.
7. R.S. Nicholson and I. Shain. Theory of stationary electrode polarography. *Anal. Chem.*, 36(4):706–723, 1964.
8. W.H. Reinmuth. Nernst-controlled currents in hanging-drop polarography. *J. Am. Chem. Soc.*, 79:6358–6360, 1957.
9. W.H. Reinmuth. Theory of stationary electrode polarography. *Anal. Chem.*, 33(12):1793–1793, 1961.

10. W.H. Reinmuth. Theory of diffusion limited charge-transfer processes in electroanalytical techniques. *Anal. Chem.*, 34(11):1446–1454, 1962.
11. J. Wang. *Analytical Electrochemistry*. Wiley, New York, 3 edition, 2006.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Αναδιαλυτική ποτενσιομετρία

Άσκηση HE55

Α. Καραντώνης (Επίκουρος Καθηγητής), Ε. Ραχαντά (Δρ. Χημικός Μηχανικός)

4.1 Σκοπός της άσκησης

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

4.2 Θεωρητικό μέρος

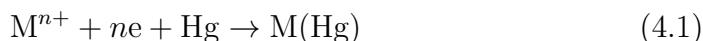
Οι αναδιαλυτικές τεχνικές ανάλυσης είναι πολύ ευαίσθητες ηλεκτροχημικές τεχνικές για τον προσδιορισμό μεταλλικών και μη μεταλλικών στοιχείων σε ίχνη. Η μεγάλη ευαισθησία των μεθόδων αυτών οφείλεται στον συνδυασμό ενός αποτελεσματικού σταδίου προσυγκέντρωσης των προς ανάλυση στοιχείων με προχωρημένες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

Οι αναδιαλυτικές τεχνικές είναι ουσιαστικά τεχνικές δύο σταδίων. Το πρώτο στάδιο (στάδιο προσυγκέντρωσης) είναι το στάδιο όπου μία μικρή ποσότητα του προς ανάλυση στοιχείου ηλεκτροαποτίθεται σε ηλεκτρόδιο υδραργύρου σχηματίζοντας αμάλγαμα. Το δεύτερο στάδιο (στάδιο αναδιάλυσης) είναι το στάδιο της ηλεκτροδιάλυσης του προς ανάλυση στοιχείου που έχει αποτεθεί στο ηλεκτρόδιο. Συχνά μεταξύ των δύο αυτών βασικών σταδίων μεσολαβεί και ένα στάδιο ανάπαυσης κατά το οποίο επιτρέπεται στο διάλυμα να ηρεμήσει και στο αμάλγαμα που σχηματίζεται στο ηλεκτρόδιο να ομογενοποιηθεί.

4.2.1 Αναδιαλυτική ποτενσιομετρία

Αρχή της μεθόδου PSA

Η αναδιαλυτική ποτενσιομετρία (potensiometric stripping analysis, PSA) εφαρμόζεται συνήθως με χρήση ηλεκτροδίου λεπτού στρώματος υδραργύρου (thin film mercury electrode, TFME)¹ Κα το στάδιο της προσυγκέντρωσης, στο ηλεκτρόδιο εφαρμόζεται δυναμικό καθοδικότερο (αρνητικότερο) του πρότυπου δυναμικού του στοιχείου που προσδιορίζεται, και στο ηλεκτρόδιο συμβαίνει η αντίδραση,



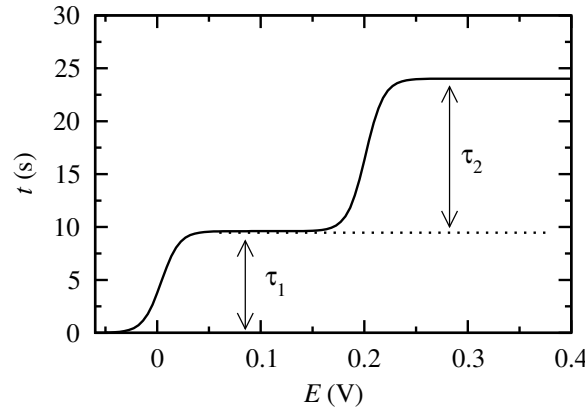
για χρόνο t_d . Στη συνέχεια, παύει η επιβολή δυναμικού και το προσυγκεντρωμένο χημικό είδος οξειδώνεται χημικά με τη χρήση ενός οξειδωτικού (π.χ. $Hg(II)$ ή O_2), δηλαδή,



Στο στάδιο της αναδιάλυσης συνεχίζεται η ανάδευση του διαλύματος, έτσι ώστε να διευκολύνεται η μεταφορά του οξειδωτικού προς το ηλεκτρόδιο, και καταγράφεται το δυναμικό $E(t)$ του ηλεκτροδίου ως προς τον χρόνο.

Μετά την παύση της επιβολής δυναμικού, το δυναμικό του ηλεκτροδίου θα μεταβάλλεται προς ανοδικότερες τιμές ως προς τον χρόνο. Όταν το δυναμικό πλησιάσει την τιμή του δυναμικού οξείδωσης του μετάλλου τότε η μεταβολή του δυναμικού καθυστερεί μέχρι τη στιγμή που όλο το μέταλλο που βρίσκεται στον υδράργυρο έχει οξειδωθεί πλήρως και έχει μεταπηδήσει στο διάλυμα υπό μορφή ιόντων. Με αυτόν τον τρόπο, η οξείδωση (επαναδιάλυση) του μετάλλου εμφανίζεται στην καμπύλη $E - t$ ως μία βαθμίδα, το χρονικό πλάτος της οποίας εξαρτάται από τον χρόνο που απαιτείται για την πλήρη επαναδιάλυση του μετάλλου που έχει αποτεθεί στον υδράργυρο, Σχ. 4.1.

¹Το ηλεκτρόδιο TFME είναι ένα λεπτό στρώμα υδραργύρου σχηματισμένο στην επιφάνεια ενός υποστρώματος, π.χ. υαλώδους άνθρακα.



Σχήμα 4.1: Εξάρτηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου ως προς τον χρόνο κατά την οξείδωση του αμαλγάματος που περιέχει δύο είδη μετάλλων.

Εφόσον η οξείδωση του μετάλλου στον υδράργυρο γίνεται ταχύτατα, το δυναμικό του ηλεκτροδίου κάθε χρονική στιγμή θα δίνεται από την εξίσωση Nernst,

$$E(t) = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C(0,t)}{C_{\text{Hg}}(0,t)} \quad (4.3)$$

όπου $C(0,t)$ η συγκέντρωση του ιόντος πλησίον του ηλεκτροδίου υδραργύρου (στο διάλυμα) τη χρονική στιγμή t και $C_{\text{Hg}}(0,t)$ η συγκέντρωση του μετάλλου στην επιφάνεια του αναλγάματος (στον υδράργυρο). Η λύση της εξίσωσης διάχυσης για το συγκεκριμένο σύστημα επιτρέπει τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων $C(0,t)$ και $C_{\text{Hg}}(0,t)$ κάθε χρονική στιγμή. Αντικατάσταση των συγκεντρώσεων στην εξίσωση Nernst επιτρέπει τον προσδιορισμό της εξάρτησης του δυναμικού του ηλεκτροδίου ως προς τον χρόνο. Επίσης, η λύση της εξίσωσης διάχυσης επιτρέπει τον προσδιορισμό του χρόνου αναδιάλυσης τ , δηλαδή του χρόνου που απαιτείται για την πλήρη οξείδωση του μετάλλου που έχει αποτεθεί στον υδράργυρο. Ο χρόνος αναδιάλυσης είναι ανάλογος της συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων στο διάλυμα, C^* , δηλαδή,

$$\tau \propto \frac{C^* t_d}{C_{\text{Ox}}^*} \quad (4.4)$$

όπου t_d είναι ο χρόνος προσυγκέντρωσης και C_{Ox}^* η συγκέντρωση του οξειδωτικού στο διάλυμα. Συνεπώς, ο χρόνος αναδιάλυσης τ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης C^* .

Η μέθοδος προτύπων προσθηκών στην PSA

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων μέσω του χρόνου αναδιάλυσης μπορεί να γίνει απλά με τη μέθοδο προτύπων προσθηκών, χωρίς να απαιτείται ο προσδιορισμός άλλων παραμέτρων του προβλήματος.

Έστω ότι η άγνωστη συγκέντρωση στο διάλυμα όγκου V είναι C . Τότε, ο χρόνος αναδιάλυσης θα είναι,

$$\tau = kC \quad (4.5)$$

Προσθέτοντας όγκο V_S πρότυπου διαλύματος συγκέντρωσης C_S η νέα συγκέντρωση είναι,

$$C' = \frac{V}{V + V_S}C + \frac{V_S}{V + V_S}C_S \quad (4.6)$$

Ο χρόνος αναδιάλυσης στο νέο διάλυμα θα είναι,

$$\tau' = kC' \quad (4.7)$$

Διαιρώντας κατά μέλη τις Εξ. (4.5) και (4.7) εξαλείφεται ο παράγοντας k και προκύπτει,

$$C = \frac{C_S V_S \tau}{\tau' V_S + V(\tau' - \tau)} \quad (4.8)$$

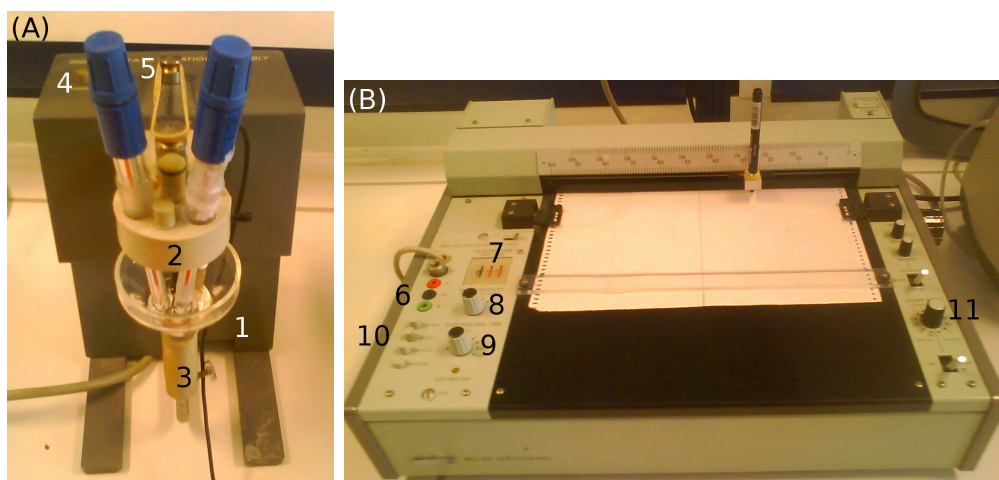
Συνεπώς, η άγνωστη συγκέντρωση C μπορεί να υπολογισθεί μέσω μίας προσθήκης πρότυπου διαλύματος, δεδομένου ότι οι όγκοι V και V_S είναι γνωστοί και οι χρόνοι αναδιάλυσης τ και τ' προκύπτουν από την πειραματική μέτρηση.

4.3 Πειραματικό μέρος

4.3.1 Αναδιαλυτική ποτενσιομετρία - Περιγραφή της διάταξης

Για την εφαρμογή της μεθόδου PSA χρησιμοποιείται η πειραματική διάταξη ISS 820 ION SCANNING SYSTEM της Radiometer, Σχ. 4.2. Το βασικό μέρος της διάταξης αυτής είναι η μονάδα ηλεκτρόλυσης (Α) TTA80-IS, Σχ. 4.2(α). Αυτή αποτελείται από το κελί ηλεκτρόλυσης (1), το οποίο προσαρμόζεται στην κεφαλή (2) με τη βοήθεια του κινητού μοχλού (3). Η κεφαλή (2) έχει υποδοχές για τρία ηλεκτρόδια (εργασίας: υαλώδης άνθρακας, αναφοράς: καλομέλανας, βοηθητικό: λευκόχρυσος), μηχανικό αναδευτήρα, σωλήνα απαέρωσης και είσοδο δείγματος. Στο σώμα της μονάδας ηλεκτρόλυσης υπάρχει ο διακόπτης εκκίνησης-διακοπής της ανάδευσης (4) καθώς και ελαστικός ιμάντας μεταφοράς κίνησης στον αναδευτήρα (5).

Τα βύσματα των ηλεκτροδίων συνδέονται στις αντίστοιχες υποδοχές (6) της μονάδας ελέγχου σάρωσης (Β), REA 120 Ion Scanning Module, που είναι ενσωματωμένη στον σερβομηχανισμό, Σχ. 4.2(β). Στη μονάδα Β υπάρχει



Σχήμα 4.2: (α) μονάδα ηλεκτρόλυσης και (β) μονάδα ελέγχου σάρωσης αναδιαλυτικής ποτενσιομετρίας.

επιλογέας τάσης (7), επιλογέας της ευαισθησίας της κλίμακας της τάσης (8), επιλογέας χρόνου ηλεκτρόλυσης (9) και κουμπιά (10) για το ξεκίνημα, στάματσημα, επανάληψη και ηχητική ειδοποίηση του τέλους της ηλεκτρόλυσης.

Ο σερβομηχανισμός REC 80 Servograph, επιβάλλει μέσω της μονάδας B καθορισμένη τάση (7) και χρόνο ηλεκτρόλυσης (9) στα ηλεκτρόδια για τα στάδια των προηλεκτρολύσεων και το στάδιο της προσυγκέντρωσης. Στη συνέχεια καταγράφεται η μεταβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας ως προς το χρόνο αναδιάλυσης, με δυνατότητα ρύθμισης της ταχύτητας καταγραφής (επιλογέας 11). (Η σάρωση αυτή διαρκεί το 1/16 του χρόνου ηλεκτρόλυσης του σταδίου προσυγκέντρωσης).

4.3.2 Αναδιαλυτική ποτενσιομετρία - Διεξαγωγή των μετρήσεων

Για την διεξαγωγή της τεχνικής της αναδιαλυτικής ποτενσιομετρίας PSA απαιτούνται οι ακόλουθες προκατεργασίες - στάδια:

- **Στάδιο καθαρισμού.** Μηχανικός καθαρισμός του ηλεκτροδίου εργασίας - Ηλεκτρόδιο λεπτού στρώματος υδραργύρου TFME.
- **Στάδιο προ-ηλεκτρόλυσης.** Σχηματισμός του λεπτού στρώματος υδραργύρου στη διατομή του ηλεκτροδίου εργασίας. Το TFME παρασκευάζεται με απόθεση ενός στρώματος υδραργύρου πάνω σε ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα. Η απόθεση μπορεί να γίνει είτε *in situ* είτε σε άλλο διάλυμα.

Στην πρώτη περίπτωση κατά την έναρξη του πειράματος προστίθεται στο προς ανάλυση δείγμα ποσότητα Hg^{2+} περίπου 80 φορές μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση των ιόντων που αναλύονται και συναποτίθεται ο υδράργυρος ηλεκτρολυτικά μαζί με τα μέταλλα που αναλύονται σχηματίζοντας ένα στρώμα συνήθως μικρότερο από 100 Å. Στη δεύτερη περίπτωση το ηλεκτρόδιο του υαλώδους άνθρακα βυθίζεται σε διάλυμα υπό ανάδευση 2.5 ppm $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ και εφαρμόζεται δυναμικό -0.4 V (ως προς καλομέλανα) για 5 min.

• *Εφαρμογή της Αναδιαλυτικής Ποτενσιομετρίας, PSA*

- Στάδιο προσυγκέντρωσης: αναγωγή των μεταλλικών ιόντων και σχηματισμός αμαγάλματος στο ηλεκτρόδιο εργασίας.
- Στάδιο αναδιάλυσης: οξείδωση των μεταλλικών ιόντων από το αμάλγαμα και επαναφορά τους στο διάλυμα σε ιοντική μορφή.

Αναλυτικά, η διαδικασία έχει ως εξής:

1. *Στάδιο Καθαρισμού*: Καθαρίζεται με μηχανικό τρόπο η διατομή του ηλεκτροδίου άνθρακα χρησιμοποιώντας τριβείο συνθετικού υφάσματος σε συνδυασμό με αδαμανταλοιφή κόκκου μέσης διαμέτρου 1μm. Στη συνέχεια πραγματοποιείται έκπλυση του ηλεκτροδίου με απιονισμένο νερό και απολίπανση του με ακετόνη.
2. *Προετοιμασία Διαλύματος*: Προσθέτονται 20 ml δείγματος, 1 ml διαλύματος HCl συγκέντρωσης 2 M (φέρων ηλεκτρολύτης) και 0.3 ml διαλύματος HgCl_2 συγκέντρωσης 0.002 M στο κελί ηλεκτρόλυσης και αυτό προσαρμόζεται στην κεφαλή.
3. *Απαέρωση*: Στη περίπτωση πολύ αραιών διαλυμάτων (δηλαδή $0 < 5 \times 10^{-6}$ M) απαερώνεται το διάλυμα για 15 min με N_2 απαλλαγμένο από O_2
4. *Παράμετροι Ηλεκτρόλυσης*: Επιλέγεται τάση ηλεκτρόλυσης ίση με -0,8 V και ευαισθησία κλίμακας τάσης ίση με 2 V
5. *Στάδιο δημιουργίας λεπτής στοιβάδας υδραργύρου in situ*: Επιβάλλεται χρόνος προ-ηλεκτρόλυσης 2 min. Για την έναρξη του σταδίου προ-ηλεκτρόλυσης πατάμε:
 - START για να επέλθει ισορροπία στο διάλυμα
 - REPEAT για την επανάληψη του σταδίου και
 - BUZZER το ηχητικό σήμα το οποίο δηλώνει την περάτωση του σταδίου.

Η ηλεκτρόλυση αρχίζει αυτόματα και αφήνεται να επαναληφθεί 5 φορές. Μετά το πέμπτο ηχητικό σήμα ελευθερώνεται το REPEAT και πιέζεται το RESET έτσι ώστε να ξεκινήσει η διαδικασία της αναδιαλυτικής τεχνικής ανάλυσης - ποτενσιομετρίας θέτοντας τις καινούργιες πειραματικές παραμέτρους.

6. *Στάδιο προσυγκέντρωσης*: Επιβάλλεται χρόνος ηλεκτρόλυσης 8 min (χρόνος προσυγκέντρωσης) αφήνοντας ίδια την τάση ηλεκτρόλυσης (-0,8 V) και την ευαισθησία κλίμακας τάσης στα 2 V και πιέζεται το START.

Συγχρόνως τοποθετείται ο διακόπτης της πέννας στη θέση DOWN, ο διακόπτης του χαρτιού σε μπροστινή κίνηση και η ευαισθησία της κλίμακας του χρόνου στο 1 s (επιλογέας 11).

Μόλις περάσουν τα 8 min ξεκινά αυτόματα το στάδιο της αναδιάλυσης στο οποίο καταγράφεται αυτόματα η καμπύλη $E = f(t)$. Με το τέλος της καταγραφής πιέζεται το RESET.

7. *Προσθήκη standard διαλύματος*: Απομακρύνεται το κελί ηλεκτρόλυσης και προσθέτονται 0.2 ml standard διαλύματος Cu^{2+} 15.2 mg/l. Τοποθετείται το κελί στην κεφαλή και επαναλαμβάνεται η ηλεκτρόλυση όπως στο στάδιο 6, πιέζοντας το START για την επανάληψη της αναδιαλυτικής τεχνικής της ποτενσιομετρίας (στάδιο προσυγκέντρωσης και αναδιάλυσης).
8. Όταν καταγραφεί η δεύτερη καμπύλη $E = f(t)$ κατά το στάδιο της αναδιάλυσης πιέζεται το RESET.

Παρατήρηση:

Όταν το διάλυμα δεν ηλεκτρολύεται το καλυμμένο με στρώμα υδραργύρου ηλεκτρόδιο άνθρακα δεν πρέπει να έρχεται σε επαφή με το διάλυμα, γιατί υπάρχει πιθανότητα να σχηματιστεί καλομέλανας (Hg_2Cl_2) στην επιφάνεια του με συνέπεια να απαιτείται αναγέννηση της επιφάνειάς του (μέγιστος επιτρεπόμενος χρόνος παραμονής του στο διάλυμα χωρίς εφαρμογή δυναμικού 1 min. Πριν αρχίσει η ηλεκτρόλυση τοποθετείται ο σωλήνας απαέρωσης πάνω από την επιφάνεια του διαλύματος.

Βιβλιογραφία

1. A.J. Bard and L.R. Faulkner. *Electrochemical Methods*. Wiley, New York, 1980.
2. T.C. Chaou, D.Y. Li, and Y.L. Wu. Studies on potentiometric stripping analysis. *Talanta*, 29:1083–1087, 1982.

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Αριθμοί μεταφοράς

Άσκηση H40

Χ. Καραγιάννη (Καθηγήτρια) και Α. Καραντώνης (Επίκουρος Καθηγητής)

5.1 Σκοπός

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

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

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

5.2 Θεωρητικό μέρος

5.2.1 Αριθμοί μεταφοράς

Έστω ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα στο οποίο εμβαπτίζονται δύο ηλεκτρόδια στα οποία εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού V . Λόγω της διαφοράς δυναμικού V τα ιόντα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα βρίσκονται υπό την επίδραση ηλεκτρικού

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

$$i_{\text{mig},k} = -z_k^2 F^2 u_k c_k \frac{\partial\phi}{\partial x} \quad (5.1)$$

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

$$i_{\text{mig}} = \sum_{k=1}^N i_{\text{mig},k} = - \sum_{k=1}^N z_k^2 F^2 u_k c_k \frac{\partial\phi}{\partial x} \quad (5.2)$$

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

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

$$t_k = \frac{i_{\text{mig},k}}{i_{\text{mig}}} = \frac{z_k^2 F^2 u_k c_k}{\sum_{k=1}^N z_k^2 F^2 u_k c_k} = \frac{|z_k| \bar{u}_k c_k}{\sum_{k=1}^N |z_k| \bar{u}_k c_k} \quad (5.3)$$

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

$$i_{\text{mig}} = \sum_{k=1}^N t_k i_{\text{mig}} \Rightarrow \sum_{k=1}^N t_k = 1 \quad (5.4)$$

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

$$t_k = \frac{i_{\text{mig},k}}{i_{\text{mig}}} = \frac{I_{\text{mig},k}}{I_{\text{mig}}} = \frac{I_{\text{mig},k} t}{I_{\text{mig}} t} = \frac{Q_k}{Q} = \frac{|z_k| F n_k}{Q} \quad (5.5)$$

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

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

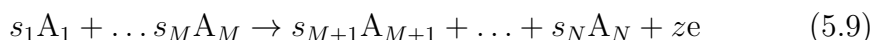
$$t_1 = \frac{z^2 u_1 c}{z^2 u_1 c + z^2 u_2 c} = \frac{\bar{u}_1}{\bar{u}_1 + \bar{u}_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_1 + \lambda_2} \quad (5.6)$$

$$t_2 = \frac{z^2 u_2 c}{z^2 u_1 c + z^2 u_2 c} = \frac{\bar{u}_2}{\bar{u}_1 + \bar{u}_2} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \quad (5.7)$$

όπου λ_k οι ιονικές αγωγιμότητες των αντίστοιχων ιόντων. Διαπιστώνουμε λοιπόν ότι στην ειδική αυτή περίπτωση οι αριθμοί μεταφοράς είναι ανεξάρτητοι της σύστασης του διαλύματος. Επίσης, στην περίπτωση αυτή η Εξ. (5.4) γράφεται,

$$t_1 + t_2 = 1 \quad (5.8)$$

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



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

$$n_k = \frac{s_k It}{zF} \quad (5.10)$$

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

$$m_k = \frac{s_k It M_k}{zF} \quad (5.11)$$

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

$$I = A i_{\text{mig}} \quad (5.12)$$

όπου A το εμβαδόν του ηλεκτροδίου.

5.2.2 Αριθμοί μεταφοράς κατά την ηλεκτρόλυση του νερού

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

- Στην άνοδο μόρια νερού οξειδώνονται πως αέριο οξυγόνο,



- Στην κάθοδο κατιόντα υδρογόνου ανάγονται προς αέριο υδρογόνο,



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

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

$$Q = It \quad (5.15)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\Delta n^{(a)} = n_+ - n_+^{(a)} = \frac{Q}{F} - (1 - t_-) \frac{Q}{F} = t_- \frac{Q}{F} \quad (5.16)$$

Στην καθοδική περιοχή θα έχουν συμβεί τα εξής:

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

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

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

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

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

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

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

$$\Delta n^{(c)} = n_+^{(c)} - n_+ = -(1 - t_-) \frac{Q}{F} - \frac{Q}{F} = -t_- \frac{Q}{F} \quad (5.17)$$

Συνδυάζοντας τις Εξ. (5.16) και (5.17),

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

συνεπώς ο αριθμός μεταφοράς των νιτρικών ιόντων θα είναι,

$$t_- = \frac{F(\Delta n^{(a)} - \Delta n^{(c)})}{2Q} \quad (5.18)$$

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

$$t_+ = 1 - t_- = 1 - \frac{F(\Delta n^{(a)} - \Delta n^{(c)})}{2Q} \quad (5.19)$$

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

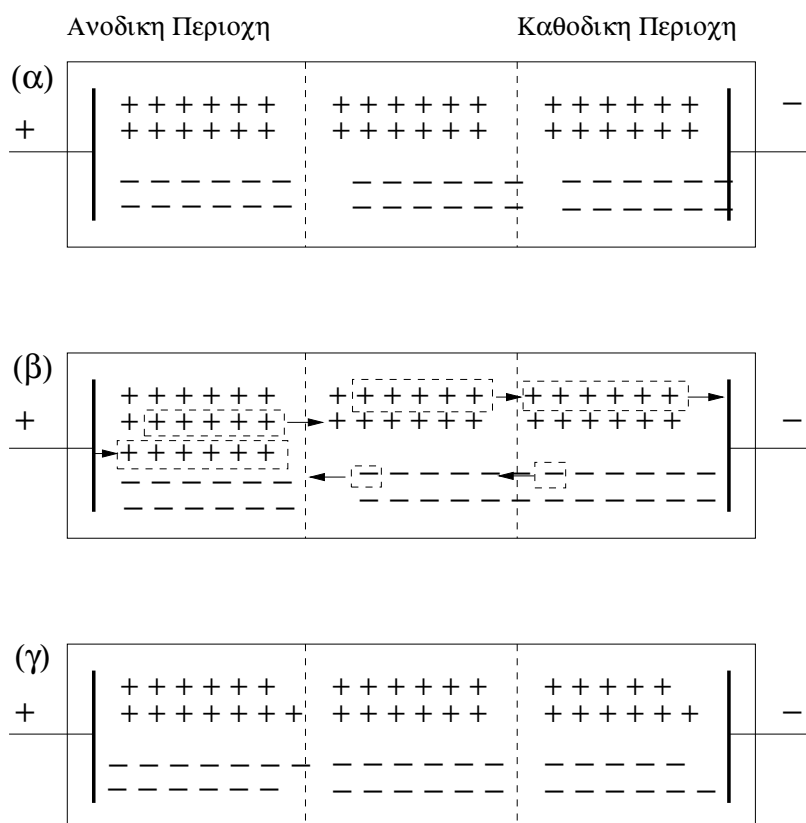
Παράδειγμα 1: Έστω ότι από το ηλεκτρολυτικό κελί διήλθαν $Q = 6F$ C. Έστω επίσης ότι ο αριθμός μεταφοράς των κατιόντων υδρογόνου είναι πέντε φορές μεγαλύτερος από τον αριθμό μεταφοράς των νιτρικών ανιόντων. Λόγω του νόμου του Faraday στην κάθοδο θα έχουν αντιδράσει $n_+ = 6$ mol ιόντων υδρογόνου. Επίσης $n_+^{(c)} = 5$ mol κατιόντων υδρογόνου θα έχουν εισέλθει στην καθοδική περιοχή και $n_-^{(c)} = 1$ mol νιτρικών ανιόντων θα έχουν εξέλθει από την καθοδική περιοχή. Συνεπώς τα θετικά ιόντα έχουν μειωθεί κατά 1 mol και τα αρνητικά ιόντα έχουν μειωθεί και αυτά κατά 1 mol. Άρα, η ποσότητα του ηλεκτρολύτη στην καθοδική περιοχή έχει μειωθεί κατά 1 mol αλλά το διάλυμα παραμένει ηλεκτρικά ουδέτερο, βλ. Σχ. 5.1.

Παράδειγμα 2: Έστω ότι από το ηλεκτρολυτικό κελί διήλθαν $Q = 6F$ C. Έστω επίσης ότι ο αριθμός μεταφοράς των κατιόντων υδρογόνου είναι πέντε φορές μεγαλύτερος από τον αριθμό μεταφοράς των νιτρικών ανιόντων. Λόγω του νόμου του Faraday στην άνοδο θα έχουν παραχθεί $n_+ = 6$ mol ιόντων υδρογόνου. Επίσης $n_+^{(a)} = 5$ mol κατιόντων υδρογόνου θα έχουν εξέλθει από την ανοδική περιοχή και $n_-^{(a)} = 1$ mol νιτρικών ανιόντων θα έχουν εισέλθει στην ανοδική περιοχή. Συνεπώς τα θετικά ιόντα έχουν αυξηθεί κατά 1 mol και τα αρνητικά ιόντα έχουν αυξηθεί και αυτά κατά 1 mol. Άρα, η ποσότητα του ηλεκτρολύτη στην καθοδική περιοχή έχει αυξηθεί κατά 1 mol αλλά το διάλυμα παραμένει ηλεκτρικά ουδέτερο. βλ. Σχ. 5.1.

5.2.3 Η μέθοδος Hittorf

Αποτέλεσμα της διαφορετικής ευκινησίας, που τα ιόντα ενός ηλεκτρολύτη εμφανίζουν κατά την εφαρμογή ομογενούς ηλεκτρικού πεδίου, είναι οι διαφορετικές μεταβολές της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη στους χώρους γύρω από τα ηλεκτρόδια (ανολύτη, καθολύτη) κατά την ηλεκτρόλυση. Πριν τη διατύπωση του νόμου της ανεξαρτησίας της όδευσης των ιόντων από τον Kohlrausch, είχε διατυπωθεί η άποψη, ότι κάθε ιόν συμβάλλει στη μεταφορά του ηλεκτρικού φορτίου κατά τη δίοδο του ρεύματος. Ο J.W. Hittorf το 1853 επινόησε τη μέθοδο προσδιορισμού της συνεισφοράς των ιόντων στη μεταφορά του ηλεκτρικού φορτίου από τις μεταβολές των συγκεντρώσεων στην περιοχή των ηλεκτροδίων λόγω μεταφοράς των ιόντων από και προς αυτά διαμέσου του διαλύματος και λόγω των αντιδράσεων που γίνονται σ αυτά. Η διάταξη φαίνεται διαγραμματικά στο Σχ. 5.2.

Το δοχείο Hittorf έχει σχήμα διπλού U. Το δοχείο αυτό αποτελείται από τρεις διακριτούς χώρους, τους δύο ακραίους και τον κεντρικό. Οι ακραίοι χώροι διαχωρίζονται από τον κεντρικό είτε με ειδικές μεμβράνες που παρεμποδίζουν

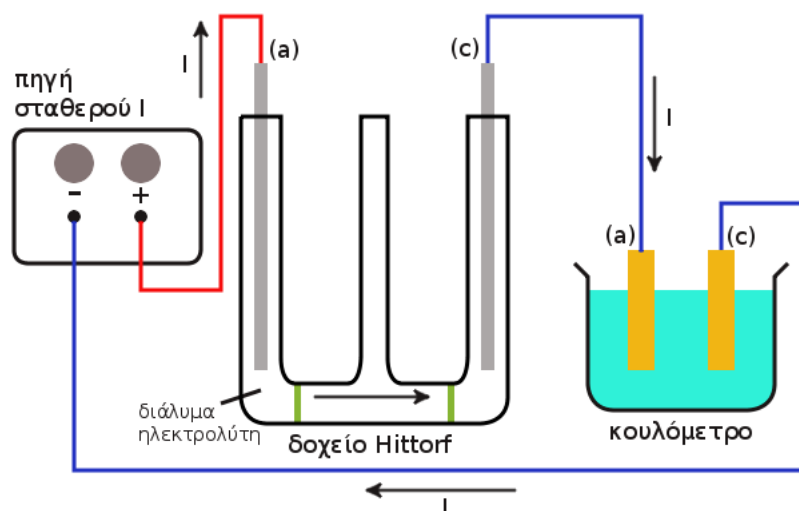


Σχήμα 5.1: Μεταβολή των γραμμομορίων στην καθοδική και ανοδική περιοχή μετά τη διέλευση 6 C. Ο αριθμός μεταφοράς των κατιόντων είναι πέντε φορές μεγαλύτερος από αυτόν των ανιόντων. Τα σύμβολα (+) και (-) σημαίνουν γραμμομόρια ιόντων

την ανάμειξη των διαλυμάτων (αλλά επιτρέπουν την κίνηση των ιόντων) είτε με στενώσεις. Στους δύο ακραίους χώρους του δοχείου Hittorf τοποθετούνται δύο ηλεκτρόδια. Όλοι οι χώροι πληρούνται με ηλεκτρολυτικό διάλυμα (π.χ. HNO_3) το οποίο περιέχει ιόντα ηλεκτρολύτη (π.χ. H^+ και NO_3^-) των οποίων οι αριθμοί μεταφοράς θα πρέπει να προσδιορισθούν.

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

Το κουλόμετρο χαλκού αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια χαλκού εμβαπτισμένα σε διάλυμα CuSO_4 , H_2SO_4 . Σύμφωνα με την συνδεσμολογία που περι-



Σχήμα 5.2: Πειραματική διάταξη Hittorf για τον προσδιορισμό των αριθμών μεταφοράς.

γράφτηκε το ηλεκτρόδιο του κουλομέτρου που είναι συνδεδεμένο με τον αρνητικό πόλο της πηγής δρα ως κάθοδος (c) ενώ το ηλεκτρόδιο του κουλομέτρου που είναι συνδεδεμένο με το ηλεκτρόδιο του δοχείου Hittorf δρα ως άνοδος (a). Στην άνοδο του κουλομέτρου λαμβάνει χώρα η ηλεκτροδιάλυση του ηλεκτροδίου χαλκού,



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



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

$$m_{\text{Cu}}^{(a)} = \frac{Q' M_{\text{Cu}}}{zF} \quad (5.22)$$

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

$$Q' = \frac{zF m_{\text{Cu}}^{(a)}}{M_{\text{Cu}}} \quad (5.23)$$

όπου $z = 2$ και $M_{\text{Cu}} = 63.54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ιδανικά, η ποσότητα Q' που υπολογίζεται από το νόμο του Faraday θα πρέπει να ταυτίζεται με το συνολικό φορτίο Q .

Με δεδομένο ότι η απόδοση του ρεύματος δεν είναι 100%, προκειμένου να προσδιορισθεί το συνολικό φορτίο με μεγαλύτερη ακρίβεια θα πρέπει να μετρηθεί η μάζα χαλκού που παράχθηκε στην κάθοδο, να προσδιορισθεί το φορτίο με τα δεδομένα της καθόδου και στη συνέχεια να βρεθεί ο μέσος όρος του συνολικού φορτίου. Έτσι, μάζα του χαλκού που αποτέθηκε στην κάθοδο του κουλομέτρου θα δίνεται από το νόμο του Faraday,

$$m_{\text{Cu}}^{(c)} = \frac{Q'' M_{\text{Cu}}}{zF} \quad (5.24)$$

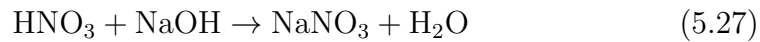
ή,

$$Q'' = \frac{zF m_{\text{Cu}}^{(c)}}{M_{\text{Cu}}} \quad (5.25)$$

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

$$Q = \frac{Q' + Q''}{2} = \frac{zF(m_{\text{Cu}}^{(c)} + m_{\text{Cu}}^{(a)})}{2M_{\text{Cu}}} \quad (5.26)$$

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



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

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

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

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

$$\Delta n^{(a)} = \frac{cV(V^{(a)} - V^0)}{V_s} \quad (5.28)$$

$$\Delta n^{(c)} = \frac{cV(V^{(c)} - V^0)}{V_s} \quad (5.29)$$

όπου οι μεταβολές είναι εκφρασμένες σε mmol. Οι αριθμοί μεταφοράς των κατιόντων υδρογόνου και νιτρικών ανιόντων προσδιορίζονται από τις Εξ. (5.18), (5.19), (5.26), (5.28) και (5.29).

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

Επίσης, θα πρέπει να τονισθούν τα παρακάτω κρίσιμα σημεία:

1. Κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου σε ιοντικό διάλυμα, αφενός γίνεται ηλεκτρόλυση αφετέρου ηλεκτρομεταφορά (ή όδευση) ιόντων στο διάλυμα προς τα ηλεκτρόδια. Τα φαινόμενα είναι εντελώς διαφορετικά συνδέονται όμως στο βαθμό που ο χώρος των ηλεκτροδίων δρα ως σημείο εκκίνησης των βαθμίδων μεταβολής της συγκέντρωσης (dc/dx) και δυναμικού (dV/dx)
2. Στην περίπτωση που στο διάλυμα υπάρχουν περισσότερα από δύο ιόντα, είτε γιατί ο ηλεκτρολύτης διίσταται σε περισσότερα από δύο διαφορετικά ιόντα (π.χ. K_2PO_4), είτε γιατί το διάλυμα είναι μίγμα διαφόρων ηλεκτρολυτών (π.χ. $KCl + NaBr$) το ολικό φορτίο Q , που μεταφέρεται κατά την ηλεκτρόλυση, κατανέμεται σε όλα τα υπάρχοντα ιόντα, ανάλογα με τη συγκέντρωση και την ευκινησία καθενός ξεχωριστά, βλ. Εξ. (5.3). Από την εξίσωση αυτή προκύπτει ότι ο αριθμός μεταφοράς ιόντος μπορεί να μηδενιστεί.

3. Σε ένα μίγμα ηλεκτρολυτών μπορούμε να προσδιορίσουμε τον αριθμό μεταφοράς ενός ιόντος, αν χρησιμοποιήσουμε ως κάθοδο ηλεκτρόδιο ίδιας φύσης με το ιόν του οποίου θέλουμε να προσδιορίσουμε τον αριθμό μεταφοράς. Αυτό συμβαίνει γιατί το ιόν M^{z+} , το οποίο μας ενδιαφέρει, έχει το χαμηλότερο έως και μηδενικό δυναμικό εκφόρτισης στο ηλεκτρόδιο της καθόδου που είναι από M .
4. Η συγγενική σχέση των μεγεθών αγωγιμότητα, ιοντική ευκινησία, ταχύτητα όδευσης και αριθμού μεταφοράς, που εκφράζεται με αρκετές σχέσεις, είναι συνέπεια ότι τα παραπάνω αναφερθέντα μεγέθη ή ιδιότητες των ιόντων προκύπτουν από το γεγονός ότι τα ιόντα εμφανίζουν μια ροή, δηλαδή συμμετέχουν σε διεργασίες ή φαινόμενα μεταφοράς.

5.3 Πειραματικό μέρος

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

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

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

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

Μετά το πέρας της ηλεκτρόλυσης τιτλοδοτούνται $V_s = 5$ ml διαλύματος νιτρικού οξέος από την ανοδική περιοχή με διάλυμα $c = 0.1$ M NaOH. Σημειώνεται ο όγκος $V^{(a)}$. Από την Εξ. (5.28) προσδιορίζεται η μεταβολή της ποσότητας των γραμμομορίων ηλεκτρολύτη στην ανοδική περιοχή, $\Delta n^{(a)}$ σε mmol.

Μετά το πέρας της ηλεκτρόλυσης τιτλοδοτούνται $V_s = 5$ ml διαλύματος νιτρικού οξέος από την καθοδική περιοχή με διάλυμα $c = 0.1$ M NaOH. Σημειώνεται ο όγκος $V^{(c)}$ που καταναλώθηκε. Από την Εξ. (5.29) προσδιορίζεται η μεταβολή της ποσότητας των γραμμομορίων ηλεκτρολύτη στην καθοδική περιοχή, $\Delta n^{(c)}$ σε mmol.

Αποσυνδέονται τα ηλεκτρόδια χαλκού του κουλομέτρου, πλένονται προσεκτικά με νερό και ακετόνη, ξηραίνονται και ζυγίζονται. Προσδιορίζεται η μεταβολή της μάζας της ανόδου, $m_{\text{Cu}}^{(a)}$ και της καθόδου, $m_{\text{Cu}}^{(c)}$ σε mg. Υπολογίζεται το συνολικό φορτίο Q από την Εξ. (5.26) σε mC.

Με δεδομένα τις μεταβολές των ποσοτήτων και το συνολικό φορτίο υπολογίζονται οι αριθμοί μεταφοράς των νιτρικών ανιόντων και των κατιόντων υδρογόνου από τις Εξ. (5.18) και (5.19). Οι βιβλιογραφικές τιμές σε θερμοκρασία $T = 298 \text{ K}$ είναι $t_+ = 0.830$ και $t_- = 0.170$.

Βιβλιογραφία

1. L. I. Antropov, "Theoretical Electrochemistry", University Press of the Pacific, Honolulu, 2001
2. G. Prentice, "Electrochemical Engineering Principles", Prentice-Hall Int. Ed., N.J., 1991
3. J. S. Newman, "Electrochemical Systems", Prentice-Hall, N.J., 1991

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Ηλεκτροδιακά δυναμικά - Τάση διάσπασης

Άσκηση H34/H41

Χ. Καραγιάννη (Καθηγήτρια) και Σ. Πολυμένης (Επικ. Καθηγητής)

6.1 Σκοπός

Σκοπός της άσκησης αυτής είναι (α) η μέτρηση των ηλεκτροδιακών δυναμικών επιλεγμένων ηλεκτροδίων και (β) ο προσδιορισμός της τάσης διάσπασης των HCl, HBr και HJ.

6.2 Ηλεκτροδιακά δυναμικά

Τα ηλεκτροχημικά κελιά διακρίνονται σε Γαλβανικά Στοιχεία και ηλεκτρολυτικά κελιά. Τα Γαλβανικά στοιχεία παρέχουν ηλεκτρική ενέργεια, από την ελάττωση της ελεύθερης ενέργειας (ΔG), που συνοδεύει τις χημικές αντιδράσεις που γίνονται σε αυτά. Τα ηλεκτροχημικά κελιά αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια ή ημιστοιχεία καθένα από τα οποία γενικά, αποτελείται από δύο φάσεις (μία μεταλλική, ένα ιοντικό διάλυμα) σε διαφορετικό δυναμικό η κάθε μία. Αναλυτικότερα: ένα ηλεκτρόδιο αποτελείται από μία μεταλλική ράβδο (M) που είναι βυθισμένη ή σε επαφή με ένα διάλυμα που περιέχει ιόντα του μετάλλου. Είναι προφανές, ότι το χημικό δυναμικό του μετάλλου, (μ_M) είναι διαφορετικό από αυτό του διαλύματος (μ_Δ), επομένως το σύστημα δεν είναι σε ισορροπία. Για να συμβεί αυτό, πρέπει να γίνει κάποια χημική αντίδραση, είτε απόθεση ιόντων χαλκού από τον

ηλεκτρολύτη στη μεταλλική ράβδο, είτε δημιουργία ιόντων μετάλλου, λόγω διαλυτοποίησης του μετάλλου και μετάβασης τους στον ηλεκτρολύτη. Ποιο από τα δύο θα γίνει, είναι θέμα ενεργειακής κυριαρχίας. Π.χ.:



Όπως βλέπουμε από την αντίδραση, όποια από τις δύο κατευθύνσεις και να γίνει, δεν γίνεται σε μία φάση γιατί η διεργασία παράγει ή καταναλώνει ηλεκτρικό φορτίο. Έτσι όποια αντίδραση γίνει, από τις παραπάνω αναφερθείσες, θα οδηγήσει στη δημιουργία διαφοράς δυναμικού μεταξύ των δύο φάσεων. Αν λοιπόν $\mu_M > \mu_{M+\Delta}$, θα συμβεί διάλυση του μετάλλου και θα δημιουργηθούν ιόντα που θα περάσουν στον ηλεκτρολύτη και θα φορτίσουν θετικά τον ηλεκτρολύτη γύρω από το μέταλλο και έτσι θα σχηματιστεί μια διπλοστοιβάδα. Το σημαντικό όμως εδώ είναι, ότι η διαφορά δυναμικού που δημιουργείται εμποδίζει την περαιτέρω διάλυση του μετάλλου. Αντίστοιχα, αν το χημικό δυναμικό των ιόντων του μετάλλου $\mu_{M+\Delta} > \mu_M$ τα ιόντα θα αποτίθενται στο μέταλλο, με αποτέλεσμα η διαφορά δυναμικού που υπάρχει να είναι αντίθετης πολικότητας, και η οποία θα εμποδίζει την περαιτέρω απόθεση ιόντων στο μέταλλο. Σχηματικά αυτά φαίνονται στο παραπάνω σχήμα.

Η μέτρηση δυναμικού ενός ηλεκτροδίου δεν είναι απευθείας δυνατή. Έτσι καταφεύγουμε στην δημιουργία ενός Γαλβανικού Στοιχείου, το οποίου να μπορούμε να μετρήσουμε την ΗΕΔ. Το Γ.Σ. λοιπόν που κατασκευάζουμε είναι ένα στοιχείο, που ως ένα ηλεκτρόδιο έχει το ηλεκτρόδιο, του οποίου θέλουμε να μετρήσουμε το δυναμικό και ως δεύτερο ηλεκτρόδιο του στοιχείου, το ηλεκτρόδιο Υδρογόνου. Το δυναμικό του προτύπου ηλεκτροδίου H_2 (δηλ. της ηλεκτροδιακής αντίδρασης $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$ για $a_{\text{H}^+} = 1$ και $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$) θεωρείται αυθαίρετα ίσο με μηδέν σε όλες τις θερμοκρασίες. Με αναφορά στο δυναμικό της αντίδρασης αυτής, κατετάγησαν τα πρότυπα δυναμικά των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων σε σειρά και έτσι προέκυψε ο πίνακας Πρότυπων Ηλεκτροδιακών Δυναμικών (E^0) ή πίνακας Δυναμικού Αναγωγής, γιατί η αντίδραση που περιγράφεται είναι αναγωγή.

Σύμφωνα με τον Πίνακα των E^0 , τα ηλεκτρόδια των στοιχείων που βρίσκονται ψηλά στον Πίνακα (θετικότερες τιμές E^0) παρουσιάζουν μεγάλη τάση πρόσληψης ηλεκτρονίων (δέκτες e). Αντίθετα εκείνα που βρίσκονται στο κάτω μέρος του πίνακα έχουν την τάση να δώσουν ηλεκτρόνια (δότες e). Από τα παραπάνω προκύπτει ότι όσο θετικότερο είναι το πρότυπο δυναμικό, τόσο ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο είναι το σύστημα, ενώ όσο αρνητικότερο είναι το πρότυπο δυναμικό, τόσο ισχυρότερο αναγωγικό μέσο είναι το σύστημα. Από τις τιμές επίσης των E^0 καθορίζεται και η πολικότητα των ηλεκτροδίων (θετικό, αρνητικό).

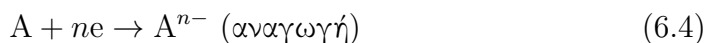
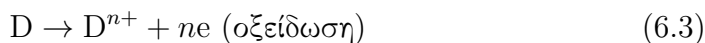
Έτσι σε ένα γαλβανικό στοιχείο η ροή ηλεκτρονίων γίνεται από το αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος) προς το θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος). Δηλαδή η αντίδραση που γίνεται στο αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος), είναι αντίδραση που δίνει ηλεκτρόνια (οξειδωση), ενώ στο θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) γίνεται αντίδραση πρόσληψης ηλεκτρονίων (αναγωγή).

Έτσι το μετρούμενο δυναμικό του στοιχείου εκφράζει το σχετικό δυναμικό του ηλεκτροδίου ως προς ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Επειδή το πρότυπο ηλεκτρόδιο Υδρογόνου παρασκευάζεται και χρησιμοποιείται δύσκολα, για τον ίδιο σκοπό χρησιμοποιούνται στην πράξη άλλα ηλεκτρόδια αναφοράς (καλομέλινα, Ag/AgCl κ.ά.) με γνωστό και σταθερό σε ορισμένες συνθήκες δυναμικό.

Ας επιστρέψουμε όμως στην μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας, που συμβαίνει λόγω μιας χημικής αντίδρασης ή αλλαγή φάσεως και οι μετρήσεις της γίνονται, όταν το σύστημα ισορροπεί. Η σχέση μεταξύ της μεταβολής της πρότυπης ΔG μιας διεργασίας και της σταθεράς χημικής ισορροπίας είναι η γνωστή,

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (6.2)$$

Στην περίπτωση των ηλεκτροχημικών κελιών, η διεργασία που γίνεται ολικά, είναι μια οξειδοαναγωγική αντίδραση. Μια τέτοια αντίδραση είναι η μεταφορά ενός ή περισσοτέρων ηλεκτρονίων μεταξύ ενός δότη (D) και ενός δέκτη (A) ηλεκτρονίων. Οι αντίστοιχες ημιαντιδράσεις είναι,



και η ολική αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων είναι το άθροισμα των ημιαντιδράσεων,



Αν η οξειδωτική αντίδραση γίνεται χωρίς απευθείας μεταφορά των ηλεκτρονίων μεταξύ D και A αλλά ενός εξωτερικού αγωγού, το σύστημα λέγεται Γαλβανικό Στοιχείο και το οποίο μπορεί να παράγει εξωτερικό έργο. Το ηλεκτρικό δυναμικό του αναπτύσσεται από το κελί, είναι ευθεία μέτρηση του ωφέλιμου έργου (δηλ. μη θερμικό) που παράγεται από την αντίδραση.

Η μέγιστη ωφέλιμη ηλεκτρική ενέργεια που είναι δυνατόν να προκύψει από μια οξειδοαναγωγική αντίδραση, πρέπει η αντίδραση να είναι αντιστρεπτή, να γίνεται δηλ. Πολύ κοντά στην ηλεκτροχημική ισορροπία. Αυτό συμβαίνει μόνο όταν η εφαρμοζόμενη τάση μεταξύ των ηλεκτροδίων είναι ελάχιστη μικρότερη ή σχεδόν ίση με την αντίθετη τάση (ΗΕΔ) του αντίστοιχου Γ.Σ. Η μπαταρία ενός κοινού φακού αποτελεί χρήσιμο παράδειγμα. Αν το δυναμικό της μπαταρίας μετρηθεί σε συνθήκες που δεν διέρχεται ρεύμα, το δυναμικό αναπαριστά το μέγιστο ωφέλιμο έργο που μπορεί να αποδώσει η μπαταρία. Αν τώρα, η μπαταρία

πρέπει να αποδώσει αυτό το έργο σε ορισμένο χρόνο, δηλ. να αποδώσει ορισμένη ισχύ (ενέργεια/χρόνο), ένα μετρήσιμο ρεύμα πρέπει να περάσει από εξωτερικό κύκλωμα και αυτό θα προκαλέσει την πτώση του δυναμικού της μπαταρίας.

Η σχέση μεταξύ της μεταβολής της ενέργειας που συνδέεται με την αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων και το δυναμικό του κελιού προκύπτει ως εξής: Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs για μια διεργασία στην οποία παράγεται ηλεκτρικό έργο είναι,

$$dG = -SdT + Vdp + dW_{\text{rev}} \quad (6.6)$$

(αλλά όταν η διεργασία γίνεται υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση τότε $SdT = 0$ και $Vdp = 0$) όπου dW_{rev} το χρήσιμο έργο που προέρχεται από την αντιστρεπτή διεργασία, δηλ. πολύ αργά και κοντά στην ισορροπία διεργασία. Στην περίπτωση μιας αντίδρασης μεταφοράς φορτίου στην οποία ποσότητα φορτίου (dq) μεταφέρεται υπό την επίδραση ηλεκτρικού δυναμικού (E_{rev}) έχουμε,

$$dW_{\text{rev}} = E_{\text{rev}} dq \quad (6.7)$$

Αν η αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίου διεξάγεται σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση και αν η διεργασία γίνεται αρκούντως αργά έτσι ώστε το δυναμικό να είναι σταθερό, η προκύπτουσα μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας είναι,

$$\Delta G = E_{\text{rev}} Q \quad (6.8)$$

όπου Q το ολικό ποσό του μεταφερόμενου φορτίου. Επειδή η ΔG αντιστοιχεί στην μεταβολή ελεύθερης ενέργειας όταν ρέουν, n γραμμομόρια ηλεκτρονίων έχουμε,

$$\Delta G = -nFE_{\text{rev}} \quad (6.9)$$

Στην εξίσωση αυτή το E_{rev} είναι μια εντατική ιδιότητα, γιατί η τιμή του είναι ανεξάρτητη της ποσότητας του υλικού που συγκροτεί το κελί. Από την άλλη πλευρά, το ωφέλιμο έργο είναι εκτατική ιδιότητα.

Για παράδειγμα οι μεγαλύτερες μπαταρίες παρέχουν περισσότερο έργο απ' ότι οι μικρότερες παρόλο που έχουν το ίδιο δυναμικό. Ο συντελεστής μετατροπής που μετατρέπει μια εντατική ιδιότητα σε εκτατική είναι ο n , δηλ. ο αριθμός των γραμμομορίων των ηλεκτρονίων που ρέει στο συγκεκριμένο κελί.

Είναι γνωστό ότι μια αντίδραση προχωράει αυθόρμητα όταν $\Delta G < 0$ και η συνθήκη αυτή προϋποθέτει, ότι το Γ.Σ. Κατά την αυθόρμητη λειτουργία του θα έχει $E_{\text{rev}} > 0$. Για αυτό λέμε ότι η ΗΕΔ ενός Γ.Σ. είναι πάντα θετική.

Η ΗΕΔ ενός Γ.Σ είναι η οριακή τιμή της διαφοράς του ηλεκτρικού δυναμικού των δύο ηλεκτροδίων, όταν η τιμή του ρεύματος που περνά από το στοιχείο είναι μηδέν. Η αριθμητική της τιμή προκύπτει από,

$$E^0 = E_{\Delta}^0 - E_{\text{A}}^0 \quad (6.10)$$

Η έννοια ‘Δεξιά’ (Δ) και ‘Αριστερά’ (Α) αναφέρεται προφανώς στον τρόπο γραφής και όχι κατασκευής του Γ.Σ. Ένα Γ.Σ. γράφεται/παριστάνεται ως εξής: Αριστερά γράφεται το ηλεκτρόδιο με το πιο ηλεκτραρνητικό δυναμικό (χαμηλά στον Πίνακα E^0) δηλ. με την μικρότερη αλγεβρικά τιμή E αναγωγής, το οποίο είναι η άνοδος (δηλ. το αρνητικό ηλεκτρόδιο). Αντίστοιχα Δεξιά γράφεται το πιο ηλεκτροθετικό. Π.χ.:



Όταν πρόκυται να μελετηθεί ένα Γ.Σ., ακολουθείται η εξής πορεία:

1. Προσδιορίζεται η αριθμητική τιμή και η πολικότητα του ηλεκτροδίου
2. Παριστάνεται/γράφεται το στοιχείο σε ευθεία γραμμή με το θετικό πόλο δεξιά
3. Γράφονται οι ημιαντιδράσεις (δηλ. η αντίδραση σε κάθε ηλεκτρόδιο έχοντας υπόψη ότι στο αρνητικό γίνεται οξείδωση και στο θετικό αναγωγή)
4. Γράφεται η ολική αντίδραση ως άθροισμα των ημιαντιδράσεων
5. Υπολογίζεται η ΗΕΔ του Γ.Σ.

Όταν πρόκειται να καθοριστεί η αυθόρμητη αντίδραση ενός Γ.Σ., ακολουθείται η εξής πορεία:

1. Δεδομένης της αντίδρασης λειτουργίας του στοιχείου, καθορίζονται ποιά είναι τα ιόντα που οξειδώνονται ή ανάγονται.
2. Χωρίζονται οι ημιαντιδράσεις των ηλεκτροδίων, ώστε η αναγωγή να αφορά το δεξί ηλεκτρόδιο (θετικό) και η οξείδωση το αριστερό (αρνητικό)
3. Υπολογίζεται η ΗΕΔ του στοιχείου. Αν $E > 0$ τότε η αυθόρμητη αντίδραση οδεύει από τα αριστερά προς τα δεξιά. Αν $E < 0$ τότε η φορά είναι η αντίθετη.

- **ΣΗΜΕΙΩΣΗ 1:** Αν δεν δίνεται ο συμβολισμός του Γ.Σ και δίνονται οι ημιαντιδράσεις και τα E^0 , μια από τις ημιαντιδράσεις αντιστρέφεται (δηλ. Τα προϊόντα γίνονται αντιδρώντα και τα αντιδρώντα προϊόντα). ΠΡΕΠΕΙ σε αυτή την περίπτωση να αλλάξει το πρόσημο του E^0 . Πάντα πρέπει οι ημιαντιδράσεις να είναι εξισορροπημένες ως προς τα ηλεκτρόνια, γι’ αυτό πολλές φορές πρέπει να πολλαπλασιαστούν με τον κατάλληλο συντελεστή. ΠΡΟΣΟΧΗ !!! Το E^0 δεν πολλαπλασιάζεται γιατί όπως αναφέρθηκε είναι εντατική ιδιότητα.

- **ΣΗΜΕΙΩΣΗ 2:** Είναι δυνατόν οι ημιαντιδράσεις να γραφούν ως αντιδράσεις αναγωγής και η τελική αντίδραση να προκύψει ως διαφορά των δύο ημιαντιδράσεων. Η εξίσωση είναι πολύ σημαντική και συχνά θα την συναντάμε στο μάθημα της Ηλεκτροχημείας καθώς πολλές άλλες σχέσεις/εξισώσεις προκύπτουν από αυτή. Είναι η σχέση που επιτρέπει την εφαρμογή της Θερμοδυναμικής στην Ηλεκτροχημεία ή πως η Ηλεκτροχημεία προκύπτει από την Θερμοδυναμική.

6.3 Τάση διάσπασης

Προκειμένου να κατανοηθεί η άσκηση, προϋποτίθεται ότι ο σπουδαστής έχει εξοικειωθεί με τις παρακάτω έννοιες:

Αγωγοί πρώτου είδους: Είναι οι αγωγοί, στους οποίους οι φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος είναι ηλεκτρόνια.

Συνήθως χρησιμοποιούνται τα μέταλλα ή ο γραφίτης (και σπανιότερα ορισμένα καρβίδια, οξείδια, θειούχες ενώσεις και οι Μπερτολίδες ή ημιαγωγοί).

Αγωγοί δεύτερου είδους: είναι οι αγωγοί, στους οποίους οι φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος είναι ιόντα.

Συνήθως χρησιμοποιούνται διαλύματα ή τήγματα ηλεκτρολυτών (και σπανιότερα κολλοειδή συστήματα διασποράς, ορισμένα αέρια ή υγρά και οι στερεές Δαλτωνίδες πάνω από ορισμένη θερμοκρασία).

Ηλεκτρόλυση: Είναι το σύνολο των φυσικών και χημικών δράσεων, οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά την διέλευση συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από αγωγό δεύτερου είδους.

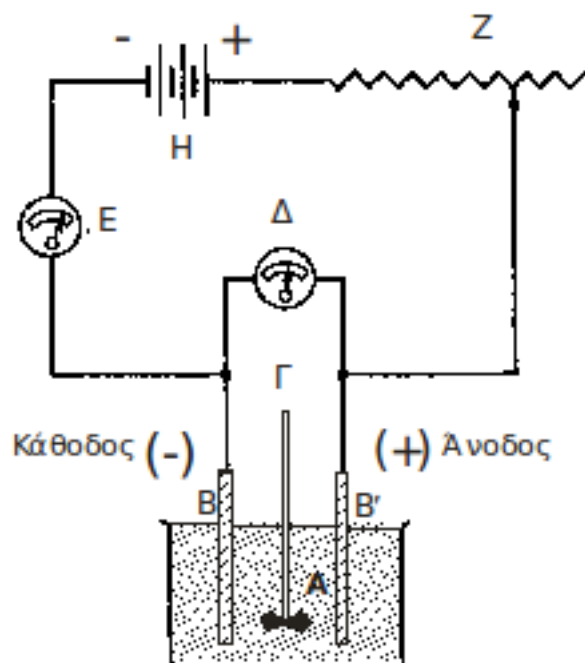
Αποτέλεσμα της ηλεκτρόλυσης είναι η παραγωγή ενός τουλάχιστον χημικού στοιχείου σε ελεύθερη κατάσταση σε ένα τουλάχιστον από τα ηλεκτρόδια του κελιού. Κατά την ηλεκτρόλυση, λοιπόν, η προσφορά ηλεκτρικής ενέργειας έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή χημικών ουσιών.

Ηλεκτρολυτικό κελλί είναι η διάταξη, με την οποία πραγματοποιείται η ηλεκτρόλυση.

Αποτελείται από (Σχ. 6.1 και 6.2α):

- Ένα δοχείο που περιέχει ένα αγωγό δεύτερου είδους, ο οποίος ονομάζεται και **ηλεκτρολυτικό λουτρό**.
- Δύο αγωγούς πρώτου είδους, που ονομάζονται **ηλεκτρόδια** και έχουν συνδεθεί με τους πόλους μιας ηλεκτρικής πηγής συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος ενώ παράλληλα είναι βυθισμένοι μέσα σε ηλεκτρολυτικό λουτρό.

Το ηλεκτρόδιο που έχει συνδεθεί με τον θετικό πόλο της πηγής ονομάζεται άνοδος ενώ το άλλο που έχει συνδεθεί με τον αρνητικό πόλο, κάθοδος.



Σχήμα 6.1: Τυπική διάταξη ηλεκτρόλυσης: Α. Ηλεκτρολυτικό λουτρό, Β-Β' Ηλεκτρόδια, Γ. Αναδευτήρας, Δ. Βολτόμετρο, Ε. Αμπερόμετρο, Ζ. Μεταβλητή αντίσταση, Η. Ηλεκτρική πηγή.

Απαραίτητοι είναι επίσης οι ορισμοί:

Άνοδος (+) ηλεκτρολυτικού κελλιού ονομάζεται το ηλεκτρόδιο, στο οποίο λαμβάνει χώρα οξείδωση π.χ. $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$.

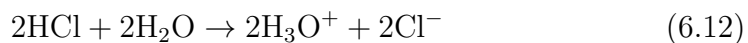
Κάθοδος (-) ηλεκτρολυτικού κελλιού ονομάζεται το ηλεκτρόδιο, στο οποίο λαμβάνει χώρα αναγωγή π.χ. $\text{Cu}^{++} + 2e \rightarrow \text{Cu}$.

Ανολύτης είναι ο χώρος του ηλεκτρολυτικού λουτρού γύρω από την άνοδο.

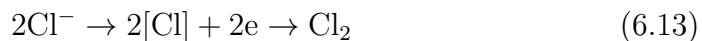
Καθολύτης είναι ο χώρος του ηλεκτρολυτικού λουτρού γύρω από την κάθοδο.

Τάση ηλεκτρολύσης είναι η ελάχιστη τάση, που απαιτείται να εφαρμοστεί εξωτερικά στα ηλεκτρόδια του ηλεκτρολυτικού κελλιού ώστε να λάβει χώρα ηλεκτρόλυση.

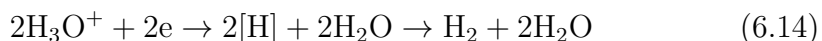
Τάση διάσπασης είναι η τάση ηλεκτρόλυσης, στην περίπτωση που λαμβάνει χώρα διάσπαση του ηλεκτρολυτικού λουτρού ή ενός από τα συστατικά του, π.χ. κατά την διάλυση του υδροχλωρίου στο νερό και την ηλεκτρόλυση του υδατικού διαλύματος, λαμβάνει χώρα διάσπαση του υδροχλωρίου:



δηλαδή, στην άνοδο (+) συμβαίνει η οξείδωση των ιόντων χλωρίου,



ενώ στην κάθοδο (-) η αναγωγή των υδροξονίων,



Γαλβανικό στοιχείο είναι η διάταξη που παράγει συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα από τις χημικές και σπανιότερες φυσικές δράσεις, που λαμβάνουν χώρα μέσα σε αυτό.

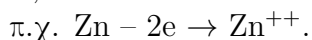
Αποτελείται από :

- Ένα δοχείο που περιέχει ένα αγωγό δευτέρου είδους, ο οποίος ονομάζεται **λουτρό γαλβανικού στοιχείου** (σχήμα 2β) ή δύο διαφορετικά λουτρά, τα οποία όμως βρίσκονται οπωσδήποτε σε ηλεκτρική επαφή μέσω πορώδους περατού διαφράγματος (σχήμα 3) ή ενός ηλεκτρολυτικού συνδέσμου (σχήμα 4).
- Δύο αγωγούς πρώτου είδους, οι οποίοι είναι βυθισμένοι μέσα στο λουτρό του γαλβανικού στοιχείου και ονομάζονται **ηλεκτρόδια**.

Ημιστοιχείο ονομάζεται το σύστημα του ηλεκτροδίου μαζί με το λουτρό του γαλβανικού στοιχείου, στο οποίο το ηλεκτρόδιο είναι βυθισμένο.

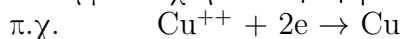
Κάθε γαλβανικό στοιχείο, λοιπόν αποτελείται από δύο ημιστοιχεία, από τα οποία:

Άνοδος (-) γαλβανικού στοιχείου ⁽¹⁾ ονομάζεται το ηλεκτρόδιο, στο οποίο λαμβάνει χώρα οξείδωση κατά την λειτουργία του γαλβανικού στοιχείου,



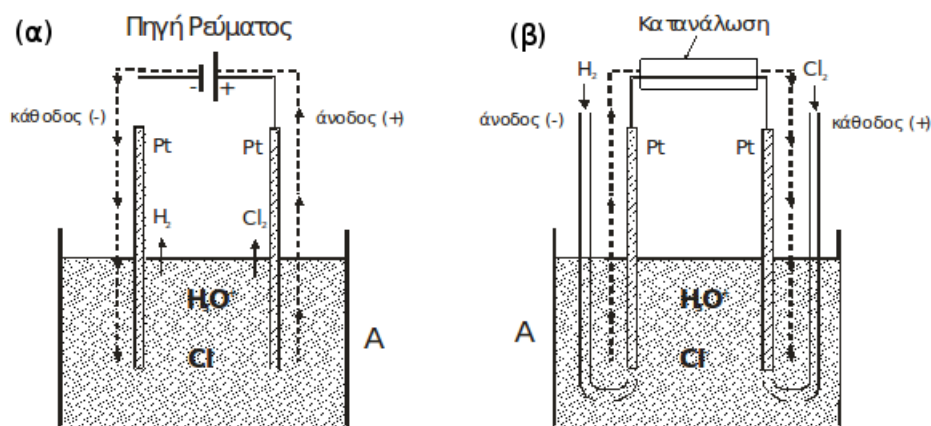
Παρουσιάζει περίσσεια ηλεκτρονίων, άρα αποτελεί τον αρνητικό πόλο του γαλβανικού στοιχείου, γι' αυτό και συμβολίζεται με (-).

Κάθοδος (+) γαλβανικού στοιχείου ονομάζεται το ηλεκτρόδιο, στο οποίο λαμβάνει χώρα αναγωγή κατά τη λειτουργία του γαλβανικού στοιχείου,



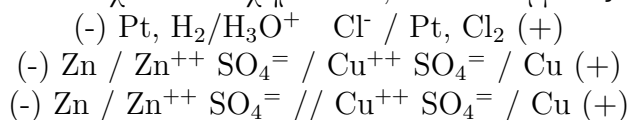
Παρουσιάζει έλλειμμα ηλεκτρονίων, άρα αποτελεί τον θετικό πόλο του γαλβανικού στοιχείου, γι' αυτό και συμβολίζεται με (+).

¹ Να σημειωθεί ότι ενώ και στην άνοδο (+) του ηλεκτρολυτικού κελιού και στην άνοδο (-) του γαλβανικού στοιχείου λαμβάνει χώρα οξείδωση, ωστόσο συμβολίζονται με αντίθετο πρόσημο.



Σχήμα 6.2: (α) Ηλεκτρολυτικό κελί, (β) Γαλβανικό στοιχείο

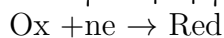
Ο συμβολισμός ενός γαλβανικού στοιχείου περιλαμβάνει τα ηλεκτρόδια και το λουτρό και ξεκινά πάντοτε από τον αρνητικό πόλο αυτού, δηλ. Την άνοδο (-). Έτσι τα γαλβανικά στοιχεία των σχημάτων 2, 3 και 4 συμβολίζονται αντίστοιχα:



Ηλεκτροδιακό δυναμικό ονομάζεται η διαφορά δυναμικού που εμφανίζεται μεταξύ του ηλεκτροδίου και του λουτρού στο οποίο είναι βυθισμένο.

Ονομάζεται και **τάση ηλεκτροδίου**, **δυναμικό ημιστοιχείου** ή **τάση ημιστοιχείου** και συμβολίζεται με $E_{(+)}$ ή $E_{(-)}$ ανάλογα με το αν το ηλεκτρόδιο λειτουργεί ως κάθοδος (+) ή άνοδος (-) αντίστοιχα.

Μπορεί να υπολογιστεί από τον τύπο του Nernst αν είναι γνωστές η ηλεκτροχημική δράση που γίνεται στο ηλεκτρόδιο κατά την λειτουργία του γαλβανικού στοιχείου, οι ενεργότητες του λουτρού καθώς και η θερμοκρασία αυτού. Έστω ότι στην κάθοδο (+) γίνεται η αναγωγή:



Θα είναι:

$$E_{(+)} = E_{(+)}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}}$$

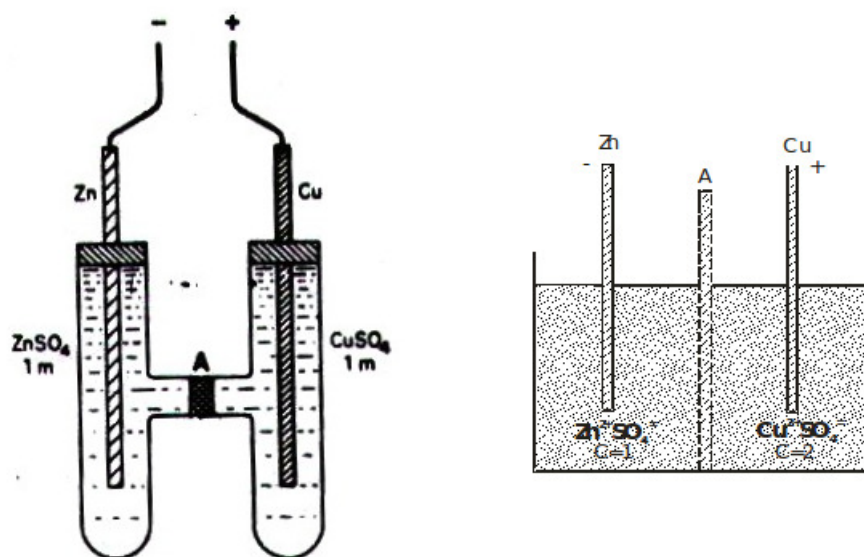
ή στους 25°C :

$$E_{(+)} = E_{(+)}^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}}$$

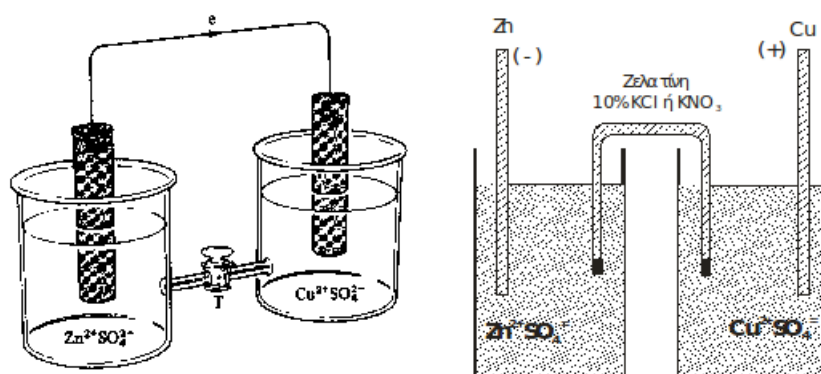
όπου: Ox = η οξειδωτική μορφή

Red = αναγωγική μορφή

n= ο αριθμός των e που εμφανίζονται στην χημική εξίσωση της ηλεκτροχημικής δράσης



Σχήμα 6.3: Στοιχείο Daniel με περατό διάφραγμα



Σχήμα 6.4: Στοιχείο Daniel με ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο

T = απόλυτη θερμοκρασία

R = παγκόσμια σταθερά των ιδανικών αερίων

F = σταθερά Faraday, $F = 96490 \text{ C/g-eq}$

α = ενεργότητα

E° = πρότυπο ηλεκτροδιακό δυναμικό, σταθερό για κάθε ηλεκτροχημική δράση. Είναι η τιμή που παίρνει το ηλεκτροδιακό δυναμικό σε πρότυπες συνθήκες ($T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ atm}$, $\alpha = 1 \text{ mol/L}$). Η τιμή του δίνεται σε πίνακες για ημιαντιδράσεις αναγωγής π.χ. $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$. Κατά την επικρατούσα σύμβαση στοιχεία ηλεκτραρνητικότερα του H_2 έχουν αρνητικό E° (π.χ. $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$, $E^\circ = -0,76 \text{ V}$) ενώ στοιχεία ηλεκτροθετικότερα του H_2 έχουν θετικό E° (π.χ. $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$, $E^\circ = +0,34 \text{ V}$)

Στα αέρια αντί της ενεργότητας χρησιμοποιείται η μερική τους πίεση ενώ η ενεργότητα των στερεών θεωρείται ίση με την μονάδα, π.χ.

Άνοδος (-): $\text{H}_2 - 2e^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{O}^+$

$$E_{(-)} = E_{(-)}^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{P_{\text{H}_2}}$$

Κάθοδος (+): $\text{Cu}^{++} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$

$$E_{(+)} = E_{(+)}^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{a_{\text{Cu}^{++}}}$$

Η τάση, λοιπόν, ενός γαλβανικού στοιχείου, E_{cell} , δίνεται πάντοτε από τη σχέση:

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E_{(+)} - E_{(-)} \\ \text{ή} \quad E_{\text{cell}} &= E_{\text{δεξιό ηλεκτρόδιο}} - E_{\text{αριστερό ηλεκτρόδιο}} \\ \text{ή} \quad E_{\text{cell}} &= E_{\text{πιο ηλεκτροθετικό}} - E_{\text{πιο ηλεκτραρνητικό}} \end{aligned}$$

Άρα για να λειτουργήσει ένα γαλβανικό στοιχείο, δηλ. να εμφανίσει μια διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων του, θα πρέπει να αποτελείται από διαφορετικά ημιστοιχεία. Η διαφοροποίηση των ημιστοιχείων μπορεί να έγκειται είτε στην φύση των ηλεκτροδίων είτε στην φύση του λουτρού. Αν τα ηλεκτρόδια είναι ίδια και το λουτρό της ίδιας χημικής σύστασης, τότε θα πρέπει να υπάρχει διαφορά στην συγκέντρωση ή την θερμοκρασία του λουτρού από το ένα ημιστοιχείο στο άλλο.

Πόλωση, είναι το φαινόμενο, κατά το οποίο σε ένα ηλεκτρόδιο του ηλεκτρολυτικού κελλίου εμφανίζεται διαφορετική τάση, E , κατά τη διέλευση ρεύματος, από την τάση του ηλεκτροδίου, E_{eq} , όταν αυτό βρίσκεται σε ισορροπία. Η τάση πόλωσης, Π , δίνεται από τη σχέση:

$$\Pi = E - E_{\text{eq}}$$

Από τα παραπάνω είναι φανερό ότι για να πραγματοποιηθεί ηλεκτρόλυση, θα πρέπει η εξωτερικά εφαρμοζόμενη τάση ηλεκτρόλυσης (ή διάσπασης)

να αντισταθμίζει την τάση, E_{cell} , του γαλβανικού στοιχείου, που ενδεχομένως σχηματίζεται στη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, την πτώση τάσης λόγω ωμικής αντίστασης του λουτρού και τις υπερτάσεις (βλέπε παρακάτω) των δύο ηλεκτροδίων δηλαδή:

$$V = E_{\text{cell}} + IR + V_u$$

Όπου E_{cell} = τάση γαλβανικού στοιχείου που προϋπήρχε ή δημιουργήθηκε στην διάρκεια της ηλεκτρόλυσης.

I = ένταση ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρολυτικό κελλί

R = ωμική αντίσταση

V_u = σύνολο ανοδικής και καθοδικής υπέρτασης

Ο όρος IR θεωρείται και αυτός ως **τάση της θερμικής πόλωσης**, που είναι είδος αναντιστρεπτής πόλωσης.

Οι υπερτάσεις της ανόδου και της καθόδου, $V_u = |\eta_c| + \eta_a$, θεωρούνται και αυτές τάσεις αναντίστρεπτων πολώσεων που οφείλονται σε λόγους χημικής κινητικής: απαιτείται, δηλαδή, να εφαρμοστεί εξωτερικά μια τάση V_u , η οποία θα επιταχύνει το βραδύτερο στάδιο της απόθεσης, ώστε να καταστεί δυνατή η ηλεκτρόλυση ⁽²⁾.

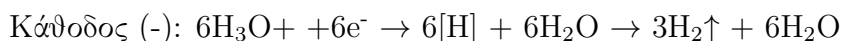
Τέλος η τάση του γαλβανικού στοιχείου, E_{cell} , μπορεί να προκληθεί από μία από τις παρακάτω περιπτώσεις δημιουργίας γαλβανικού στοιχείου ή συνδυασμού αυτών:

A) Προϋπάρχον γαλβανικό στοιχείο. Τα ηλεκτρόδια είναι διαφορετικά στην αρχή της ηλεκτρόλυσης, είναι δηλαδή, διαφορετικά μέταλλα ή το ίδιο μέταλλο με άλλη δευτερεύουσα δομή.

B) Γαλβανικό στοιχείο απόθεσης. Τα προϊόντα που δημιουργούνται κατά την ηλεκτρόλυση επιβάλλονται στα ηλεκτρόδια και αλλοιώνουν την φύση τους. Έτσι κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος HCl με ηλεκτρόδιο Pt παράγεται, όπως είδαμε παραπάνω, H_2 στην κάθοδο (-) και Cl_2 στην άνοδο (+) του ηλεκτρολυτικού κελλιού. Ένα μέρος των προϊόντων αυτών επιβάλλεται στα ηλεκτρόδια και δημιουργείται το γαλβανικό στοιχείο:



Γ) Γαλβανικό στοιχείο λόγω χημικής αντίδρασης. Το προϊόν της ηλεκτρόλυσης αντιδρά με το ηλεκτρόδιο και σχηματίζεται σταθερή χημική ένωση, όπως π.χ. κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος H_2SO_4 με ηλεκτρόδια από Al :



² Όταν η πόλωση αναφέρεται σε ένα από τα δύο ηλεκτρόδια και σε συγκεκριμένη γνωστή ηλεκτροδιακή δράση, τότε ονομάζεται **υπέρταση**, συμβολίζεται η και ορίζεται $\eta = E - E_{\text{eq}}$, όπου E και E_{eq} τα δυναμικά του ηλεκτροδίου, όταν διαρρέεται από ρεύμα πυκνότητας $i \neq 0$ και όταν δεν διαρρέεται από ρεύμα αντίστοιχα. Άρα η υπέρταση εμφανίζεται μόνον εφόσον το ηλεκτρόδιο διαρρέεται από ρεύμα.

Άνοδος (+): $6\text{OH}^- - 6e \rightarrow 3[\text{O}] + 3\text{H}_2\text{O}$ ⁽³⁾

Και στη συνέχεια: $3[\text{O}] + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$.

Έτσι δημιουργείται το γαλβανικό στοιχείο:

(-) Al, H_2 / H_3O^+ $\text{SO}_4^{=}$ / Al_2O_3 / Al (+)

Δ) Γαλβανικό στοιχείο λόγω συγκέντρωσης. Δημιουργείται διαφοροποίηση στη συγκέντρωση του ανολύτη ή/ και του καθολύτη σε σχέση με την συγκέντρωση του υπολοίπου λουτρού. Κατά την ηλεκτρόλυση π.χ. διαλύματος CuSO_4 με ηλεκτρόδια με Cu έχουμε:

Κάθοδος (-): $\text{Cu}^{++} + 2e \rightarrow \text{Cu}$

Άνοδος (+): $\text{Cu} - 2e \rightarrow \text{Cu}^{++}$

Έτσι ο καθολύτης αποκτά μικρότερη ενώ ο ανολύτης μεγαλύτερη συγκέντρωση Cu^{++} σε σχέση με το υπόλοιπο λουτρό, οπότε σύμφωνα με τον τύπο του Nernst η κάθοδος θα εμφανίσει διαφορετικό ηλεκτροδιακό δυναμικό από την άνοδο.

Σύμφωνα με τα παραπάνω η τιμή της τάσης ηλεκτρόλυσης (διάσπασης) μπορεί κατά αρχήν να υπολογιστεί θεωρητικά. Έτσι για τον υπολογισμό της τάσης διάσπασης του HCl υπολογίζονται:

- Η τάση, E_{cell} , του γαλβανικού στοιχείου από τον τύπο του Nernst για τις ηλεκτροχημικές δράσεις:

(-) $\text{H}_2 - 2e + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{O}^+$

(+) $\text{Cl}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Cl}^-$

Συνολικά: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{Cl}^-$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{Cl}^-}^2}{P_{\text{Cl}_2} P_{\text{H}_2}}$$

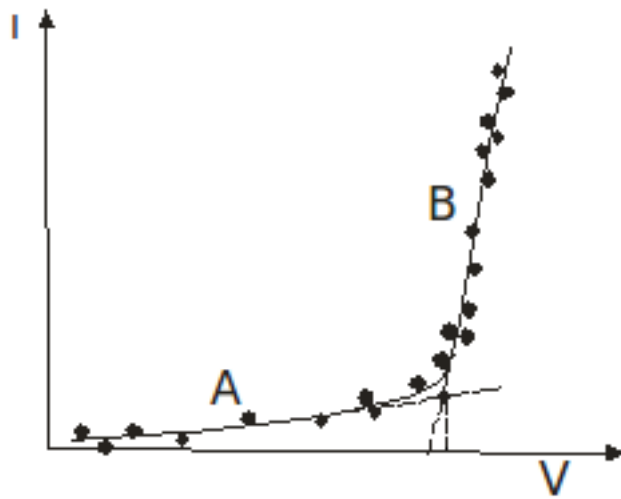
όπου $E_{\text{cell}}^0 = E_{(+)}^0 - E_{(-)}^0 = 1,3595 - 0,0000 = 1,3595 \text{ V}$ και $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = a_{\text{Cl}^-} = 0.5 \text{ mol/l}$, $P_{\text{H}_2} = P_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ atm}$.

- Η τάση θερμικής πόλωσης (IR), εφόσον είναι γνωστή η ειδική αγωγιμότητα (k) του διαλύματος και τα γεωμετρικά στοιχεία του κελιού, από την σχέση:

$$R = \frac{1}{k} \frac{l}{S}$$

όπου l η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων και S η επιφάνεια καθενός ηλεκτροδίου (Βλ. και ΑΣΚ. Η.35, ΑΓΩΓΙΜΟΜΕΤΡΙΑ).

³ Πιο σωστά: $9\text{H}_2\text{O} - 6e \rightarrow 6\text{H}_3\text{O}^+ + 3[\text{O}]$



Σχήμα 6.5: Καμπύλη ρεύματος δυναμικού

- Η καθοδική και ανοδική υπέρταση από την εμπειρική σχέση του Tafel:

$$\eta = \alpha + \beta \ln i$$

όπου α , β σταθερές και i η πυκνότητα του ρεύματος ($i = I/S$)

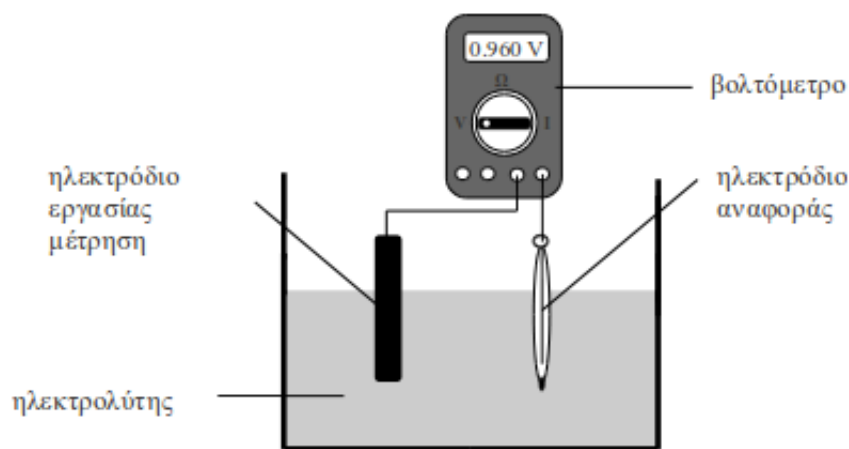
Θα μπορούσε, λοιπόν, να τεθεί το ερώτημα: αφού είναι δυνατόν να υπολογιστεί θεωρητικά η τάση διάσπασης ποιός ο λόγος να προσδιοριστεί και πειραματικά:

Πέρα από την αξία του πειράματος για την επαλήθευση της παραπάνω θεωρίας ή την διαπίστωση κάποιων αποκλίσεων ενδεχομένως από αυτή, ο θεωρητικός υπολογισμός της τάσης διάσπασης δεν είναι πάντα εύκολος: Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των ηλεκτροδίων δεν μπορούν να μετρηθούν πάντοτε με ακρίβεια, οι σταθερές α , β της εμπειρικής σχέσης του Tafel δεν είναι πάντοτε γνωστές και τέλος η ίδια η σχέση Tafel υπόκειται σε πολλούς περιορισμούς. Ας σημειωθεί τέλος ότι ακόμα και ο πειραματικός προσδιορισμός της τάσης θερμικής πόλωσης αγωγιμετρικά σε συνδυασμό με την μέτρηση της υπέρτασης είναι πολύ λιγότερο ευχερές από τον πειραματικό προσδιορισμό της τάσης διάσπασης.

Η καμπύλη, που θα προκύψει από τον πειραματικό προσδιορισμό της τάσης διάσπασης, θα έχει την παρακάτω μορφή (σχήμα 5).

Το σημείο τομής της προέκτασης του τμήματος B της καμπύλης με τον άξονα των τετμημένων V δίνει την ζητούμενη τιμή της τάσης διάσπασης ⁴.

⁴ Από ελάχιστους συγγραφείς (βιβλιογραφία: 8, 20) το ζητούμενο σημείο μπορεί να είναι και η προβολή στον άξονα των τετμημένων της τομής των τμημάτων A και B. Δεν εξηγείται ικανοποιητικά ωστόσο πότε θα λαμβάνεται το ένα ή το άλλο σημείο.



Σχήμα 6.6: Μέτρηση δυναμικού με ηλεκτρονικό βολτόμετρο.

Από το τμήμα Α της καμπύλης διαπιστώνεται ότι περνά ρεύμα μέσα από το κελί και πριν την έναρξη της ηλεκτρόλυσης. Τούτο οφείλεται στην ιδιότυπη δυνατότητα που έχουν τα υδατικά διαλύματα να άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα μέσω των H_3O^+ και OH^- χωρίς τα τελευταία να μετακινούνται. Αυτό επιτυγχάνεται με την μεταπήδηση πρωτονίων και ηλεκτρονίων αντίστοιχα, οπότε το ηλεκτρικό φορτίο μεταφέρεται όπως στους αγωγούς 1^{ου} είδους και κατά συνέπεια ισχύει ο νόμος του Ohm. Στο τμήμα Β της καμπύλης, όπου έχει αρχίσει πλέον να επιτελείται η ηλεκτρόλυση, ισχύει και πάλι ο νόμος του Ohm.

6.4 Πειραματικό μέρος

6.4.1 Προσδιορισμός ηλεκτροδιακών δυναμικών

Αρχικά σε δύο ποτήρια ζέσεως τοποθετείται ο κατάλληλος ηλεκτρολύτης για κάθε ηλεκτρόδιο (CuSO_4 και ZnSO_4 συγκέντρωσης 0.1 M) και στη συνέχεια στον ηλεκτρολύτη τοποθετείται η μεταλλική φάση του ηλεκτροδίου του οποίου το δυναμικό πρόκειται να μετρηθεί. Η μέτρηση του δυναμικού γίνεται με τη χρήση ηλεκτρονικού βολτομέτρου και με τη βοήθεια ηλεκτροδίων αναφοράς καλομέλανα (SCE Saturated Calomel Electrode) και Ag/AgCl , όπως φαίνεται και στο Σχ. 6.6.

Στη συνέχεια ακολουθώντας τη διαδικασία του ηλεκτρονικού βολτομέτρου γίνεται η καταγραφή των αποτελεσμάτων των δυναμικών που λαμβάνονται.

Για τα εξής ηλεκτρόδια ισχύουν οι σχέσεις (στους 20°C σε V)

- Ηλεκτρόδιο υδρογόνου: $E = -0.058\text{pH}$

	Cu/CuSO ₄ 0.1 M	Zn/ZnSO ₄ 0.1 M
Δυναμικό ως προς SCE		
Δυναμικό ως προς Cu/CuSO ₄		
Δυναμικό ως προς ΠΗΥ		
Δυναμικό ως προς Ag/AgCl		

Πίνακας 6.1: Δυναμικά ημιστοιχείων που χρησιμοποιούνται συνήθως ως ηλεκτρόδια αναφοράς (στους 20°C σε mV)

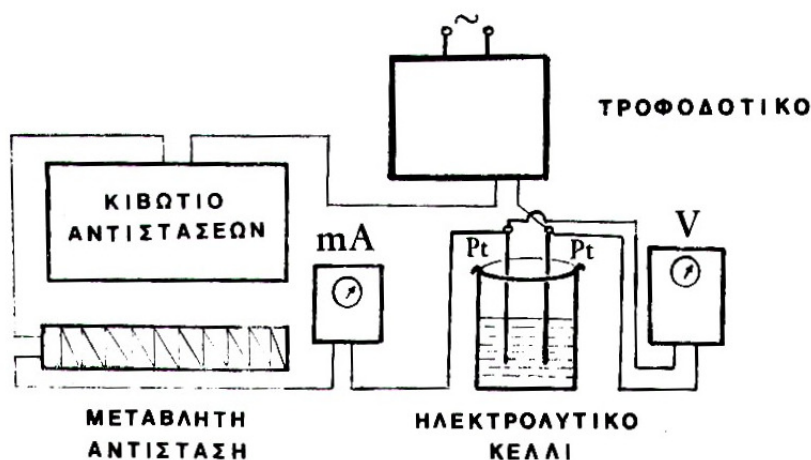
Ημιστοιχείο	Ηλεκτρολύτης	Δυναμικό
Hg/Hg ₂ Cl ₂ /Cl	KCl κορεσμένο	245
Hg/Hg ₂ Cl ₂ /Cl	0.1 M KCl	338.8
Hg/Hg ₂ Cl ₂ /Cl	1 M KCl	281.4
Hg/Hg ₂ SO ₄ /SO ₄ ²⁻	K ₂ SO ₄ κορεσμ.	710
Hg/HgO/OH ⁻	NaOH 1 M	140
Ag/AgCl/Cl ⁻	KCl κορεσμ.	105.8
Ag/AgCl/Cl ⁻	0.1 M KCl	286.7
Ag/AgCl/Cl ⁻	1 M KCl	234.6
Cu/CuSO ₄	CuSO ₄ κορεσμ.	320

- Ηλεκτρόδιο καλομέλανα: $E = 0.2690 - 0.0581a_{\text{Cl}^-}$
- Ηλεκτρόδιο χλωριούχου αργύρου: $E = 0.2222 - 0.0581a_{\text{Cl}^-}$
- Ηλεκτρόδιο κινυδρόνης: $E = 0.7027 - 0.058\text{pH}$

Επίσης ζητείται ο υπολογισμός των δυναμικών που δίνουν τα ηλεκτρόδια Cu/CuSO₄ και Zn/ZnSO₄ ως προς το Πρότυπο Ηλεκτρόδιο Υδρογόνου και ως προς ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl καθώς επίσης και ο συσχετισμός τους με τα πειραματικά αποτελέσματα. Οι υπολογισμοί γίνονται με εφαρμογή της εξίσωσης του Nernst.

6.4.2 Προσδιορισμός τάσης διάσπασης

Σκοπός της άσκησης είναι η εκμάθηση της μεθόδου προσδιορισμού της τάσης διάσπασης διαλυμένου ηλεκτρολύτη. Προσδιορίζεται η τάση διάσπασης των HCl, HBr, και HJ.



Σχήμα 6.7: Πειραματική διάταξη

Χρησιμοποιείται η διάταξη που παρουσιάζεται και περιγράφεται παρακάτω:

Χρησιμοποιείται ανορθωτής για την τροφοδοσία της διάταξης με συνεχές ρεύμα και ένα κιβώτιο αντιστάσεων που φέρει εν σειρά αντιστάσεις 1000 Ω, 2000 Ω, 3000 Ω, 10000 Ω, 20000 Ω, 30000 Ω, και 40000 Ω. Μπροστά από κάθε αντίσταση βρίσκεται τοποθετημένος διακόπτης συνδεδεμένος παράλληλα με κάθε αντίσταση με τη βοήθεια του οποίου η κάθε αντίσταση προστίθεται ή αφαιρείται από το κύκλωμα.

Εν σειρά με το κιβώτιο αντιστάσεων τοποθετείται μεταβλητή ρυθμιστική αντίσταση 1500 Ω και αμπερόμετρο (A), το οποίο συνδέεται με το ένα από τα δύο ηλεκτρόδια λευκόχρυσου (Pt) του ηλεκτρολυτικού κελιού μέσα στο οποίο βρίσκεται το διάλυμα του ηλεκτρολύτη (βλέπε παρατήρηση στο τέλος του πειραματικού μέρους).

Το άλλο ηλεκτρόδιο συνδέεται με τον ανορθωτή.

Η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια του λευκόχρυσου μετράται με τη βοήθεια βολτόμετρου (V) τοποθετημένου παράλληλα με τα ηλεκτρόδια.

α. Τάση διάσπασης HCl

Λαμβάνονται 30 mL διαλύματος HCl 0,5 N, στα οποία διοχετεύεται ρεύμα έχοντας παρεμβάλλει το σύνολο των αντιστάσεων (του κιβωτίου αντιστάσεων και της ρυθμιζόμενης αντίστασης). Μετράται η τάση στα άκρα των ηλεκτροδίων και η ένταση του ρεύματος. Μετρώνται στη συνέχεια οι εκάστοτε τιμές της έντασης και της τάσης αφαιρώντας διαδοχικά και με αυξανόμενο ρυθμό, τις αντιστάσεις του κιβωτίου αντιστάσεων και μειώνοντας τμηματικά με τη βοήθεια

του δρομέα το μέρος της ρυθμιζόμενης αντίστασης που συνυπολογίζεται κάθε φορά στο σύνολο των αντιστάσεων του κυκλώματος.

Σε νεώτερη εργαστηριακή διάταξη η τάση που εφαρμόζεται στα ηλεκτρόδια του ηλεκτρολυτικού κελλιού ρυθμίζεται απευθείας από το τροφοδοτικό χωρίς την παρεμβολή αντιστάσεων. Στην περίπτωση αυτή το κιβώτιο των αντιστάσεων και η μεταβλητή αντίσταση αφαιρούνται από την πειραματική διάταξη.

β. Τάση διάσπασης HBr

Λαμβάνονται 30 mL διαλύματος HCl 0,5 N, στα οποία προστίθενται 1,8 g KBr, οπότε δημιουργείται διάλυμα HBr 0,5 N (η συνύπαρξη KCl ελάχιστα επηρεάζει τη μέτρηση δεδομένου ότι η τάση διάσπασης του KCl είναι πολύ μεγαλύτερη εκείνης του HBr).

Επαναλαμβάνεται η ίδια εργασία όπως παραπάνω.

γ. Τάση διάσπασης HJ

Λαμβάνονται 30 mL διαλύματος HCl 0,5 N, στα οποία προστίθενται 2,5 g KJ (ακριβής ζύγιση), οπότε δημιουργείται διάλυμα HJ 0,5 N.

Επαναλαμβάνεται η ίδια εργασία όπως παραπάνω.

Καταstrώνεται διάγραμμα με τεταγμένες την ένταση του ρεύματος ($1\text{ cm}=0,4\text{ mA}$) και τετμημένες την τάση ($1\text{ cm} = 0,2\text{ V}$).

Με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων χαράσσονται οι πλησιέστερες προς τα σημεία ευθείες. Η αποτέμνουσα της ευθείας στον άξονα των τετμημένων αντιστοιχεί στην τάση διάσπασης του HCl, HBr ή HJ σε κανονικότητα 0,5 N (βλέπε και σχήμα 5)

Η γνώση της τιμής της τάσης διάσπασης μιας ιοντικής ένωσης σε διάλυμα ενδιαφέρει, προκειμένου να γνωρίζουμε την τάση που πρέπει να εφαρμόσουμε βιομηχανικά για να επιτύχουμε απόθεση ενός μετάλλου ή να προκαλέσουμε την έκλυση (ή παραγωγή) ενός αερίου προϊόντος ή παραγωγή οποιασδήποτε άλλης ηλεκτροχημικής δράσης.

Η γνώση της τιμής αυτής ενδιαφέρει επίσης προκειμένου να επιτύχουμε εκλεκτική απόθεση από μίγμα μεταλλικών ιόντων ή συναπόθεση μεταλλοχατιόντων κατά τις γαλβανικές επικαλύψεις (ορείχαλκος).

Τέλος οι καμπύλες τάσης-έντασης στην αναλυτική μέθοδο της πολaroγραφίας είναι χαρακτηριστικές του είδους και του ποσού των προς προσδιορισμό στοιχείων από μίγμα αλάτων.

Η μέθοδος είναι αυτή που χρησιμοποιείται γενικά. Η τάση διάσπασης προσδιορίζεται και με την μέθοδο της πολaroγραφίας.

Παρατηρήσεις:

1. Αντί του κυβωτίου αντιστάσεων που περιγράφηκε παραπάνω, μπορεί να χρησιμοποιηθεί άλλο που φέρει άντρες (=στρεφόμενα κουμπιά), το κα-

θένα από τα οποία στρεφόμενο κατά μια θέση ελαττώνει την αντίσταση κατά 10.000 Ω, 1000 Ω, 10 Ω και 10 Ω.

2. Η μεταβλητή αντίσταση μπορεί να παραληφθεί από το κύκλωμα εφόσον τα τροφοδοτικά που χρησιμοποιούνται έχουν την δυνατότητα μεταβολής της συνεχούς τάσης που παρέχουν.

Προσοχή: Στην τελευταία περίπτωση **δεν** πρέπει να μηδενιστεί η αντίσταση του κιβωτίου, διότι θα περάσει ρεύμα υψηλής έντασης και θα κάψει την ασφάλεια του μιλιαμπερόμετρου.

Ερωτήσεις

1. Να υπολογισθούν οι θεωρητικές τιμές (μέσω της εξίσωσης Nernst) για τις μετρηθείσες πειραματικές τιμές
2. Να προσδιορισθεί από τη σελίδα 117 του παρόντος Οδηγού ποιο ηλεκτρόδιο καλομέλανα χρησιμοποιήθηκε
3. Που αποδίδετε τις αποκλίσεις ανάμεσα στις θεωρητικές και πειραματικές τιμές;
4. Γιατί ο χλωριούχος υδράργυρος (καλομέλανας) συμβολίζεται Hg_2Cl_2 ;

Βιβλιογραφία

1. Δ.Κ.Υφαντής, "Εγχειρίδιο των Φυσικών Χημικών Μεθόδων Ανάλυσης" Ελληνική έκδοση του, "Taschenatlas der Analytik", Georg Schwedt, ed Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1999.
2. C. H. Hamman, A. Hammet, W. Vielstich, "Electrochemistry", Willey - VCH 1998.
3. Δ. Κ. Υφαντής, "Ασκήσεις Ηλεκτροχημείας", έκδοση ΕΜΠ, 1986.
4. Naeser Peschel, "Physikalisch - Chemische Messmethoden" VEB Verlag-Leipzig, 1984.
5. Heinz Ebert, "Elektrochemie" Vogel Verlag, 1978
6. Θ.Σκουλικίδης, "Εργαστηριακές ασκήσεις και μέθοδοι Φυσιχοχημείας και εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας" Αθήναι 1973
7. Ν.Κουλουμπή, "Ηλεκτροχημεία", Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα 2002

8. Βαρνάβα Α., Ασκήσεις Φυσικοχημείας, Μέρος Α' 'Ηλεκτροχημεία', Αθήνα 1982, σ.199-201.
9. Κατάκης Δ., Μαθήματα Ανοργάνου Χημείας, Τόμος Α', Αθήνα 1972, σ. 331-334.
10. Κατάκης Δ. – Πνευματικάκης Γ., Πανεπιστημιακή Ανόργανος Χημεία, Τόμος Α', ΟΕΔΒ, Αθήνα 1987, σ. 424-426.
11. Κουλουμπή Ν., Φυσικοχημεία, Αθήνα 1986, σ. 383-387 και σ. 421-425.
12. Ρακιντζής Ν., Φυσικοχημεία, Αθήνα 1986, σ. 383-387 και σ. 421-425.
13. Σακελλαρίδης Π., Γενική Χημεία, 1. Γενικό Μέρος, 1η Έκδοση, Ε.Μ.Π., Αθήνα 1985, σ. 289-300.
14. Σκουλικίδης Θ., Φυσικοχημεία II1β, Ε' Έκδοση, Ε.Μ.Π., Αθήνα 1984, σ. 259-263 και σ. 266-273.
15. Σκουλικίδης Θ., Φυσικοχημεία II1α, 1β, Ε.Μ.Π., Αθήνα 1985, σ. 221-227 και σ. 285-294 και σ. 307-309.
16. Χρυσουλάκης Γ. , Σύγχρονες Μέθοδοι Διερεύνησης των Ηλεκτροχημικών Αντιδράσεων, 2η Έκδοση, Ε.Μ.Π., Αθήνα 1982, σ. 5-12.
17. Bergmann H. – Trieglaff K. Physikalische Chemie/Wissensspeicher, Verlag Harri Deutsch. Thun, Frankfurt/Main 1979, s. 149-151, 157-158.
18. Bockris J.O' M. – Reddy A.K.N., Modern Electrochemistry, Vol.2, 6th Printing, Plenum, N. York 1977, p. 851-859 and p.862-909.
19. Durney L.J., Electroplating Engineering Handbook, 4th Edition, Van Nostrand Reinhold Co., N.York 1984, p. 226-262
20. Ewing G. W., Instrumental Methods of Chemical analysis, 3rd Edition, McGraw– Hill, N. York 1969, p. 316-332.
21. Ewing G. W., Instrumental Methods of Chemical analysis, 5rd Edition, McGraw– Hill, N. York 1985, p. 327-329 and p.271-273.
22. Eyring H.-Hendenrson D. – Jost W., Physical Chemistry, Vol. IXB Electrochemistry, Academic Press, N.York 1970, p. 551-595.
23. Jager G.E. – Schone K., Lehrwerk Chemie, Arbeitsbuch 5, Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie, VEB Deutscher Verlag, Leipzig 1985, s. 59-62.

24. Ladd M.F.C.-Lee W.H., Introduction to Physical Chemistry, Cambridge University Press, Cambridge 1986, p. 251-257 and p. 260-261.
25. Lowenheim F.A., Modern Electroplating, 3rd Edition, J.Wiley, N. York 1974, p. 1-5, p.16-17 and p.21-22.
26. Maron S.H.- Prutton C. F., Principles of Physical Chemistry, 4th Edition, McMillan Co., N.York 1965, p. 523-538.
27. Moore W.J., Physical Chemistry, 4th Edition, Longmans, London 1968, p. 402-408.
28. Skulikidis Th., Elementares Praktikum der Physikalischen Chemie, Wissenschaftliche verlagsgesellschaft MBH, Stuttgart 1964, pp. 98-101.
29. I. Mills (ed.): Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, IUPAC, Blackwell Scientific Publications, Oxford, U.K., 1989, pp. 51-52.
30. P.W. Atkins: Physical Chemistry, 3rd ed., Oxford University Press, Oxford, U.K., 1989, pp. 794-801 (Overvoltage).
31. G.M. Barrow: Physical Chemistry, 5th ed., MacGraw Hill Book Co., New York, NY, 1988, pp.768-776 (Overpotential).
32. Y. Gerasimov et al.: Physical Chemistry, 3rd print., Mir Publishers, Moscow, USSR, 1985, Vol.2, pp. 5777-587.
33. D.R. Crow: Principles and Applications of Electrochemistry, 3rd ed., Chapman and Hall Ltd, London, U.K., 1988, pp. 179-181.
34. S. Glasstone: An Introduction to Electrochemistry, 10th print., Affiliated East- West Press Private Ltd., New Delhi, India, 1989, pp. 440-442.
35. M.S. Yadav: Electrochemistry, Annual Publication, New Delhi, India, 1990, pp. 199-214.
36. L.I. Antropov: Theoretical Electrochemistry, Mir Publishers, Moscow, USSR, 1972, pp. 315, 413, 443 (Overpotential).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Ηλεκτροχημική σύνθεση υποξειδίου του χαλκού

Άσκηση H60

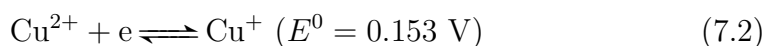
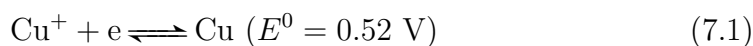
Α. Καραντώνης (Επίκουρος Καθηγητής), Ε. Ντάφλου (ΕΔΙΠ)

7.1 Σκοπός

Σκοπός της άσκησης είναι η ηλεκτροχημική σύνθεση υποξειδίου του χαλκού, Cu_2O , από σύρμα χαλκού, ο υπολογισμός της απόδοσης ρεύματος της διεργασίας και ο ποιοτικός προσδιορισμός των προϊόντων με χημική μέθοδο.

7.2 Η κατάσταση του χαλκού με αριθμό οξείδωσης (I)

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



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



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

$$\Delta G = -nFE \quad (7.4)$$

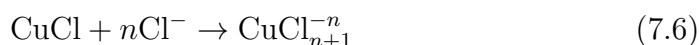
όπου $n = 1$ ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται και $F = 96485.33$ C/mol η σταθερά του Faraday. Για την αντίδραση της Εξ. (7.3) προκύπτει ότι $\Delta G = -35699.57$ J/mol. Συνεπώς, η αντίδραση της Εξ. (7.3) είναι αυθόρμητη (η μεταβολή της ενέργειας Gibbs είναι αρνητική). Από την τιμή της ΔG μπορεί να προσδιορισθεί και η τιμή της σταθεράς ισορροπίας $K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2}$, από την σχέση,

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (7.5)$$

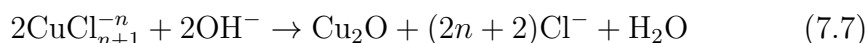
όπου $R = 8.314$ J/mol·K η σταθερά των αερίων και T η θερμοκρασία. Για $T = 298$ K προκύπτει ότι $K = 1.81^6$, συνεπώς η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά. Η παραπάνω ανάλυση υποδηλώνει ότι τα ιόντα του μονοσθενούς χαλκού δεν είναι σταθερά σε υδατικό διάλυμα καθώς αντιδρούν με μία αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής (disproportionation reaction), Εξ. (7.3), και δίνουν στοιχειακό χαλκό και ιόντα δισθενούς χαλκού.

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

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



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



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

Τα στοιχεία που αναφέρθηκαν επιτρέπουν την ηλεκτροχημική σύνθεση Cu_2O με πρώτη ύλη τον στερεό χαλκό. Ένα σύρμα ή έλασμα χαλκού εμβαπτίζεται σε αλκαλικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου. Ο στερεός χαλκός συνδέεται με τον

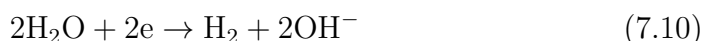
θετικό πόλο μίας ηλεκτρικής πηγής ώστε να λειτουργεί ως άνοδος. Επίσης, στο διάλυμα εμβαπτίζεται ένα άλλο μέταλλο και συνδέεται με τον αρνητικό πόλο της πηγής ώστε να λειτουργεί ως κάθοδος. Στην άνοδο (το ηλεκτρόδιο χαλκού) θα συμβεί η οξείδωση (ηλεκτροδιάλυση) του χαλκού,



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



Η περίσσεια, όμως, των ιόντων χλωρίου στο διάλυμα θα προσβάλει χημικά το CuCl σύμφωνα με την αντίδραση της Εξ. (7.6) και θα προκύψουν τα ευδιάλυτα σύμπλοκα CuCl_{n+1}^{n-} στο διάλυμα. Τέλος, τα υδροξύλια του διαλύματος θα αντιδράσουν με τα σύμπλοκα CuCl_{n+1}^{n-} , σύμφωνα με την αντίδραση της Εξ. (7.7) και θα σχηματισθεί Cu_2O , το οποίο θα καταβυθισθεί. Στην κάθοδο, πραγματοποιείται η αναγωγή του νερού,



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

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

7.3 Πειραματικό μέρος

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

Παρασκευάζεται διάλυμα 250 g/L NaCl, 1 g/L NaOH και τοποθετείται στο ηλεκτρολυτικό κελί. Μέσα στο κελί εμβαπτίζονται δύο ελάσματα χαλκού. Αυτό με την μικρότερη επιφάνεια ζυγίζεται και στη συνέχεια συνδέεται με τον θετικό

πόλο της ηλεκτρικής πηγής και καθίσταται άνοδος, ενώ αυτό με την μεγαλύτερη επιφάνεια συνδέεται με ένα από τα δύο ηλεκτρόδια του κουλομέτρου και θα λειτουργεί ως κάθοδος.

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



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



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

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

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

$$q_1 = \frac{nF\Delta m_1}{M_{\text{Cu}}} \quad (7.13)$$

$$q_2 = \frac{nF\Delta m_2}{M_{\text{Cu}}} \quad (7.14)$$

$$q_{\text{exp}} = \frac{q_1 + q_2}{2} \quad (7.15)$$

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

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

$\Delta m_a,$

$$q = \frac{nF\Delta m_a}{M_{\text{Cu}}} \quad (7.16)$$

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

$$\epsilon_c = \frac{q}{q_{\text{exp}}} \quad (7.17)$$

7.4 Υπολογισμοί

Ζητείται να υπολογιστούν,

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

Βιβλιογραφία

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

Ηλεκτρολυτική παραγωγή χλωρίου

Άσκηση H61

A. Καραντώνης (Επίκουρος Καθηγητής)

8.1 Ηλεκτρόλυση διαλύματος ιόντων χλωρίου και προϊόντα

8.1.1 Παραγωγή χλωρίου

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



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

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_{\text{Cl}_2}}{c_{\text{Cl}^-}^2} = 1.36 - 0.059 \log c_{\text{Cl}^-} \quad (8.2)$$

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

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



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



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



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



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

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



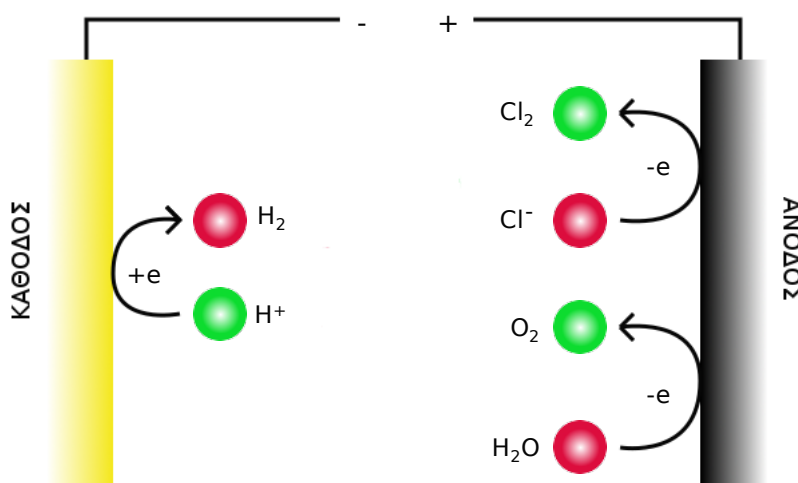
ενώ, σε όξινο περιβάλλον η αντίδραση γράφεται,



με πρότυπο δυναμικό $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1.23 \text{ V}$. Παρατηρούμε ότι αυτή η αντίδραση είναι ενεργειακά προτιμητέα έναντι της παραγωγής χλωρίου καθώς το δυναμικό της είναι αρνητικότερο. Το δυναμικό της αντίδρασης έκλυσης οξυγόνου γίνεται ακόμα αρνητικότερο σε αλκαλικά διαλύματα, όπως φαίνεται από την εφαρμογή της εξίσωσης Nernst,

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2} c_{\text{H}^+}^4 = 1.23 - 0.059\text{pH} \quad (8.9)$$

Η δεύτερη ισότητα ισχύει για $p_{\text{O}_2} = 1$ και $T = 298 \text{ K}$. Συνεπώς, εφόσον ο στόχος της διεργασίας είναι η παραγωγή χλωρίου, θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν διαλύματα αλατόνευρου με ουδέτερο ή όξινο pH. Για παράδειγμα, σε pH 7



Σχήμα 8.1: Σχηματική αναπαράσταση των αντιδράσεων που συμβαίνουν κατά την ηλεκτρόλυση αλατόνευρου.

το δυναμικό έκλυσης οξυγόνου είναι 0.822 V. Επίσης να σημειωθεί ότι η ύπαρξη αυτής της αντίδρασης, δηλαδή της αντίδρασης παραγωγής οξυγόνου, μειώνει την απόδοση ρεύματος για την παραγωγή χλωρίου, δεδομένου ότι συμβαίνει ανταγωνιστικά στην ίδια ηλεκτροδιακή επιφάνεια.

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

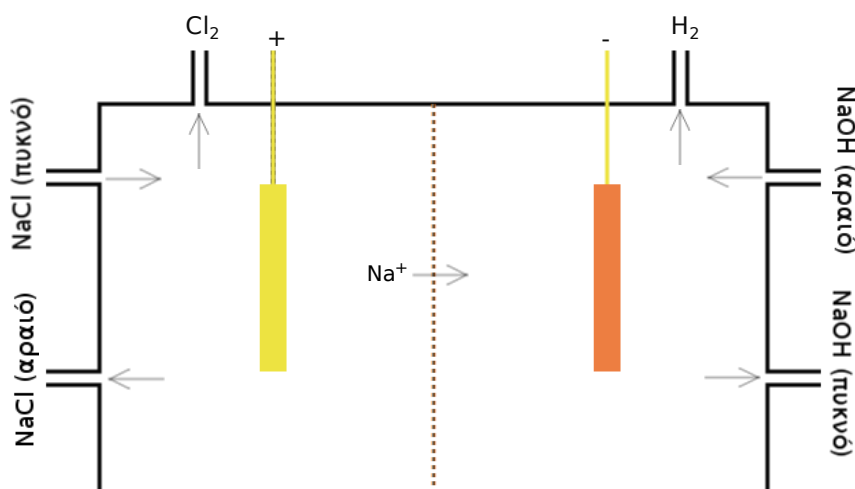


ή ισοδύναμα, σε όξινο περιβάλλον,



με πρότυπο δυναμικό $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ V}$. Η αντίδραση παραγωγής υδρογόνου στην κάθοδο έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του pH στον καθοδικό χώρο, δηλαδή το σχηματισμό υδροξυλίων. Συνεπώς, εφόσον ο ηλεκτρολύτης είναι το χλωριούχο νάτριο, NaCl, τότε ως προϊόν στην κάθοδο έχουμε και την παραγωγή υδροξειδίου του νατρίου, NaOH. Σχηματική αναπαράσταση των αντιδράσεων που συμβαίνουν κατά την ηλεκτρόλυση αλατόνευρου παρουσιάζονται στο Σχ. 8.1.

Από τα παραπάνω διαπιστώνουμε ότι το pH είναι μία σημαντική παράμετρος που καθορίζει την απόδοση της ηλεκτροχημικής παραγωγής χλωρίου. Εφόσον η αντίδραση έκλυση χλωρίου γίνεται με μεγάλη απόδοση ρεύματος (δηλαδή αν η έκλυση οξυγόνου αγνοηθεί), ανεξάρτητα του pH το αρχικού διαλύματος



Σχήμα 8.2: Σχηματική αναπαράσταση αντιδράσεων διαχωρισμένου χώρου ηλεκτρόλυση αλατόνερου. Αριστερός χώρος: Ανοδικός όπου συμβαίνει παραγωγή χλωρίου. Δεξιός χώρος: Καθοδικός, όπου συμβαίνει παραγωγή υδρογόνου και καυστικού καλίου. Διακεκομμένη γραμμή: Μемβράνη μη-περατή σε υδροξύλια.

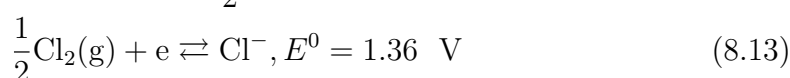
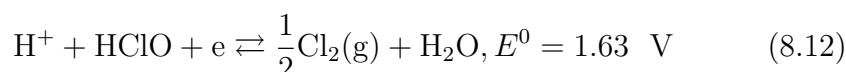
ιόντων χλωρίου, κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης το pH θα γίνεται διαρκώς μεγαλύτερο (το διάλυμα θα καθίσταται αλκαλικότερο) λόγω της αντίδρασης που συμβαίνει στην κάθοδο.

Για το λόγο αυτό, αν ο στόχος της διεργασίας είναι η παραγωγή χλωρίου τότε η ηλεκτρόλυση πρέπει να γίνει σε *αντιδραστήρα διαχωρισμένου χώρου*. Μία σχηματική αναπαράσταση φαίνεται στο Σχ. 8.2. Ο αριστερός χώρος αποτελεί την περιοχή της ανόδου, όπου συμβαίνει η οξείδωση των ιόντων χλωρίου σε αέριο χλώριο (και η παραγωγή οξυγόνου). Στον χώρο αυτό εισέρχεται πυκνό διάλυμα χλωριούχου νατρίου και εξέρχεται αραιωμένο καθώς μία ποσότητα ιόντων χλωρίου έχει αντιδράσει. Ο δεξιός χώρος αποτελεί την περιοχή της καθόδου, όπου συμβαίνει η αναγωγή του νερού προς αέριο υδρογόνο. Στην περιοχή αυτή εισέρχεται αραιό διάλυμα καυστικού νατρίου και εξέρχεται πυκνότερο. Η περίσσεια διαχωρίζεται ώστε να αποτελέσει προϊόν και το υπόλοιπο αραιό διάλυμα εισέρχεται ξανά στον αντιδραστήρα. Η διακεκομμένη γραμμή παριστάνει μία εκλεκτική μεμβράνη που δεν επιτρέπει την διέλευση ανιόντων (υδροξυλίων) από τον καθοδικό στον ανοδικό χώρο.

8.1.2 Παραγωγή υποχλωριώδους νατρίου

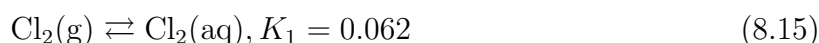
Διαλύματα όξο-οξέων του χλωρίου μπορούν να παρασκευαστούν κατά την αντίδραση του ελεύθερου χλωρίου με νερό ή με αλκαλικά υδατικά διαλύματα. Τα παρακάτω όξο-οξέα του χλωρίου είναι γνωστά αλλά μόνο το τελευταίο υπάρχει σε καθαρή μορφή: HClO , HClO_2 , HClO_3 και HClO_4 .

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



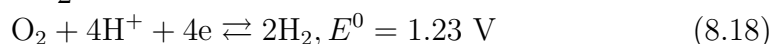
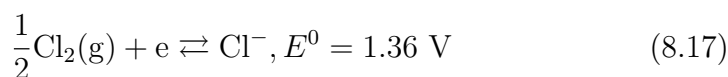
Από τις παραπάνω αντιδράσεις παρατηρούμε ότι τα υποχλωριώδη ιόντα, ClO^- , μπορούν να αναχθούν στην κάθοδο, είτε προς αέριο χλώριο αν το διάλυμα είναι όξινο, βλ. Εξ. (8.12), είτε προς ιόντα χλωρίου αν το διάλυμα είναι ουδέτερο ή αλκαλικό, βλ. Εξ. (8.14). Οι αντιδράσεις αυτές θα πρέπει να ληφθούν υπόψη αν η παραγωγή υποχλωριωδών γίνεται σε αντιδραστήρα ενός χώρου, καθώς μέρος των παραγόμενων στην άνοδο ClO^- θα καταναλώνονται στην κάθοδο.

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

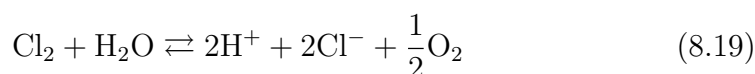


Η πρώτη αντίδραση περιγράφει την ισορροπία μεταξύ χλωρίου στην αέρια κατάσταση, $\text{Cl}_2(\text{g})$, και του χλωρίου στην επιδιαλυτωμένη μορφή τους, $\text{Cl}_2(\text{aq})$. Η δεύτερη αντίδραση είναι η αντίδραση αυτο-οξειδοαναγωγής όπου ένα άτομο από το μόριο του χλωρίου ανάγεται σε ιόν χλωρίου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

Αν ληφθούν υπόψη οι αντιδράσεις,



τότε προκύπτει,



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

Από τα παραπάνω δεδομένα, στην ισορροπία ισχύουν τα εξής:

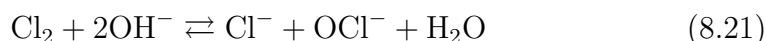
- Συνολική διαλυτότητα του Cl_2 : 0.091 mol/L
- Συγκέντρωση του $\text{Cl}_2(\text{aq})$: 0.061 mol/L
- Συγκεντρώσεις $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = [\text{HOCl}]$: 0.030 mol/L

8.1.3 Παραγωγή υποχλωριώδους οξέος

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



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



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

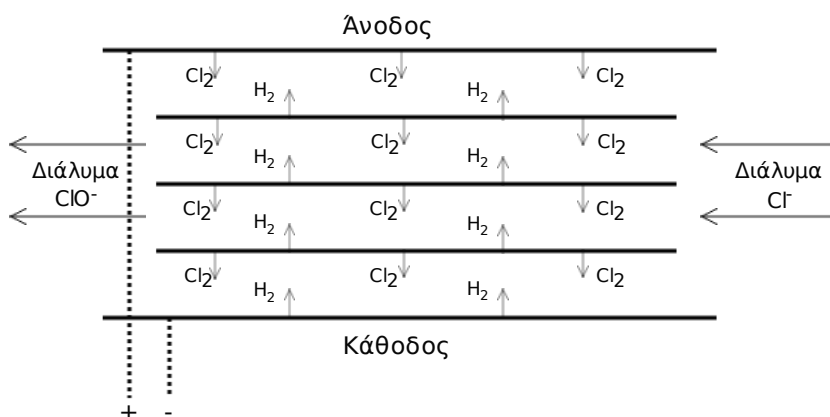
Παρόλα αυτά το υποχλωριώδες οξύ υπόκειται κι αυτό σε αυτο-οξειδοαναγωγή,



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

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

Η παραγωγή 'ενεργής χλωρίνης' για την απορρύπανση του νερού ή την παρασκευή διαλυμάτων υποχλωριωδών ιόντων μπορεί να γίνει σε αντιδραστήρα ενός χώρου, με τη χρήση ανόδου, καθόδου και συστοιχιών διπολικών ηλεκτροδίων. Τα διπολικά ηλεκτρόδια είναι ηλεκτρόδια τα οποία είναι εμβαπτισμένα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα και τοποθετούνται μεταξύ της ανόδου και της καθόδου, χωρίς τα υπάρχει ηλεκτρονιακή αγωγή μεταξύ τους. Με εφαρμογή διαφοράς δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου τα διπολικά ηλεκτρόδια πολώνονται λόγω της δημιουργίας ηλεκτρικού πεδίου μεταξύ ανόδου και καθόδου. Έτσι, η μία πλευρά ενός διπολικού ηλεκτροδίου δρα ως άνοδος και



Σχήμα 8.3: Σχηματικό διάγραμμα αντιδραστήρα με άνοδο, κάθοδο και τρία διπολικά ηλεκτρόδια. Η άνω πλευρά των διπολικών ηλεκτροδίων λειτουργεί ως κάθοδος και η κάτω ως άνοδος. Χλώριο παράγεται στην άνοδο και σε όλες (τρεις) τις ανοδικές πλευρές των διπολικών ηλεκτροδίων

η άλλη ως κάθοδος. Συνεπώς, η παραγωγή του προϊόντος (στην περίπτωση που μελετάται, του χλωρίου) δεν περιορίζεται στην επιφάνεια της ανόδου αλλά συμβαίνει και στην ανοδική επιφάνεια όλων των διπολικών ηλεκτροδίων που παρεμβάλλονται μεταξύ ανόδου και καθόδου. Μία σχηματική αναπαράσταση ενός διπολικού αντιδραστήρα παρουσιάζεται στο Σχ. 8.3.

8.2 Μοντελοποίηση αντιδραστήρα χλωρίωσης

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

Αναφορικά με τις κινητικές εξισώσεις των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων θεωρούμε ότι αυτές ακολουθούν την εξίσωση Tafel. Έτσι, για την αντίδραση παραγωγής χλωρίου και οξυγόνου στην άνοδο ισχύει,

$$\eta_{\text{Cl}_2} = -\beta_{\text{Cl}_2} \log i_{\text{Cl}_2}^0 + \beta_{\text{Cl}_2} \log i_{\text{Cl}_2} \quad (8.23)$$

$$\eta_{\text{O}_2} = -\beta_{\text{O}_2} \log i_{\text{O}_2}^0 + \beta_{\text{O}_2} \log i_{\text{O}_2} \quad (8.24)$$

i_{Cl_2} είναι η πυκνότητα ρεύματος που αντιστοιχεί στην παραγωγή χλωρίου, i_{O_2} η πυκνότητα ρεύματος που αντιστοιχεί στην παραγωγή οξυγόνου, β_{Cl_2} και β_{O_2} οι

συντελεστές Tafel, $i_{\text{Cl}_2}^0$ και $i_{\text{O}_2}^0$ οι αντίστοιχες πυκνότητες ρεύματος ανταλλαγής. Τέλος, εξ ορισμού, οι υπερτάσεις είναι,

$$\eta_{\text{Cl}_2} = \Delta\Phi_a - E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} \quad (8.25)$$

$$\eta_{\text{O}_2} = \Delta\Phi_a - E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} \quad (8.26)$$

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

$$i^{\beta_{\text{Cl}_2}-\beta_{\text{O}_2}} = \frac{(1-\epsilon_c)^{\beta_{\text{O}_2}}}{\epsilon_c^{\beta_{\text{Cl}_2}}} \frac{(i_{\text{Cl}_2}^0)^{\beta_{\text{Cl}_2}}}{(i_{\text{O}_2}^0)^{\beta_{\text{O}_2}}} 10^{-\Delta E_{\text{eq}}} \quad (8.27)$$

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

$$I^{\beta_{\text{Cl}_2}-\beta_{\text{O}_2}} = \frac{(1-\epsilon_c)^{\beta_{\text{O}_2}}}{\epsilon_c^{\beta_{\text{Cl}_2}}} \frac{(i_{\text{Cl}_2}^0)^{\beta_{\text{Cl}_2}}}{(i_{\text{O}_2}^0)^{\beta_{\text{O}_2}}} A^{\beta_{\text{Cl}_2}-\beta_{\text{O}_2}} 10^{-\Delta E_{\text{eq}}} \quad (8.28)$$

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

$$\frac{dm_{\text{Cl}_2}}{dt} = (N+1) \frac{\epsilon_c I M_r(\text{Cl}_2)}{2F} \quad (8.29)$$

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

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

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

$$n_{\text{Cl}_2} = (N+1) \frac{It}{2F} \quad (8.30)$$

- Θεωρούμε ότι τα γραμμομόρια αυτά αντιδρούν ποσοτικά προς ClO^- , σύμφωνα με την Εξ. (8.21). Συνεπώς,

$$n_{\text{ClO}^-} = n_{\text{Cl}_2} \quad (8.31)$$

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

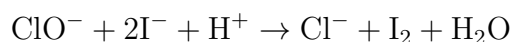
$$\alpha = \frac{c_{\text{ClO}^-} V}{n_{\text{ClO}^-}} \quad (8.32)$$

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

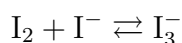
8.3 Ποσοτικός προσδιορισμός ενεργού χλωρίου

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

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

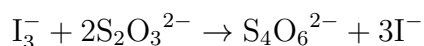


- Το ιώδιο διαλύεται στο νερό προς τρι-ιώδιο,



Το διάλυμα χρωματίζεται σκούρο καστανό.

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



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

$$c_{\text{ClO}^-} = \frac{c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2V_{\text{ClO}^-}} \quad (8.33)$$

όπου $c_{S_2O_3^{2-}}$ η συγκέντρωση του διαλύματος $S_2O_3^{2-}$ και $V_{S_2O_3^{2-}}$ ο όγκος του που καταναλώθηκε. Τέλος, V_{ClO^-} είναι ο όγκος του δείγματος διαλύματος υποχλωριωδών.

8.4 Πειραματική διαδικασία

1. *Παρασκευή διαλυμάτων αλατόνερου:* Παρασκευάζεται διάλυμα χλωριούχου νατρίου 3.5% w/w διαλύοντας 35 g NaCl σε 1000 mL απεσταγμένο νερό. Θεωρούμε ότι η πυκνότητα του νερού είναι 1 g/mL.
2. *Παρασκευή διαλυμάτων τιτλοδότησης:*
 - Παρασκευή διαλύματος $Na_2S_2O_3$ συγκέντρωσης 0.2 M: Ζυγίζονται 12.5 g ένυδρων κρυστάλλων θειοθειικού νατρίου και τοποθετούνται σε ογκομετρική φιάλη τω 250 mL μαζί με 0.025 g ανθρακικού νατρίου. Η φιάλη γεμίζει με απιονισμένο νερό ως τη χαραγή.
 - Παρασκευή οξινομένου διαλύματος KI: Προστίθενται 14 g KI και 40 mL οξικού οξέος σε 1 L νερού.
 - Προετοιμάζεται αιώρημα αμύλου 1%.
3. *Συναρμολόγηση του ηλεκτρολυτικού κελιού:* Σε κυλινδρικό δοχείο προσθέτουμε 1 L αλατόνερο. Εμβαπτίζουμε τρία ηλεκτρόδια, εκ των οποίων το ένα θα λειτουργεί ως άνοδος, το άλλο ως κάθοδος και το τρίτο ως διπολικό. Σημειώνουμε το ύψος h ως το οποίο εμβαπτίζονται και υπολογίζουμε την εμβαπτιζόμενη επιφάνεια A του κάθε ηλεκτροδίου. Προσέχουμε το διπολικό ηλεκτρόδιο να ισαπέχει από τα άλλα δύο ηλεκτρόδια. Σημειώνουμε την απόστασή τους, d .
4. *Ηλεκτρόλυση υπό σταθερό ρεύμα:* Συνδέουμε το θετικό πόλο της πηγής με το ηλεκτρόδιο που θα λειτουργεί ως άνοδος και τον αρνητικό με το ηλεκτρόδιο που θα λειτουργεί ως κάθοδος. Εφαρμόζουμε σταθερό ρεύμα I A και σημειώνουμε το δυναμικό E .
5. *Τιτλοδότηση δειγμάτων διαλύματος χλωρίνης:* Ανά δέκα λεπτά ηλεκτρόλυσης, λαμβάνουμε από τον αντιδραστήρα δείγμα 10 mL και τιτλοδοούμε ως εξής:
 - Μεταφέρονται 10 mL χλωριομένου νερού σε κωνική φιάλη.
 - Μετρώνται 20 mL διαλύματος οξινομένου KI σε ογκομετρικό κύλινδρο και προστίθενται στην κωνική φιάλη. Το διάλυμα γίνεται καστανό.

- Στην προχωρίδα προστίθεται το διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ και τιτλοδοτούμε έως ότου το καστανό χρώμα γίνει αχνό κίτρινο.
- Προσθέτουμε σταγόνες αιωρήματος αμύλου και το χρώμα γίνεται κυανό.
- Συνεχίζουμε την τιτλοδότηση έως ότου εξαφανισθεί το κυανό χρώμα και καταγράφεται ο όγκος που καταναλώθηκε.

Τα αποτελέσματα καταγράφονται στον Πίνακα 8.1. Τέλος, γίνεται διάγραμμα c_{ClO^-} ως προς τον χρόνο ηλεκτρόλυσης.

Πίνακας 8.1: Πίνακας αποτελεσμάτων

Εμβαδόν ηλεκτροδίων:.....

Απόσταση μεταξύ ηλεκτροδίων:.....

Συγκέντρωση αλατόνευρου:.....

Όγκος διαλύματος:.....

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

Μέρος 3

Εργαστηριακός Οδηγός Χημικής Κινητικής

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Φωτόλυση του οξαλικού οξέος - Χημικό Ακτινόμετρο

Άσκηση Φ17

Μ. Κουή (Καθηγήτρια)

1.1 Σκοπός και αρχή της μεθόδου

Σκοπός της άσκησης είναι η μελέτη της χημικής επίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Ειδικότερα, με αυτή την άσκηση μπορεί να σχηματιστεί η πειραματική σπουδή της επίδρασης διαφόρων παραγόντων (όπως του χρόνου, του όγκου, της απόστασης και της συγκέντρωσης) στο ρυθμό μιας φωτοχημικής αντίδρασης.

Ακόμη μπορεί να μελετηθεί ο τρόπος μέτρησης – με τη χρήση ενός χημικού ακτινόμετρου – του συνολικού αριθμού των φωτονίων, που απορροφήθηκαν από κάποιο σύστημα και επομένως να προσδιοριστεί η ένταση της ακτινοβολίας που απορροφήθηκε.

Η φωτόλυση του οξαλικού οξέος παρουσία θειικού ουρανυλίου είναι η πιο συνηθισμένη ακτινομετρική αντίδραση από τις όσες έχουν κατά καιρούς χρησιμοποιηθεί σαν χημικά ακτινόμετρα για τον προσδιορισμό της κβαντικής απόδοσης μιας φωτοχημικής αντίδρασης.

1.2 Θεωρητικό μέρος

1.2.1 Βασικές έννοιες και ορισμοί

Η φωτοχημεία αποτελεί το μέρος της φυσικοχημείας που ασχολείται:

1. Με τη μελέτη των αποτελεσμάτων της δράσης του φωτός από 110 – 800 nm, στις χημικές ουσίες και στα συστήματά τους.
2. Με τη παραγωγή ακτινοβολίας κατά τις χημικές αντιδράσεις
3. Με τις οπτικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται για διάφορους προσδιορισμούς στη χημεία.

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

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

Η εξέταση των φωτοχημικών αντιδράσεων περιλαμβάνει γενικά δύο περιπτώσεις:

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

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

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

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

1.2.2 Κβαντική απόδοση

Τα διεγερμένα μόρια είναι ασταθή και γι' αυτό υπόκεινται σε σταθεροποιητικές διεργασίες. Η σταθεροποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί με χημικές α-

αντιδράσεις και / ή φυσικές διεργασίες απενεργοποίησης. Κάθε μία διεργασία που αρχίζει με την απορρόφηση ενός φωτονίου και τελειώνει με την εξαφάνιση του μορίου ή την αποδιέγερση του σε μία μη δραστική κατάσταση ονομάζεται **πρωτογενής διεργασία**.

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

$$\Phi = \frac{\text{αριθμός χημικών ειδών (δηλ. ατόμων, μορίων κλπ) που αντέδρασαν σε ορισμένο χρόνο} / \text{cm}^3 \text{sec}}{\text{αριθμός φωτονίων που απορροφήθηκαν στον ίδιο χρόνο από το αντιδρών} / \text{cm}^3 \text{sec}} \quad (1.1)$$

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

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

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

1.2.3 Νόμοι της φωτοχημείας

Πρώτος νόμος της φωτοχημείας: Ο T. Grotthuss το 1817 στην Πρωσία και ο J. Draper το 1841 στις Ηνωμένες Πολιτείες, διαμόρφωσαν ένα νόμο βάσει του οποίου: **μόνο το φως που απορροφάται από ένα μόριο μπορεί να προκαλέσει χημικές μεταβολές στο μόριο**. Γι' αυτό όταν φωτολύεται ένα σώμα πρέπει να είναι γνωστό το φάσμα απορρόφησης του, το φάσμα εκπομπής της φωτεινής πηγής, το φάσμα απορρόφησης του φίλτρου, και τα φάσματα απορρόφησης του διαλύτη και των προϊόντων της φωτόλυσης.

Δεύτερος νόμος: Οι Stark το 1908 και Einstein το 1912 ορίζουν ότι: **κάθε χημικό είδος (άτομο, μόριο, ιόν κτλ) που υπόκειται σε μία χημική αντίδραση, η οποία είναι το άμεσο αποτέλεσμα απορρόφησης ακτινοβολίας, απορροφά ένα και μόνο ένα μόνο φωτόνιο της ακτινοβολίας, που προκαλεί την αντίδραση**. Έτσι το άθροισμα των χβαντικών αποδόσεων Φ των πρωτογενών διεργασιών ισούται με

τη μονάδα ($\sum \Phi_i = 1$). Οι πρωτογενείς διεργασίες μπορεί να περιλαμβάνουν διάσπαση, ισομερίωση, φθορισμό, φωσφορισμό, μεταπτώσεις χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας και όλα τα άλλα στάδια της αντίδρασης που οδηγούν στην καταστροφή ή την αποδιέγερση του διεγερμένου μορίου.

Η μονοφωτονιακή απορρόφηση ανά μόριο, ισχύει όταν το ηλεκτρονικά διεγερμένο μόριο έχει σχετικά μικρό χρόνο ζωής και όταν η ένταση του φωτός είναι σχετικά μέτρια, όπως συμβαίνει στα συνήθη φωτοχημικά συστήματα που φωτίζονται συνεχώς με σταθερή μονοχρωματική ακτινοβολία ($10^{13} - 10^{15}$ απορροφούμενα φωτόνια/cm³·sec). Σε αυτές τις περιπτώσεις, η συγκέντρωση των ηλεκτρονικά διεγερμένων μορίων είναι πολύ μικρή και η απορρόφηση ενός δεύτερου φωτονίου από ένα διεγερμένο μόριο είναι πολύ απίθανη. Τα τελευταία όμως χρόνια έχουν παρατηρηθεί διφωτονιακές διεγέρσεις σε αρκετά συστήματα.

1.3 Πειραματικό μέρος

1.3.1 Στοιχεία θεωρίας

Το οξαλικό οξύ (COOH)₂ σε υδατικό διάλυμα απορροφά υπεριώδη ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος. Τα ιόντα ουρανυλίου σε υδατικό διάλυμα απορροφούν ακτινοβολία μήκους κύματος μικρότερου των 4360 Å περίπου.

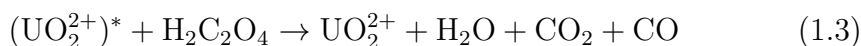
Αν φωτίσουμε ξεχωριστά κάθε ένα απ' αυτά τα υδατικά διαλύματα με την πολυχρωματική ακτινοβολία μήκους κύματος μεταξύ 2000 Å και 4500 Å που εκπέμπει η λάμπα της συσκευής μας, τότε η όση ακτινοβολία απορροφηθεί θα μετατραπεί κατά κύριο λόγο σε θερμότητα. Μάλιστα, πρακτικά συνήθως, θεωρούμε ότι το υδατικό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

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

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



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



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

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

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

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

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

κτλ.).

Κατά τη χρήση του χημικού ακτινομέτρου γίνονται δύο μετρήσεις: μία “με” και μία “χωρίς το σύστημα”, που ακτινοβολείται να παρεμβάλλεται μεταξύ της πηγής ακτινοβολίας και του ακτινομέτρου. Η διαφορά μεταξύ των ενεργειών, που υπολογίζονται σε κάθε μια από αυτές τις μετρήσεις με το ακτινόμετρο, ισούται προφανώς με την ενέργεια, που απορρόφησε το σύστημα που ακτινοβολήθηκε. Ο υπολογισμός των ενεργειών για κάθε μια από τις μετρήσεις γίνεται ως εξής: μετά το τέλος της ακτινοβολήσης, προσδιορίζουμε τιτλοδοτώντας με υπερμαγγανικό κάλιο το οξαλικό οξύ που απόμεινε. Γνωρίζοντας το αρχικό ποσόν του οξαλικού οξέος και την χβαντική απόδοση της ακτινομετρικής αντίδρασης για το μέσο αντιπροσωπευτικό μήκος κύματος ακτινοβολίας, στο οποίο δουλεύουμε, μπορούμε να υπολογίσουμε από τον τύπο ορισμού της χβαντικής απόδοσης τον αριθμό των φωτονίων, που απορρόφησε το σύστημα, το οποίο ακτινοβολήθηκε.

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

1.3.2 Διάταξη - Αντιδραστήρια

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

Τα αντιδραστήρια μας είναι υδατικά διαλύματα οξαλικού οξέος 0,02 N, οξικού ουρανυλίου 0,02 N, υπερμαγγανικού καλίου 0,02 N και θειικού οξέος 5 N.

1.3.3 Προφυλάξεις

Πρέπει να αποφεύγουμε την απ’ ευθείας παρατήρηση της ακτινοβολίας της λάμπας.

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

1.3.4 Διεξαγωγή των μετρήσεων

Σε κάθε ένα από τα τέσσερα χωνευτήρια πορσελάνης βάζουμε από 10 cm³ οξαλικού οξέος 0,02 N και 10 cm³ οξικού ουρανυλίου επίσης 0,02 N.

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

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

Κατόπιν το περιεχόμενο καθενός χωριστά από τα χωνευτήρια μεταγγίζεται σε κωνική φιάλη και τιτλοδοτείται με διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου 0,02 N. Γιάυτές τις τιτλοδοτήσεις θα πρέπει να προσεχθούν δύο σημεία :

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

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

1.3.5 Διάρκεια

Μία εργαστηριακή μέρα.

1.3.6 Υπολογισμοί

- Για τον υπολογισμό του αριθμού των φωτονίων, που απορρόφησε το αντιδρών σύστημα σε κάθε ένα από τα τέσσερα χωνευτήρια, εφαρμόζουμε τον τύπο του ορισμού της χβαντικής απόδοσης. Σ' αυτόν τον τύπο αντικαθιστούμε όπου $\Phi = 0,57$ μόρια οξαλικού οξέος διασπώμενα ανά απορροφούμενο φωτόνιο, που είναι η βιβλιογραφικά γνωστή μέση χβαντική απόδοση της αντίδρασης μας στις συνθήκες που δουλεύουμε. Ο αριθμός των χημικών ειδών, που αντέδρασαν σε ορισμένο χρόνο, δηλ. ο αριθμός των μορίων του οξαλικού οξέος, που διασπάστηκαν σ' αυτό το χρόνο, ισούται με $N_L \cdot \kappa$, όπου N_L η σταθερά του Avogadro ίση με $6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ και κ ο αριθμός των moles του οξαλικού οξέος,

που διαπιστώσαμε από τις τιτλοδοτήσεις με το υπερμαγγανικό κάλιο ότι διασπάστηκαν σε χρόνους **20, 40, 60 και 80 min** αντίστοιχα.

- Βάσει της κανονικότητας (0,02 N) των αρχικών 10 cm³ του διαλύματος του οξαλικού οξέος, υπολογίσουμε τα g του οξαλικού οξέος, που περιέχονται στα 10 cm³. Το αυτό γίνεται και για τα τέσσερα δείγματα βάσει των cm³ του υπερμαγγανικού καλίου 0,02 N που καταναλώθηκαν, καθώς και για τα δείγματα της επανάληψης. Για κάθε δείγμα υπολογίζεται η επί τοις % διάσπαση του οξαλικού οξέος. (Σε χρόνο μηδέν αυτή η διάσπαση είναι 0%, σε χρόνο 20 min θα είναι : $(\alpha - \alpha_1/\alpha) \times 100\%$ όπου α τα αρχικά γραμμάρια του οξαλικού οξέος και α_1 τα γραμμάρια που απόμειναν. Αντίστοιχα ισχύουν για τους χρόνους 40, 60 και 80 min). Καταστρώνεται διάγραμμα με τετμημένες το χρόνο και τεταγμένες το ποσοστό επί τοις % του οξαλικού οξέος που διασπάστηκε.

1.3.7 Θεωρητική και πρακτική σημασία

Ο προσδιορισμός της χβαντικής απόδοσης αποτελεί ένα ουσιαστικό πρώτο βήμα στη πορεία κατανόησης του μηχανισμού μιας φωτοχημικής αντίδρασης.

Σήμερα μεγάλο μέρος της ερευνητικής δραστηριότητας στη Φωτοχημεία είναι προσανατολισμένο στη μελέτη φωτοχημικών αντιδράσεων, που συμβαίνουν στη φύση, όπως π.χ. η φωτοσύνθεση.

1.3.8 Αξιολόγηση της μεθόδου

Η φωτοευαισθητοποιημένη φωτόλυση του οξαλικού οξέος δεν παρουσιάζει καθ' εαυτή πρακτική σημασία. Το ιδιαίτερο ενδιαφέρον της βρίσκεται στο ότι, επειδή έχει γνωστή - με σημαντικό βαθμό αξιοπιστίας - χβαντική απόδοση, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ακτινόμετρο. Αυτή της η χρήση συνιστάται στη μέτρηση, αρχικά, της έντασης της πηγής και στη συνέχεια της έντασής της μετά τη διέλευση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από το αντιδρών σύστημα, οπότε από τη διαφορά αυτών των εντάσεων βρίσκεται η φωτεινή ενέργεια που απορροφήθηκε από το σύστημα. Εξ άλλου, γνωρίζοντας και το ποσόν της δράσης που προκάλεσε η ακτινοβολία, μπορούμε με αυτό τον τρόπο να υπολογίσουμε την χβαντική απόδοση της φωτοχημικής αντίδρασης.

Μεταφορικά θα μπορούσαμε να πούμε ότι με τη χρήση των χημικών ακτινομέτρων ογκομετρούνται έμμεσα τα φωτόνια.

Άλλα χημικά ακτινόμετρα χρησιμοποιούν σαν ακτινομετρικές αντιδράσεις τη φωτόλυση του υπεροξειδίου του υδρογόνου ή τη φωτόλυση υδατικού διαλύματος χλωροοξειδίου οξέος ή και τη φωτόλυση του οξαλικού οξέος αλλά με φωτοευαισθητοποιητή ιόντα σιδήρου (III) αντί των ιόντων ουρανίου.

Βιβλιογραφία

1. Σκουλικίδης Θ.Ν. : “Φυσικοχημεία II1γ” (σελ. 227-659), β έκδοση, Αθήνα, 1976.
2. Γιαννακουδάκης Δ.Α.: “Φυσικοχημεία πρώτου κύκλου” (σελ. 848-884), Θεσσαλονίκη, 1982.
3. Δημοτίκαλη Δ. : ‘Βασικές Αρχές Φωτοχημείας’ Αθήνα 1995.
4. Wayne R.P.: “Photochemistry”, American Elsevier Publishing Co., 1970.
5. Arnold D.R., et al.: “Photochemistry. An Introduction”, Academic Press, 1974.
6. Barltrop J.A., and Coyle J.D.: “Principles in Photochemistry”, John Wiley, 1978.
7. Calvert J.G., and J.N. Pitts, Jr. : “Photochemistry”, John Wiley, 1966.
8. Turro N.J.: “Molecular Photochemistry”, W.A. Benjamin, 1965.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

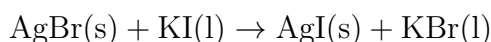
Προσβολή AgBr από KI στο Μικροσκόπιο

Άσκηση ΦΕ31

Δ. Δημοτίκαλη (Καθηγήτρια) και Π. Παυλή (Υ.Δ. Χημικός Μηχανικός)

2.1 Σκοπός

Σκοπός της άσκησης είναι να μάθει ο φοιτητής να χρησιμοποιεί το μικροσκόπιο για την μελέτη αντιδράσεων μεταξύ στερεής και υγρής φάσης και ο υπολογισμός της ταχύτητας αυτών των αντιδράσεων. Ειδικότερα, παρακολουθείται η χρονική εξέλιξη της ετερογενούς αντίδρασης του στερεού βρωμι-ούχου αργύρου με το υγρό ιωδιούχο καλίο:



Σε διάφορους χρόνους μετريέται το πάχος του στερεού προϊόντος AgI με τη βοήθεια του μικροσκοπίου. Αν το μικροσκόπιο διέθετε και θερμαινόμενη πλάκα θα ήταν δυνατόν να υπολογιστούν, εκτός της σταθεράς ταχύτητας k , η ενέργεια ενεργοποίησης E_a και ο παράγοντας συχνότητας A της αντίδρασης.

2.2 Θεωρητικό μέρος

2.2.1 Οπτικό ή Σύνθετο Μικροσκόπιο. Γενικές αρχές

Ένα από τα πιο διαδεδομένα μέσα μικροσκοπίας είναι το οπτικό μικροσκόπιο. Λέγεται και σύνθετο μικροσκόπιο γιατί το ουσιαστικό στοιχείο του είναι ένα



Σχήμα 2.1: Το μικροσκόπιο του Robert Hooke [1]

σύστημα φακών. Εφευρέθηκε από τους Ολλανδούς αδελφούς Hans και Zacharias Janssen το 1590. Στη βελτίωση και διάδοσή του συνέβαλε σημαντικά ο Άγγλος επιστήμονας Robert Hooke (Σχ. 2.1). Το 1665 ο Hooke εξέδωσε το βιβλίο του "Micrografia" με το οποίο εισήγαγε την έννοια του κυττάρου για να περιγράψει την δομή των βιολογικών οργανισμών.

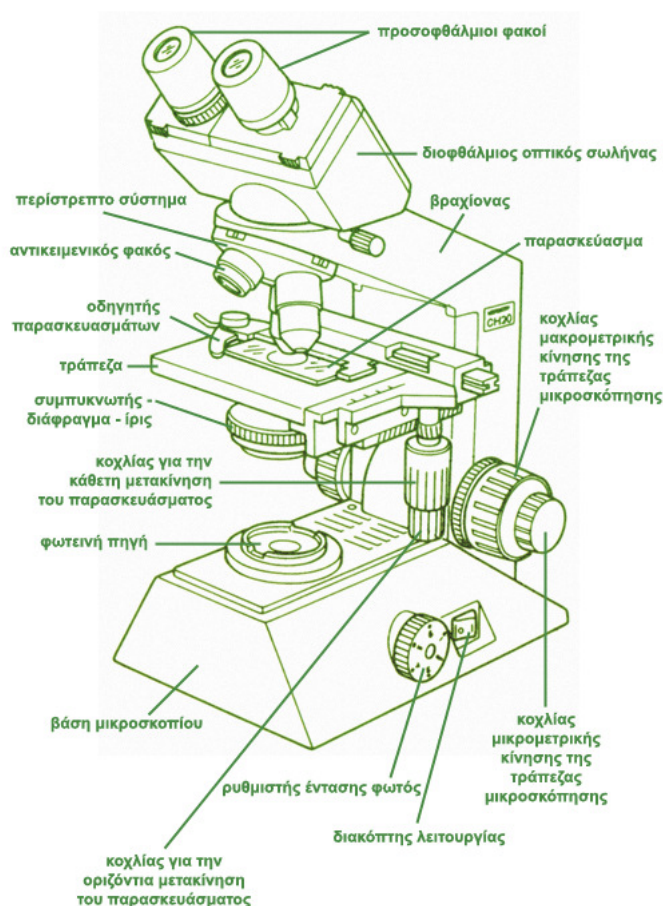
Το οπτικό ή σύνθετο μικροσκόπιο χρησιμοποιεί το ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, δηλαδή από 380 - 760 nm. Ανάλογα με την διάταξη των φακών και τον τρόπο παρατήρησης το οπτικό μικροσκόπιο διακρίνεται σε μικροσκόπιο φωτεινού πεδίου, σκοτεινού πεδίου, αντίθεσης φάσεως, φθορισμού, πολωτικό μικροσκόπιο και στερεοσκοπικό μικροσκόπιο.

Επειδή το πιο σημαντικό τμήμα του σύνθετου μικροσκοπίου είναι το οπτικό σύστημα, δηλαδή ένα σύστημα από φακούς κατάλληλα διευθετημένους, οι ιδιότητες του οργάνου ταυτίζονται κατά κύριο λόγο με τις ιδιότητες των φακών που σχετίζονται με το φαινόμενο της διάθλασης του φωτός. Η λειτουργία του οπτικού συστήματος υποστηρίζεται από το μηχανικό σύστημα του οργάνου (Σχ. 2.2).

Οπτικό Σύστημα του Μικροσκοπίου

Το οπτικό σύστημα του σύνθετου μικροσκοπίου αποτελείται από δύο συγκλίνοντες ομοαξονικούς φακούς, τον αντικειμενικό και τον προσοφθάλμιο, οι οποίοι βρίσκονται σε απόσταση περίπου 20 cm ο ένας από τον άλλο.

Το προς μεγέθυνση αντικείμενο AB (Σχ. 2.3) τοποθετείται μπροστά από τον αντικειμενικό φακό (ο οποίος έχει μικρή εστιακή απόσταση, E_a) έτσι ώστε ο φακός αυτός να σχηματίζει πραγματικό ανεστραμμένο και πολύ μεγεθυμένο είδωλο Α'Β' πέρα από την κύρια εστία του E_a . Το είδωλο αυτό σχηματίζεται μεταξύ του προσοφθάλμιου φακού και της κύριας εστίας του E_π . Το πραγματικό



Σχήμα 2.2: Οπτικό ή σύνθετο μικροσκόπιο [1,2]

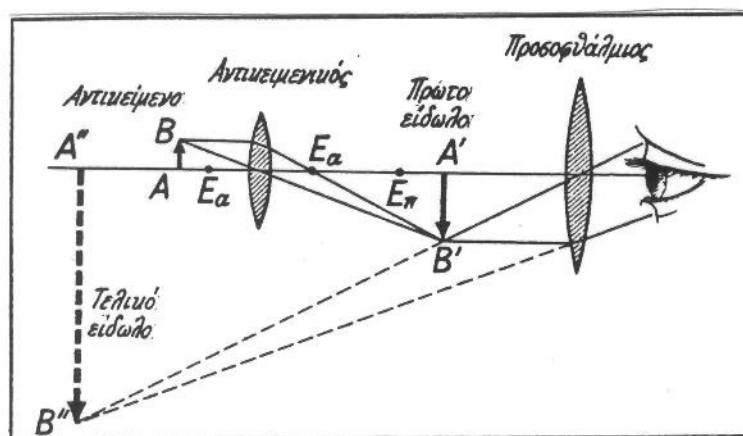
είδωλο Α'Β' παρατηρείται μέσω του προσοφθάλμιου φακού, ο οποίος λειτουργεί ως "μεγεθυντικός φακός" και δίνει το τελικό φανταστικό είδωλο Α''Β'' ανεστραμμένο, κατά πολύ μεγαλύτερο του πρώτου ειδώλου και σε απόσταση ίση προς την απόσταση ευκρινούς οράσεως (≈ 25 cm).

Μεγέθυνση του Μικροσκοπίου

Η μεγέθυνση M του μικροσκοπίου δίνεται από την σχέση:

$$M = m_1 \cdot M_2 \quad (2.1)$$

όπου, m_1 και M_2 είναι οι εγχάρσιες μεγεθύνσεις των δύο φακών, δηλαδή του αντικειμενικού και του προσοφθάλμιου, αντιστοίχως. Η μεγέθυνση τόσο του



Σχήμα 2.3: Διάγραμμα των φακών και της πορείας των φωτεινών ακτίνων στο οπτικό μικροσκόπιο φωτεινού πεδίου [3]

αντικειμενικού όσο και του προσοφθαλμίου φακού αναγράφεται από τον κατασκευαστή συμβολικά ως, π.χ. $4\times$, $10\times$. Συνεπώς, είναι δυνατόν να βρεθεί η μεγέθυνση M ενός μικροσκοπίου με απλό πολλαπλασιασμό των τιμών οι οποίες αναγράφονται στους δύο φακούς, και με κατάλληλο συνδυασμό επιτυγχάνεται η επιθυμητή ολική μεγέθυνση.

Επομένως, θα μπορούσε να λεχθεί ότι χρησιμοποιώντας ισχυρότερους φακούς θα ήταν δυνατόν να επιτευχθούν μεγαλύτερες μεγεθύνσεις. Πράγματι, με αυτό το σκεπτικό το παρασκεύασμα θα φαινόταν μεγαλύτερο αλλά χωρίς μεγάλη ευκρίνεια της εικόνας, (άδεια μεγέθυνση), όπως ακριβώς συμβαίνει όταν μεγεθύνεται πολύ μια φωτογραφία. Υπάρχει με άλλα λόγια μία μέγιστη χρήσιμη μεγέθυνση η οποία είναι συνάρτηση της διακριτικής ικανότητας του οργάνου, η οποία ορίζεται ως η ικανότητά του να διακρίνει δύο σημειακές φωτεινές πηγές που βρίσκονται πολύ κοντά η μία με την άλλη.

Διακριτική ή Διαχωριστική Ικανότητα του Μικροσκοπίου

Είναι η πιο χαρακτηριστική ιδιότητα ενός μικροσκοπίου, καθώς, είναι εκείνη που καθορίζει την ικανότητά του να διακρίνει ευκρινώς τις λεπτομέρειες των αντικειμένων που παρατηρούνται σε μία μεγέθυνση και εξαρτάται κυρίως από τον αντικειμενικό φακό. **Διακριτική ή διαχωριστική ικανότητα** ενός οπτικού οργάνου είναι η ελάχιστη απόσταση μεταξύ δύο σημείων ώστε τα είδωλά τους να φαίνονται ως δύο σημεία. π.χ. αν το μικροσκόπιο έχει διαχωριστική ικανότητα $0.3\ \mu\text{m}$, δύο αντικείμενα θεωρούνται ξεχωριστά αν χωρίζονται με μία

απόσταση 0.3 μm . Αν όμως τα ίδια αντικείμενα εξετάζονται με ένα μικροσκόπιο που η διαχωριστική του ικανότητα είναι 0.5 μm , τότε τα είδωλα τους θα φαίνονται ως ένα σημείο. Υπάρχει με άλλα λόγια μία μέγιστη χρήσιμη μεγέθυνση που είναι συνάρτηση της διακριτικής ικανότητας του οργάνου.

Η διακριτική ικανότητα d ενός μικροσκοπίου δίνεται από την σχέση:

$$d = 0.61 \frac{\lambda}{A} \quad (2.2)$$

όπου, 0.61 είναι ένας σταθερός αριθμός, λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται και A το αριθμητικό άνοιγμα του αντικειμενικού φακού το οποίο εξαρτάται αποκλειστικά από τη κατασκευή του φακού.

Το αριθμητικό άνοιγμα A του αντικειμενικού φακού είναι ο κυριότερος οπτικός συντελεστής της διακριτικής ικανότητας του οργάνου και δίνεται από την σχέση:

$$A = n \cdot \sin \alpha \quad (2.3)$$

όπου, n είναι ο δείκτης διάθλασης του μέσου μεταξύ παρασκευάσματος και φακού ($n = 1$ για τον αέρα) και α το μισό της γωνίας του φωτεινού κώνου που δέχεται ο φακός, δηλαδή της γωνίας που σχηματίζεται μεταξύ των ακραίων ακτίνων που εισέρχονται στον αντικειμενικό φακό και προέρχονται από το αντικείμενο. Κατά συνέπεια, όσο μικραίνει το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και όσο μεγαλώνει το αριθμητικό άνοιγμα τόσο ελαχιστοποιείται το d , δηλαδή τόσο αυξάνει η διακριτική ικανότητα. Από την Εξ. (2.3) φαίνεται ότι η αύξηση του αριθμητικού ανοίγματος δεν μπορεί να είναι απεριόριστη γιατί η αύξηση του ημιτόνου της γωνίας δεν μπορεί να υπερβεί τη μονάδα, ενώ ο δείκτης διάθλασης προσδιορίζεται στην οριακή τιμή 1.4.

Εφόσον λοιπόν το φως που, συνήθως, χρησιμοποιούν τα οπτικά μικροσκόπια έχει μέσο μήκος κύματος $\lambda = 500 \text{ nm}$ και το αριθμητικό άνοιγμα A ενός πολύ καλού αντικειμενικού φακού είναι 1.6, η διακριτική ικανότητα του οπτικού μικροσκοπίου δε μπορεί να ξεπεράσει τα $d = 200 \text{ nm} = 0.2 \mu\text{m}$ και η “χρήσιμη μεγέθυνση” περίπου την τιμή $1600\times$. Από την Εξ. (2.2), επομένως, προκύπτει ότι για να βελτιωθεί η διακριτική ικανότητα θα πρέπει να μικρύνει το λ και να αυξηθεί το A . Επειδή, όμως, οι οπτικοί (γυάλινοι) φακοί έχουν πολύ καλή ποιότητα κατασκευής το A δεν μπορεί να αυξηθεί άλλο. Έτσι, μένει μόνο το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, το οποίο όμως όταν μικρύνει πολύ η ακτινοβολία γίνεται αόρατη. Τα δεδομένα αυτά υποδηλώνουν ότι το οπτικό μικροσκόπιο έχει πεπερασμένες δυνατότητες. Κατά συνέπεια, η μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα των οργάνων μικροσκοπίας εξασφαλίζεται με τη χρήση ακτινοβολιών με μικρότερο μήκος κύματος (π.χ. υπεριώδεις, δέσμη ηλεκτρονίων κτλ).

Η προϋπόθεση για την καλή λειτουργία του μικροσκοπίου είναι η κατά το δυνατόν ευθύγραμμη και χωρίς εκτροπή διαδρομή της φωτεινής δέσμης από κάποιο

σημείο του αντικειμένου ως τον αντικειμενικό φακό. Αυτό σημαίνει ότι ο συμπυκνωτής φακός, το περιβάλλον του αντικειμένου και ο αντικειμενικός φακός πρέπει να έχουν περίπου τον ίδιο δείκτη διάθλασης. Η δίοδος των ακτίνων μέσα από στρώμα αέρα αυξάνει την εκτροπή των ακτίνων, λόγω του φαινομένου της περίθλασης ή της διάθλασης, και εξασθενεί το είδωλο. Προς αποφυγήν του παραπάνω προβλήματος τα αντικείμενα μικροσκόπησης παρατηρούνται μέσα σε σταγόνες νερού ή άλλου υγρού. Στην περίπτωση φακών μεγάλης ισχύος (μικρή εστιακή απόσταση, μικρή περιοχή οπτικού πεδίου) χρησιμοποιείται υγρό καταδύσεως με μεγάλο δείκτη διαθλάσεως, το οποίο παρεμβάλλεται ανάμεσα στο αντικείμενο και τον αντικειμενικό φακό, έτσι ώστε να περιορίζεται η εκτροπή των ακτίνων (αύξηση διακριτικής ικανότητας). Η αποτελεσματικότητα του μικροσκοπίου αυξάνει παραπέρα με τη χρήση κατάλληλων φίλτρων.

Μηχανικό Σύστημα του Μικροσκοπίου

Το μηχανικό σύστημα του μικροσκοπίου αποτελείται από:

1. Τον οπτικό σωλήνα. Στον οπτικό σωλήνα προσαρμόζεται το σύστημα των φακών, οι προσοφθάλμιοι και οι αντικειμενικοί. Σε όλους σχεδόν τους προσοφθάλμιους φακούς υπάρχει δυνατότητα τοποθέτησης κλίμακας μέτρησης (μικρομετρικός κοχλίας) μέσα στο φακό αφού ξεβιδωθεί. Ο σωλήνας, στην κορυφή του οποίου βρίσκεται ο προσοφθάλμιος φακός, μπορεί να είναι μονός για τα μονοφθάλμια μικροσκόπια και διπλός για τα διοφθάλμια για πιο άνετη (όχι στερεοσκοπική) παρατήρηση.
2. Την περιστρεφόμενη κεφαλή με τους αντικειμενικούς φακούς. Συνήθως έχει θέσεις για 3 - 6 φακούς. Η εναλλαγή των αντικειμενικών φακών γίνεται με την μετακίνηση του περιστρεπτού συστήματος.
3. Την τράπεζα του μικροσκοπίου που μπορεί να είναι τετράγωνη σταθερή ή στρογγυλή περιστρεφόμενη (για τα πολωτικά μικροσκόπια) και με σύστημα μικρομετρικών κοχλιών για τη μετακίνηση του παρασκευάσματος.
4. Τον μοχλό ρύθμισης της ίριδας (διαφράγματος). Η ίριδα περιορίζει τον φωτεινό κώνο που φωτίζει το παρασκεύασμα, έτσι, ώστε αυτό να δέχεται τις ακτίνες που δεν προέρχονται από περίθλαση ή διάθλαση. Η ίριδα δεν πρέπει ποτέ να χρησιμοποιείται για την αύξηση ή ελάττωση της φωτεινής έντασης. Η ρύθμισή της είναι πολύ σημαντική, κυρίως όταν πρόκειται να φωτογραφηθεί το παρασκεύασμα.
5. Τον συμπυκνωτή φακό. Σκοπός του εξαρτήματος αυτού είναι η εστίαση της φωτεινής πηγής στο επίπεδο του παρασκευάσματος. Η κακή ρύθμιση

του συμπυκνωτή φακού έχει σαν αποτέλεσμα τον περιορισμό της διακριτικής ικανότητας του οργάνου.

6. Το κουμπί εστίασης (μεγάλο εξωτερικό για αδρή και μικρό στο κέντρο για λεπτή εστίαση). Σε πολλά μικροσκόπια αυτοί οι δυο κοχλίες είναι ξεχωριστοί. Η κλίμακα που είναι χαραγμένη στο μικρομετρικό κοχλία εστίασης δείχνει την κατακόρυφη μετακίνηση του αντικειμενικού φακού και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση του ύψους (βάθους) ενός παρασκευάσματος.
7. Τη βάση στήριξης του μικροσκοπίου με ενσωματωμένο το σύστημα φωτισμού. Στα περισσότερα μικροσκόπια υπάρχει ρεοστάτης για τη ρύθμιση της έντασης του φωτός. Προσοχή, όμως, γιατί αλλάζοντας τη φωτεινή ένταση με αυτόν τον τρόπο αλλάζουν και τα μήκη κύματος των ακτινοβολιών που απαρτίζουν το φως. Αυτό δεν επηρεάζει την απλή παρατήρηση ή την ασπρόμαυρη φωτογράφιση, επηρεάζει, όμως, σημαντικά την έγχρωμη φωτογράφιση.

2.2.2 Χημική Κινητική. Γενικές αρχές

Χημική Κινητική είναι ο κλάδος της Φυσικοχημείας που μελετά την ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων και τους παράγοντες που την επηρεάζουν. Κύριο, όμως, αντικείμενο μελέτης της χημικής κινητικής είναι ο μηχανισμός των χημικών αντιδράσεων. Με τον όρο μηχανισμός μιας αντίδρασης εννοούνται όλα τα ενδιάμεσα στάδια, που παρεμβάλλονται μεταξύ των αντιδρώντων και των προϊόντων της αντίδρασης. Τα ενδιάμεσα αυτά στάδια, καθένα από τα οποία αποτελεί μια στοιχειώδη αντίδραση και λαμβάνουν χώρα είτε διαδοχικά είτε παράλληλα, δίνουν την συνολικώς παρατηρούμενη αντίδραση. Στα ενδιάμεσα στάδια μπορούν να λάβουν μέρος μόρια, άτομα, ρίζες και ιόντα.

Η εύρεση της αλληλουχίας των στοιχειωδών αντιδράσεων βασίζεται κυρίως στην εξάρτηση του ρυθμού της συνολικής αντίδρασης από την συγκέντρωση των διαφόρων αντιδρώντων και προϊόντων. Σκοπός της Χημικής κινητικής είναι να βρει, κατ' αρχήν, όλα αυτά τα ενδιάμεσα στάδια, να βρει ποιό από όλα αυτά είναι το βραδύτερο στάδιο που επιβάλλει την ταχύτητά του στην συνολική αντίδραση και να το επιταχύνει. Με άλλα λόγια η χημική κινητική στοχεύει στην αποκάλυψη του μικροσκοπικού μηχανισμού των αντιδράσεων, στον προσδιορισμό των ενδιάμεσων προϊόντων, που συνήθως είναι βραχύβια και σχηματίζονται σε μικρή συγκέντρωση, να εντοπίσει το βραδύτερο στάδιο και να βρει τρόπο να το επιταχύνει.

Οι χημικές αντιδράσεις διακρίνονται στις ομογενείς οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε μία μόνο φάση και στις ετερογενείς που διεξάγονται στην διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης είναι οι συγκεντρώσεις, η θερμοκρασία, οι καταλύτες, η πίεση (εφόσον στην αντίδραση συμμετέχουν αέρια), το pH, η επιφάνεια του στερεού (εφόσον στην αντίδραση συμμετέχει στερεό) και οι ακτινοβολίες.

Εξάρτηση της ταχύτητας της αντίδρασης από τις συγκεντρώσεις

Έστω η γενική αντίδραση:



δηλ. αντιδρούν α mol του A με β mol του B και παράγονται γ mol του Γ και δ mol του Δ .

Ως ταχύτητα χημικής αντίδρασης ορίζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης ενός από τα αντιδρώντα ή τα προϊόντα στη μονάδα του χρόνου και δίνεται από την κινητική εξίσωση:

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{dC_A}{dt} = k[A]^\mu[B]^\nu \quad (2.5)$$

όπου, μ και ν είναι η τάξη της αντίδρασης ως προς το A και B αντιστοίχως και k είναι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης.

Οι εκθέτες μ και ν βρίσκονται πειραματικά και δεν ταυτίζονται πάντα με τους στοιχειομετρικούς συντελεστές α και β της αντίδρασης, καθώς τα α και β είναι το άθροισμα των συντελεστών των επιμέρους στοιχειωδών αντιδράσεων. Η συνολική τάξη n μιας αντίδρασης είναι $n = \mu + \nu$ και αν η αντίδραση είναι στοιχειώδης, τότε ισχύει $\alpha = \mu$ και $\beta = \nu$. Έτσι οι αντιδράσεις είναι μηδενικής, πρώτης, δευτέρας και τρίτης τάξης. Αντιδράσεις μεγαλύτερης τάξης είναι άγνωστες γιατί είναι απίθανο να συγκρουστούν ταυτόχρονα τέσσερα ή περισσότερα σωματίδια.

Το k είναι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης και δείχνει την ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται η αντίδραση όταν οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων σωμάτων είναι ίσες με 1 M. Η σταθερά της ταχύτητας k εξαρτάται από όλους τους παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα εκτός από τις συγκεντρώσεις και προσδιορίζεται πειραματικά. Η σταθερά ταχύτητας k έχει καθορισμένη τιμή για κάθε θερμοκρασία. Ο ρόλος της στην χημική κινητική είναι καθοριστικός δεδομένου ότι αποτελεί κριτήριο της ταχύτητας της αντίδρασης σε κάθε θερμοκρασία. Όσο μεγαλύτερη τιμή έχει η k τόσο ταχύτερη είναι η αντίδραση. Από την κινητική εξίσωση (2.5) προκύπτει ότι οι διαστάσεις του k είναι:

$$k = \frac{C \cdot s^{-1}}{C^n} = C^{1-n} \cdot s^{-1} \quad (2.6)$$

Τα $[A]^u$ και $[B]^v$ είναι οι δρώσες μάζες του A και B αντιστοίχως. Οι δρώσες μάζες δείχνουν ότι σε μία αντίδραση δεν αντιδρούν όλες οι ποσότητες των αντιδρώντων αλλά μέρος αυτών.

Σύμφωνα με τον ορισμό, για τη μέτρηση του ρυθμού (ταχύτητας) μιας αντίδρασης θα πρέπει να προσδιορισθεί πειραματικά η μεταβολή της συγκέντρωσης ενός από τα αντιδρώντα ή τα προϊόντα στη μονάδα του χρόνου.

Υπάρχουν πολλές φυσικές ή χημικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον πειραματικό προσδιορισμό της ταχύτητας. Είναι φανερό ότι όπου είναι δυνατόν προτιμούνται οι φυσικές μέθοδοι γιατί με την χρησιμοποίησή τους δεν διαταράσσεται το αντιδρών σύστημα και η παρακολούθηση της πορείας της αντίδρασης γίνεται με συνεχή τρόπο. Αντιθέτως, στις χημικές μεθόδους χρειάζεται συχνά να ανασταλεί η αντίδραση, να αφαιρεθεί μια ποσότητα από το αντιδρών μίγμα και στη συνέχεια να γίνει η ανάλυση. Συνήθως, με τις φυσικές μεθόδους μέτρησης της ταχύτητας δεν προσδιορίζεται απ'ευθείας η συγκέντρωση κάποιου συστατικού σε διάφορους χρόνους, αλλά μια άλλη ιδιότητα του όπως οπτική πυκνότητα, δείκτης διάθλασης, πίεση, όγκος, αγωγιμότητα κ.λ.π., η οποία εξαρτάται από τη συγκέντρωση.

Γενικά, για να βρεθεί η τάξη και η σταθερά ταχύτητας k μιας αντίδρασης προσαρμόζονται τα πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης-χρόνου σε εξισώσεις που προκύπτουν από την ολοκλήρωση ως προς το χρόνο των κινητικών εξισώσεων διαφόρων τάξεων και ειδών (αντιστρεπτή, μη αντιστρεπτή) μέχρι να βρεθεί αυτή που ταιριάζει περισσότερο, δηλαδή αυτή που η γραφική της παράσταση είναι ευθεία γραμμή. Παρακάτω θα αναλυθεί η περίπτωση μίας μη αντιστρεπτής αντίδρασης που ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης. Ανάλογα αντιμετωπίζονται και οι αντιδράσεις των άλλων τάξεων.

Αν η αντίδραση είναι πρώτης τάξης η ταχύτητά της δίνεται από την κινητική εξίσωση:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (2.7)$$

Με ολοκλήρωση της διαφορικής αυτής εξίσωσης λαμβάνεται:

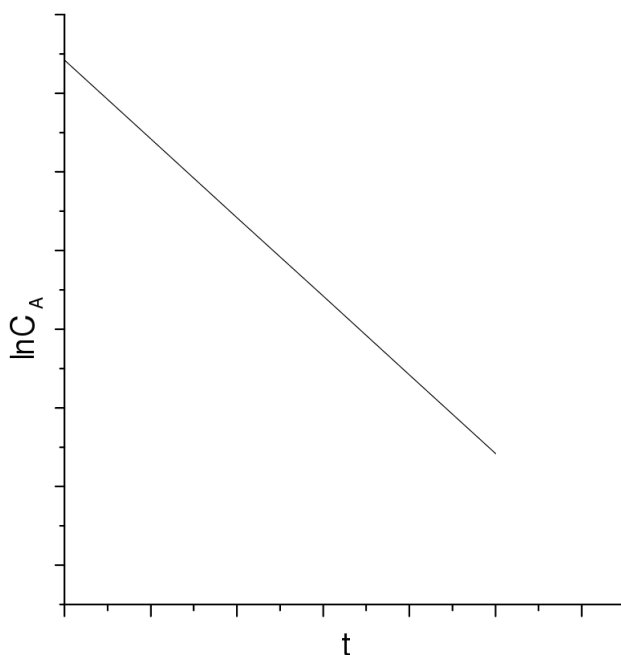
$$\int \frac{dC_A}{[A]} = -k \int dt \Rightarrow -\ln C_A = kt + I \quad (2.8)$$

για $t = 0$ θα είναι $C_A = C_{A_0}$, οπότε προκύπτει ότι $I = -\ln C_{A_0}$ και η εξίσωση γράφεται:

$$\ln C_A = \ln C_{A_0} - kt \quad (2.9)$$

Η γραφική παράσταση του $\ln C_A$ συναρτήσει του χρόνου θα δώσει ευθεία (Σχ. 2.4).

Η κλίση της ευθείας είναι ίση με Γk και επειδή η κλίση είναι αρνητική το k είναι θετικό με μονάδες αντίστροφου χρόνου. Η αποτέμνουσα ισούται με το



Σχήμα 2.4: Μεταβολή του συναρτήσεως του χρόνου t για αντίδραση 1ης τάξης

$\ln C_{A_0}$. Αν το διάγραμμα δεν είναι ευθεία γραμμή σημαίνει ότι η αντίδραση δεν ακολουθεί κινητική 1ης τάξης και θα πρέπει να προσαρμοστούν τα δεδομένα σε άλλες κινητικές εξισώσεις.

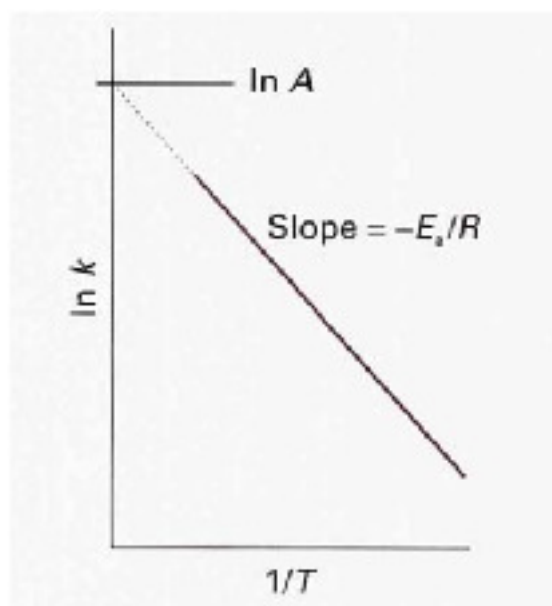
Εξάρτηση της ταχύτητας από την θερμοκρασία

Αύξηση της θερμοκρασίας στην οποία λαμβάνει χώρα η αντίδραση οδηγεί σε αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης, γιατί αυξάνεται η κινητική και περιστροφική ενέργεια των σωματιδίων και επομένως αυξάνεται ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων μεταξύ των σωματιδίων που οδηγούν σε αντίδραση. Η εξάρτηση της ταχύτητας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία περιγράφεται από την εξίσωση Arrhenius μέσω της εξάρτησης της σταθεράς ταχύτητας k της αντίδρασης:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.10)$$

όπου, A είναι ο παράγοντας συχνότητας ή προεκθετικός παράγοντας Arrhenius και E_a η ενέργεια ενεργοποίησης. Η Εξ. (2.10) με λογαρίθμηση δίνει την γραμμική εξίσωση:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.11)$$



Σχήμα 2.5: Διάγραμμα Arrhenius. Μεταβολή του $\ln k$ συναρτήσει του $1/T$

Η γραφική παράσταση του $\ln k$ συναρτήσει του $1/T$ πρέπει να δώσει ευθεία (Σχ. 2.5).

Η αρνητική κλίσης της ευθείας είναι ίση με $-E_a/R$ και η τετμημένη του άξονα y για $1/T = 0$ (αποτέμνουσα) δίνει το $\ln A$.

Ο παράγοντας συχνότητας A σύμφωνα με τη θεωρία των συγκρούσεων είναι ίσος με:

$$A = P \cdot Z \quad (2.12)$$

όπου, P είναι ο παράγοντας πιθανότητας ή στερεοχημικός παράγοντας ($P \leq 1$) και Z ο αριθμός των συγκρούσεων.

Ο παράγοντας συχνότητας A , σύμφωνα με τη θεωρία των συγκρούσεων, δείχνει τον αριθμό των αποτελεσματικών συγκρούσεων, δηλαδή των συγκρούσεων που οδηγούν σε προϊόντα. Για να είναι μία σύγκρουση αποτελεσματική θα πρέπει: α) τα συγκρουόμενα μόρια να έχουν την απαραίτητη ενέργεια για να ξεπεράσουν το ενεργειακό φράγμα E_a και β) να έχουν τον κατάλληλο προσανατολισμό.

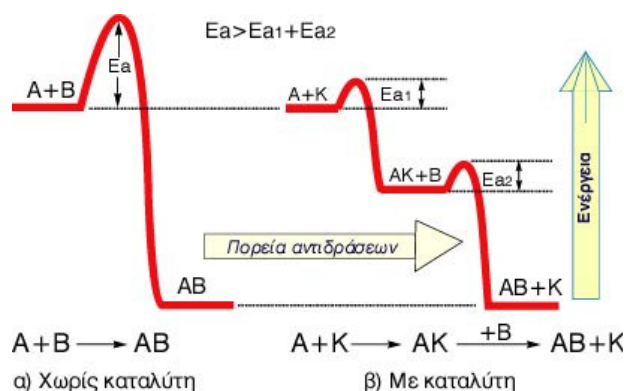
Εξάρτηση της ταχύτητας από τους καταλύτες

Καταλύτες ονομάζονται οι ουσίες οι οποίες αυξάνουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης χωρίς να καταναλώνονται τελικώς. Εδώ, πρέπει να σημειωθεί ότι ο

καταλύτης συμμετέχει ενεργά στην αντίδραση. Δηλαδή, σχηματίζει χημικούς δεσμούς με τα αντιδρώντα, εμφανίζεται στα διάφορα ενδιάμεσα ενεργοποιημένα σύμπλοκα και ενδιάμεσα προϊόντα των στοιχειωδών αντιδράσεων, στο τέλος όμως της αντίδρασης λαμβάνεται ανέπαφος, δηλαδή έχει την ίδια συγκέντρωση, χημική σύσταση, δομή και φυσική κατάσταση με αυτήν που είχε πριν την αντίδραση. Για παράδειγμα αν, αρχικά, ο καταλύτης δίνει ηλεκτρόνια ή πρωτόνια στο αντιδρών, μετά από μία σειρά στοιχειωδών αντιδράσεων θα πάρει πίσω τα ηλεκτρόνια ή τα πρωτόνια από το προϊόν στο τέλος.

Ο καταλύτης δεν προκαλεί μια αντίδραση. Επηρεάζει μόνον την ταχύτητά της. Η αντίδραση γίνεται και χωρίς αυτόν (εξώθερμη) αλλά με μικρότερη ταχύτητα. Οι ενδόθερμες αντιδράσεις οι οποίες δεν επιτρέπονται λόγω θερμοδυναμικού κωλύματος ($\Delta G > 0$), δεν πραγματοποιούνται και παρουσία καταλύτη. Ο καταλύτης, επομένως, δεν μπορεί να κάνει τα αδύνατα δυνατά.

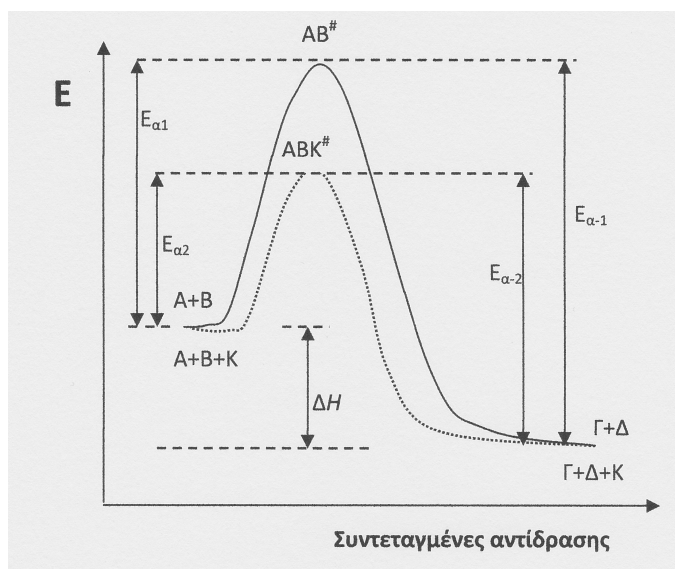
Ο καταλύτης ελαττώνει την ενέργεια ενεργοποίησης γιατί ακολουθείται άλλη πορεία προς το τελικό προϊόν, όπως φαίνεται στο παρακάτω ενεργειακό διάγραμμα (Σχ. 2.6).



Σχήμα 2.6: Ενεργειακό διάγραμμα και πορεία μιας αντίδρασης απουσία και παρουσία καταλύτη [14]

Η παρουσία του καταλύτη δεν μεταβάλλει την τιμή της σταθεράς ισορροπίας K_{eq} και την θέση ισορροπίας της αντίδρασης, καθώς αυτές οι παράμετροι μεταβάλλονται μόνο με την θερμοκρασία. Επηρεάζει μόνον την ταχύτητα μετάβασης του συστήματος στη καθορισμένη θέση ισορροπίας. Σε αυτό μπορεί να δοθεί κινητική και θερμοδυναμική εξήγηση, βάσει του ακόλουθου ενοποιημένου ενεργειακού διαγράμματος απουσία και παρουσία καταλύτη (Σχ. 2.7).

Κινητική εξήγηση. Έστω ότι πραγματοποιείται η παρακάτω αντίδραση



Σχήμα 2.7: Ενοποιημένο ενεργειακό διάγραμμα μίας αντίδρασης απουσία και παρουσία καταλύτη

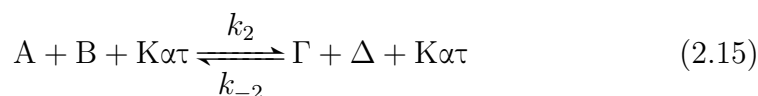
απουσία καταλύτη:



Στην θέση ισορροπίας θα είναι $v_1 = v_{-1}$ δηλαδή $k_1[A][B] = k_{-1}[\Gamma][\Delta]$ οπότε:

$$K_{eq} = \frac{[\Gamma][\Delta]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \Rightarrow K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (2.14)$$

Έστω τώρα ότι η παραπάνω αντίδραση πραγματοποιείται παρουσία καταλύτη:



Στην θέση ισορροπίας θα είναι $v_2 = v_{-2}$ δηλαδή $k_2[A][B] = k_{-2}[\Gamma][\Delta]$ οπότε:

$$K_{eq} = \frac{[\Gamma][\Delta]}{[A][B]} = \frac{k_2}{k_{-2}} \Rightarrow K_{eq} = \frac{k_2}{k_{-2}} \quad (2.16)$$

Επομένως, η σταθερά ισορροπίας δεν μεταβάλλεται παρουσία καταλύτη:

$$K_{eq} = \frac{[\Gamma][\Delta]}{[A][B]} = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (2.17)$$

Από την Εξ. (2.17) προκύπτει ότι παρόλο που οι σταθερές ταχύτητας k_2 και k_{-2} της καταλυόμενης αντίδρασης αυξάνονται, ο λόγος τους παραμένει σταθερός και ίσος με αυτόν της μη καταλυόμενης αντίδρασης. Αυτό συμβαίνει γιατί, όπως φαίνεται από το Σχ. 2.6 και καλύτερα από το Σχ. 2.7, ο καταλύτης ελαττώνει την ενέργεια ενεργοποίησης κατά την ίδια ποσότητα για την αντίδραση προς τα εμπρός και την αντίστροφή της.

Θερμοδυναμική εξήγηση. Η σταθερά ισορροπίας K_{eq} συσχετίζεται με την πρότυπη ελεύθερη ενθαλπία μέσω των σχέσεων:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S \quad (2.18)$$

και

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq} \quad (2.19)$$

Όπως φαίνεται από τα Σχ. 2.6 και 2.7, το ΔH^0 παραμένει σταθερό παρουσία καταλύτη. Επομένως: ΔH^0 σταθερό $\Rightarrow \Delta G^0$ σταθερό $\Rightarrow K_{eq}$ σταθερό για σταθερή θερμοκρασία.

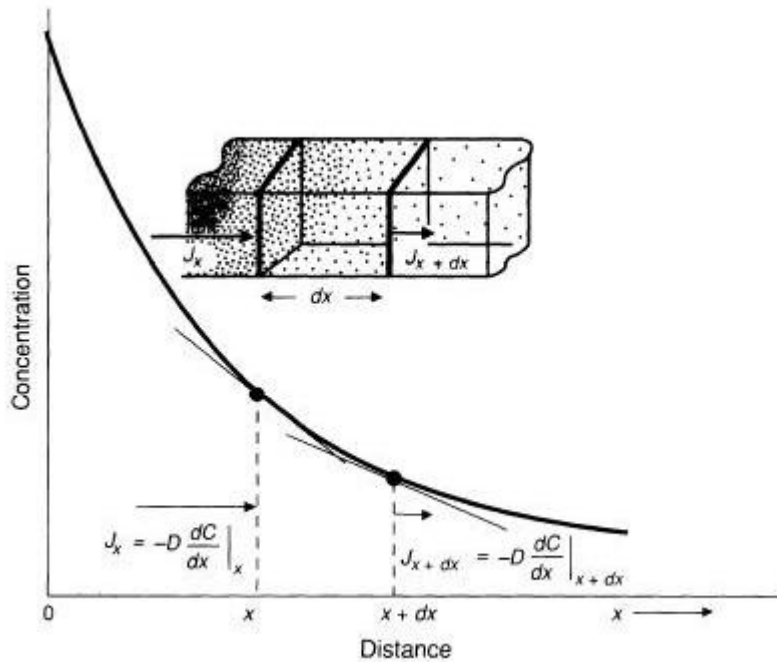
Διάχυση. Εξισώσεις διάχυσης του Fick

Διάχυση είναι το φαινόμενο μεταφοράς μάζας που οφείλεται στην κινητική ενέργεια των σωματιδίων (μορίων, ατόμων και ιόντων). Δηλαδή, η διάχυση περιγράφει την μεταφορά μάζας λόγω της τυχαίας θερμικής κίνησης (θερμικής διέγερσης) των σωματιδίων, η οποία είναι γνωστή και ως κίνηση Brown και το αποτέλεσμα της διάχυσης είναι η ανάμιξη σωματιδίων της ίδιας ή διαφορετικών ουσιών. Η διάχυση προκαλεί ροή μάζας που οφείλεται σε βαθμίδες συγκέντρωσης και συγκεκριμένα από περιοχές μεγάλης συγκέντρωσης προς περιοχές μικρής συγκέντρωσης και εκφράζεται με τους νόμους του Fick. Το αποτέλεσμα της ροής είναι η μεταβολή της συγκέντρωσης μέχρι να επέλθει δυναμική ισορροπία, δηλαδή έως ότου η συγκέντρωση δεν μεταβάλλεται πλέον, παρόλο που εξακολουθούν να υπάρχουν ροές, οι οποίες όμως αλληλοεξουδετερώνονται. Οι νόμοι του Fick περιγράφουν την τάση να διαμορφωθεί μια ομογενής κατανομή στο χώρο.

Ο **1ος νόμος διάχυσης του Fick** αναφέρει ότι η ροή J (flux) λόγω διάχυσης μιας ουσίας τη χρονική στιγμή t και στη θέση x είναι ανάλογη της βαθμίδας συγκέντρωσης dC/dx σύμφωνα με τη σχέση:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2.20)$$

όπου J η ροή ($\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$), δηλ. η ποσότητα της ύλης που διέρχεται ανά μονάδα επιφάνειας, C η συγκέντρωση (mol/cm^3), dC/dx η βαθμίδα της συγκέντρωσης των διαχεομένων σωματιδίων ($\text{mol}/\text{cm}^3\text{cm}$) και D ο συντελεστής διάχυσης



Σχήμα 2.8: Κατεύθυνση της διάχυσης και βαθμίδα συγκέντρωσης του διαχεόμενου στοιχείου. Η ποσότητα $dC/dt \neq 0$ όταν $J_x \neq J_{x+dx}$ [18, 19]

(cm^2/s), ο οποίος εκφράζει την ικανότητα των σωματιδίων προς διάχυση και εξαρτάται από τη θερμοκρασία όπως θα αναφερθεί παρακάτω, Εξ. (2.26).

Το αρνητικό πρόσημο στην Εξ. (2.20) δείχνει ότι η διάχυση γίνεται αντίθετα στη βαθμίδα συγκέντρωσης, από περιοχές μεγάλης προς περιοχές μικρής συγκέντρωσης (Σχ. 2.8).

Ο **2ος νόμος διάχυσης του Fick** εισάγει και τον χρόνο ως μεταβλητή. Δεδομένης της αρχής διατήρησης της ύλης η αύξηση της συγκέντρωσης της ουσίας με το χρόνο πρέπει να ισούται με την τοπική μείωση της ροής διάχυσης, δηλ.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{dx} [J(x) - J(x + dx)] \quad (2.21)$$

Με παραγωγήιση λαμβάνεται:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (2.22)$$

ή αλλιώς,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.23)$$

Εάν η συγκέντρωση της ουσίας είναι μικρή τότε ο συντελεστής διάχυσης θεωρείται σταθερός και επομένως:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.24)$$

Η σχέση αυτή είναι η μαθηματική έκφραση του 2ου νόμου διάχυσης του Fick.

Η μερική διαφορική (2.24) περιγράφει τη διάχυση κάτω από μη σταθερή (μόνιμη, στατική) κατάσταση (non-steady state condition) και υπό την προϋπόθεση ότι ο συντελεστής διάχυσης D είναι σταθερός. Η συνθήκη της σταθερής (μόνιμης, στατικής) διάχυσης (steady-state) αντιστοιχεί στην περίπτωση που $\partial C/\partial t = 0$, δηλαδή όταν η κατανομή της συγκέντρωσης είναι γραμμική και το J (ροή μάζας) είναι σταθερό σε κάθε επίπεδο (τομή) του συστήματος.

Η μερική διαφορική εξίσωση (2.24) με την βοήθεια πολύπλοκων διαφορικών εξισώσεων (βλ. Άσκηση Κυκλικής Βολταμετρίας, Κεφ. 1) και κάποιων παραδοχών καταλήγει στην παρακάτω σχέση, Εξ. (2.25). Ανεξαρτήτως της γεωμετρίας του πειράματος η κατανομή της συγκέντρωσης της διαχεόμενης ουσίας δίδεται από μία υπέρθεση συναρτήσεων κατά Gauss. Μέτρο της απόστασης στην οποία διαχέονται τα σωματίδια (μόρια, άτομα και ιόντα) της ουσίας από μία σημειακή πηγή είναι το εύρος της κατανομής. Επομένως, όταν $C(x, t)/C(0, t) = 1/e$, το εύρος της διάχυσης, ανεξαρτήτως του εάν η πηγή είναι άπειρη ή πεπερασμένη, δίδεται από τη σχέση:

$$x^2 = 2Dt \quad (2.25)$$

Η σχέση αυτή είναι μία άλλη έκφραση του 2ου νόμου διάχυσης του Fick, πιο εύχρηστη και συνδέει τα τρία βασικά μεγέθη x , t και T .

Η εξάρτηση της διάχυσης από τη θερμοκρασία οφείλεται στην μεταβολή του συντελεστή διάχυσης με τη θερμοκρασία σύμφωνα με τη σχέση:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_D}{RT}} \quad (2.26)$$

όπου, D ο συντελεστής διάχυσης (cm^2/s), D_0 χαρακτηριστική σταθερά του συστήματος διάχυσης, E_D η ενέργεια ενεργοποίησης διαχεόμενου σωματιδίου (J/mol), T η απόλυτη θερμοκρασία (K) του συστήματος διάχυσης, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων ($=1.987 \text{ J/mol K}$).

Εάν σε μία χημική αντίδραση ο μόνος μηχανισμός μεταφοράς μάζας είναι η διάχυση (δηλ. η αυθόρμητη μεταφορά της ουσίας από περιοχές μεγάλης συγκέντρωσης προς περιοχές μικρής συγκέντρωσης), τότε το βραδύτερο στάδιο του μηχανισμού της αντίδρασης θα είναι το φυσικό στάδιο της διάχυσης και η αντίδραση αναφέρεται ως **ελεγχόμενη από τη διάχυση** (diffusion controlled reaction). Σε αυτές τις περιπτώσεις η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης είναι ίση με τον συντελεστή διάχυσης συνεπώς:

$$x^2 = 2kt \Rightarrow x^2 = k't \quad (2.27)$$

όπου $k' = 2k$.

Σύμφωνα με τον δεύτερο νόμο διάχυσης του Fick η ροή J_A [mol/cm²s] των σωματιδίων μιας ουσίας (μόρια, άτομα, ιόντα) συγκέντρωσης C διαμέσου μίας ζώνης (ενός στρώματος) πάχους y , δηλαδή της **στοιβάδας διάχυσης** (diffusion layer), είναι ανάλογη του λόγου D/y για κάθε ένα σωματίδιο. **Σε περιπτώσεις αντιδράσεων όπου η διάχυση είναι το αργό στάδιο η σταθερά ταχύτητας k είναι ίση με τον συντελεστή διάχυσης D .** Επειδή, η ταχύτητα αύξησης του πάχους του στρώματος είναι ευθέως ανάλογη της ροής, προκύπτει ότι:

$$Dy/dt = k/y \quad (2.28)$$

Με ολοκλήρωση της διαφορικής αυτής εξίσωσης και θέτοντας την σταθερά ολοκλήρωσης ίση με μηδέν λαμβάνεται:

$$\int y dy = \int k dt \Rightarrow \frac{1}{2}y^2 = kt \Rightarrow y^2 = 2kt \quad (2.29)$$

Θέτοντας $k' = 2k$ προκύπτει,

$$y^2 = k't \quad (2.30)$$

Αυτή η μορφή του δεύτερου νόμου διάχυσης του Fick θα χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων της παρούσας εργαστηριακής άσκησης.

2.3 Πειραματικό μέρος

2.3.1 Διάταξη

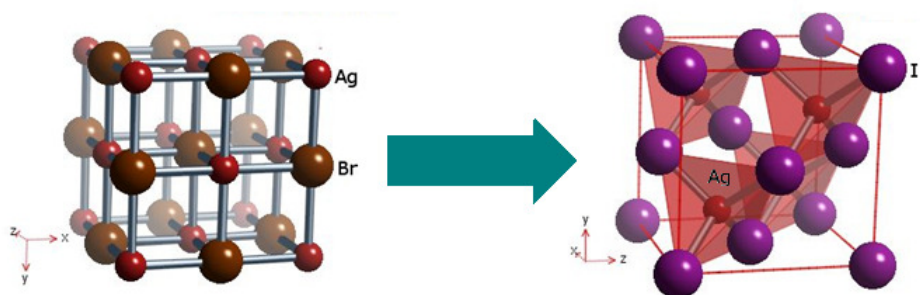
Η εργαστηριακή άσκηση αποτελείται από δύο μέρη: α) Ετοιμασία δοκιμίων για το μικροσκόπιο και β) Παρακολούθηση της αντίδρασης κάτω από το μικροσκόπιο. Για το πρώτο μέρος χρειάζεται ένας φούρνος που να θερμαίνεται τουλάχιστον μέχρι τους 600 °C και για το δεύτερο ένα οπτικό μικροσκόπιο.

2.3.2 Παρασκευή των δοκιμίων AgBr

Τοποθετείται σε γυάλινη αντικειμενοφόρο πλάκα ένας μικρός κόκκος AgBr και σκεπάζεται με καλυπτρίδα (Σχ. 2.9). Το όλο σύστημα μπαίνει στο φούρνο και θερμαίνεται πάνω από τους 434 °C, που είναι το σημείο τήξεως του AgBr. Όταν ο κόκκος του AgBr αρχίσει να τήκεται ασκείται πίεση στην καλυπτρίδα με μία λαβίδα και ο λιωμένος κόκκος γίνεται μια λεπτή στοιβάδα μεταξύ της αντικειμενοφόρου πλάκας και της καλυπτρίδας. Το δοκίμιο ψύχεται σιγά-σιγά για να αποφευχθεί ο εγλωβισμός αέρα μέσα στη στοιβάδα, οπότε λαμβάνεται μονοκρυστάλλος AgBr. Παρασκευάζονται τέσσερα δοκίμια.



Σχήμα 2.9: Αντικειμενοφόρος πλάκα – Καλυπτρίδα [1]



Σχήμα 2.10: Σχηματισμός στερεού AgI μετά από αντίδραση του στερεού AgBr με διάλυμα KJ [26, 27]

2.3.3 Διεξαγωγή των μετρήσεων

Το δοκίμιο τοποθετείται σε θερμοκρασία δωματίου κάτω από τη φωτεινή ακτίνα του μικροσκοπίου. Με την βοήθεια της ευθείας του μικρομετρικού κοχλίου βρίσκεται ένα σχετικά ευθύγραμμο τμήμα στο μέτωπο του δείγματος AgBr. Σε μία πλευρά της καλυπτρίδας τοποθετούνται μερικές σταγόνες διαλύματος KJ 0.5 M. Το KJ εισέρχεται, λόγω τριχοειδών δυνάμεων, μεταξύ της αντικειμενοφόρου πλάκας και της καλυπτρίδας, έρχεται σε επαφή με το μέτωπο του AgBr και ξεκινάει ακαριαία η χημική αντίδραση του AgBr με το KJ (Σχ. 2.10). Μόλις το KJ φτάσει στο μέτωπο του AgBr αρχίζει η χρονομέτρηση.

Σε τακτά χρονικά διαστήματα μετριέται το πλάτος της μαύρης ζώνης του AgI που σχηματίζεται με τη βοήθεια του μικρομετρικού κοχλίου. Ο AgI παράγεται προς τα μέσα λόγω της διάχυσης του υγρού KJ διαμέσου των κόκκων (στρώμα) του στερεού AgI που έχει ήδη σχηματιστεί. Αυτή η ζώνη του AgI αποτελεί την στοιβάδα διάχυσης (diffusion layer) του KJ. Μόλις το KJ συναντήσει AgBr πραγματοποιείται ακαριαία η χημική αντίδραση, δηλαδή σχηματίζεται νέα ποσότητα (στρώμα) AgI. Το αργό στάδιο, επομένως, που καθορίζει την ταχύτητα της όλης αντίδρασης είναι το φυσικό στάδιο, δηλαδή η διάχυση

του KJ μέσα στο στερεό AgJ, ενώ το χημικό στάδιο είναι πάρα πολύ γρήγορο. Το στρώμα του AgJ παράγεται και προς τα έξω επειδή ο AgJ έχει μεγαλύτερο μοριακό όγκο από τον AgBr. Ο AgJ που παράγεται είναι πιο σκοτεινός από τον AgBr, γιατί σαν πιο μικρόκοκκος έχει μεγαλύτερη εξωτερική επιφάνεια και απορροφά περισσότερο το λευκό φως.

2.3.4 Υπολογισμοί

Τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόζονται στις εξισώσεις $y = kt$ και $y^2 = kt$ που αντιστοιχούν στον 1ο και στον 2ο νόμο διάχυσης του Fick. Για την εξίσωση $y = kt$ καταστρώνεται διάγραμμα με τεταγμένες το πλάτος του στρώματος y του AgJ σε μm και τετμημένες τον χρόνο σε sec . Αν το δείγμα ακολουθεί αυτήν την εξίσωση η γραφική παράσταση πρέπει να είναι ευθεία γραμμή με θετική κλίση, από την οποία υπολογίζεται η σταθερά ταχύτητας k της αντίδρασης. Οι διαστάσεις του k είναι $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Για την εξίσωση $y^2 = kt$ το διάγραμμα του y συναρτήσει του χρόνου θα δώσει παραβολή. Σε αυτήν όμως την περίπτωση προτιμάται, για ευκολία υπολογισμών, να γίνει το διάγραμμα του τετραγώνου του πλάτους, y^2 , συναρτήσει του χρόνου, οπότε προκύπτει ευθεία γραμμή με θετική κλίση, από την οποία υπολογίζεται η σταθερά ταχύτητας k της αντίδρασης. Οι διαστάσεις του k είναι $\mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$. Υπολογίζεται το k σαν ο μέσος όρος των k που προκύπτουν από την εξίσωση που ισχύει. Κατόπιν εξάγονται συμπεράσματα για τον μηχανισμό και το βραδύ στάδιο της αντίδρασης βάσει της εξίσωσης που ισχύει.

2.3.5 Παρατηρήσεις-Σχολιασμός των Αποτελεσμάτων

- Τα πειραματικά δεδομένα από όλα τα δείγματα πρέπει να προσαρμόζονται στον δεύτερο νόμο διάχυσης του Fick $y^2 = kt$. Αυτό συμβαίνει γιατί το πλάτος της ζώνης του προϊόντος AgJ που σχηματίζεται, δηλαδή η στοιβάδα διάχυσης (diffusion layer), εξαρτάται από τον χρόνο και συγκεκριμένα αυξάνει παραβολικά με τον χρόνο, όπως προκύπτει και από την τελική μορφή της εξίσωσης του 2ου νόμου διάχυσης του Fick $x^2 = 2Dt$ και $y^2 = k't$ (εξισώσεις (15.25) και (15.29), αντιστοίχως). Αυτό δηλώνει ότι το αργό στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα της όλης αντίδρασης είναι το φυσικό στάδιο, δηλαδή η διάχυση του KJ μέσα στη μαύρη ζώνη του στερεού AgJ που σχηματίζεται, ενώ το χημικό στάδιο (χημική αντίδραση) είναι πάρα πολύ γρήγορο. Σε ορισμένα δείγματα, παρ' όλα αυτά, τα δεδομένα προσαρμόζονται καλύτερα στην εξίσωση $y = kt$. Αυτό, όμως, δεν ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα και παρατηρείται γιατί το πάχος δεν είναι ομοιόμορφο σε όλο το δείγμα. Ο AgBr σε ορισμένα σημεία έχει μεγαλύτερο πάχος (βάθος, ύψος) με αποτέλεσμα το προϊόν AgJ να

σχηματίζεται σε βάθος και να φαίνεται ότι δίνει μια στενή μαύρη ζώνη AgJ. Αντιθέτως, στα σημεία όπου ο AgBr έχει μικρότερο πάχος (βάθος, ύψος) σχηματίζεται μια πιο πλατιά ζώνη AgJ. Σε κάθε περίπτωση όμως σχηματίζεται η ίδια ποσότητα AgJ.

- Κάποιες φορές το δείγμα μαυρίζει απότομα. Αυτό δείχνει ότι το δείγμα έχει πολλές φυσαλίδες αέρα ή ό,τι μεταξύ της λεπτής στοιβάδας του AgBr, της αντικειμενοφόρου πλάκας και της καλυπτρίδας υπάρχει διάκενο, οπότε το υγρό KJ, λόγω τριχοειδών δυνάμεων, έρχεται απότομα σε επαφή με όλη την επιφάνεια του AgBr και αντιδρά ακαριαία με αυτό. Αυτό είναι μια ακόμη επιβεβαίωση ότι το χημικό στάδιο (χημική αντίδραση) είναι ακαριαίο και το αργό στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα της όλης αντίδρασης είναι το φυσικό στάδιο, δηλαδή η διάχυση του KJ μέσα στη μαύρη ζώνη του στερεού AgJ που έχει σχηματιστεί.
- Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον λόγω της δυνατότητας που προσφέρει για άμεσο υπολογισμό του πλάτους της ζώνης του προϊόντος της αντίδρασης και άρα αποκάλυψη του μηχανισμού της.
- Αν το μικροσκόπιο διέθετε και θερμαινόμενη πλάκα θα διεξάγονταν πειράματα σε διάφορες θερμοκρασίες, θα υπολογιζόταν η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης για κάθε μία θερμοκρασία και κατόπιν από το διάγραμμα της εξίσωσης Arrhenius θα υπολογιζόταν η ενέργεια ενεργοποίησης και ο παράγοντας συχνότητας της αντίδρασης.

Βιβλιογραφία

1. <http://www.kpe-kastor.kas.sch.gr/leaf/.../microscope.htm>.
2. Educational Microscope CH 20 - Instructions OLYMPUS.
3. Κ.Δ. Αλεξόπουλος, "Γενική Φυσική. Οπτική", Αθήνα 1966.
4. B.N. Begunov, N.P. Zakaznov, S.I. Kiryushin and V.I. Kuzichev, "Optical Instrumentation. Theory and Design", MIR Publishers, Moscow 1988.
5. <http://www.aua.gr/fasseas/optika%20mikroskopia.htm>.
6. <http://www.2ekfe-anatol.att.sch.gr/page2.files/optiko%20mikroskopio.doc>.
7. Ι.Δ. Χανδρινός, "Στοιχεία-Αρχές Χημικής Κινητικής και Κατάλυσης", ΕΜΠ 1997.

8. Σ.Α. Πολυμένης, Δ. Δημοστίκαλη, “Φυσικοχημεία ΙΙΙ. Βασικές Αρχές Χημικής Κινητικής”, ΕΜΠ 2012.
9. Θ.Ν. Σκουλικίδης, “Φυσικοχημεία ΙΙ_{2,3}. Αριστοποίηση Φυσικών και Χημικών Δράσεων”, ΕΜΠ 1985.
10. K.J. Laidler, "Chemical Kinetics", Harper & Row Publishers, New York 1987.
11. R.A. Alberty, "Physical Chemistry", 7th Edit., John Wiley, New York 1987.
12. W.J. Moore, "Physical Chemistry", Prentice-Hall, New Jersey 1999.
13. B.C. Gates, "Catalytic Chemistry", John Wiley & Sons, Canada 1992.
14. <http://www.polkarag.gr/FILES/.../catalyst.htm>.
15. E.L. Cussler, "Diffusion. Mass Transfer in Fluid Systems", Cambridge University Press, Cambridge 2009.
16. Κ.Θ. Δέρβος, Π. Βασιλείου, “Εισαγωγή στα Υλικά”, ΕΜΠ 2012.
17. J.M. West, "Basic Corrosion and Oxidation", Ellis Horwood, England 1986.
18. [http://www.users.auth.gr/paloura/DIAXYSH all 2008.pdf](http://www.users.auth.gr/paloura/DIAXYSH%20all%202008.pdf).
19. [http://www.users.auth.gr/paloura/surfaces part4 08.pdf](http://www.users.auth.gr/paloura/surfaces%20part4%2008.pdf).
20. [http://www.courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/E Diaxisi.pdf](http://www.courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/E%20Diaxisi.pdf).
21. [http://www.physics.ntua.gr/mmakro/index.../Biophysics 2week2009red.p...](http://www.physics.ntua.gr/mmakro/index.../Biophysics%202week2009red.ppt)
22. [http://www.chem.uoa.gr/applets/AppletDiffus/Applet Diffus1.html](http://www.chem.uoa.gr/applets/AppletDiffus/AppletDiffus1.html).
23. www.srcosmos.gr/srcosmos/showpub.aspx?aa=7088.
24. users.auth.gr/dtsiplak/files/Download/5.%20Διάχυση-II.pdf.
25. [www.chem.uoa.gr/courses/electroanalysis/Electroanalysis 04.pdf](http://www.chem.uoa.gr/courses/electroanalysis/Electroanalysis%2004.pdf).
26. [http://www.webelements.com/compounds/silver/silver iodide.html](http://www.webelements.com/compounds/silver/silver_iodide.html).
27. [http://www.webelements.com/compounds/silver/silver bromide.html](http://www.webelements.com/compounds/silver/silver_bromide.html).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Μέτρηση ειδικής επιφάνειας

Άσκηση Φ2

A. Μπακόλας (Επίκουρος Καθηγητής)

3.1 Σκοπός

Σκοπός της άσκησης είναι η μελέτη της ρόφησης αερίου στην επιφάνεια στερεού δείγματος και ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας του. Ειδικότερα, στην άσκηση αυτή μελετάται η ρόφηση αζώτου στην επιφάνεια στερεού δείγματος με τη μέθοδο των Brunauer, Emmett και Teller (μέθοδος B.E.T.).

3.2 Θεωρητικό μέρος

3.2.1 Ρόφηση

Στον τομέα της ρόφησης συναντάμε δύο βασικούς όρους: την «προσρόφηση» και την «απορρόφηση».

Προσρόφηση είναι η διεργασία κατά την οποία άτομα, μόρια ή ιόντα, που βρίσκονται σε υγρή ή σε αέρια φάση, απομακρύνονται με την προσάρτησή τους σε μια κατάλληλη (συνήθως στερεή) διεπιφάνεια, κυρίως με φυσικούς ή/και χημικούς δεσμούς, οπότε συμβαίνει αντίστοιχα, η φυσική ή/και η χημική προσρόφηση. Μία τέτοια διεργασία μπορεί να παρατηρηθεί στη διεπιφάνεια δύο οποιωνδήποτε φάσεων, όπως στη διεπιφάνεια υγρού-υγρού, αερίου-υγρού, αερίου-στερεού ή υγρού-στερεού. Η προσροφούσα φάση ονομάζεται προσροφητικό μέσο ή απλώς προσροφητικό ή προσροφητής, ενώ η φάση που προσροφάται, προσροφούμενη ουσία ή απλώς προσροφούμενη ή προσρόφημα.

Η απορρόφηση, αντίθετα, είναι μία διεργασία κατά την οποία τα μόρια ή άτομα της προσροφούμενης ουσίας διεισδύουν σχεδόν ομοιόμορφα ανάμεσα στα μόρια ή άτομα του προσροφητικού μέσου. Έτσι, γίνεται διάκριση από το κυρίως φαινόμενο της προσρόφησης που λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια.

Σε αρκετές περιπτώσεις έχει διαπιστωθεί ότι η προσρόφηση συνοδεύεται εν μέρει και από απορρόφηση. Για το λόγο αυτό, για την περιγραφή της διεργασίας χρησιμοποιείται συλλογικά ο όρος ρόφηση.

Οι διεργασίες ρόφησης διακρίνονται σε δύο διαφορετικά είδη:

1. Στη φυσική ρόφηση
2. Στη χημική ρόφηση

Η διαφορά μεταξύ φυσικής προσρόφησης (φυσιόρροφησης) και χημικής προσρόφησης (χημειόρροφησης), αποδίδεται στη διαφορετική φύση και στο μέγεθος των δυνάμεων που συγκρατούν τα μόρια στην επιφάνεια του στερεού. Παρακάτω αναφέρονται συνοπτικά οι διαφορές μεταξύ φυσικής και χημικής προσρόφησης:

- Στη φυσική ρόφηση τα μόρια συγκρατούνται με ασθενείς δυνάμεις τύπου Van der Waals ή και με ηλεκτροστατικές δυνάμεις πόλωσης. Οι ενέργειες μεταξύ προσροφούμενων συστατικών και επιφάνειας του στερεού, δηλαδή η θερμότητα ρόφησης, δεν ξεπερνούν τις 10 Kcal/mol.
- Αντίθετα στη χημειόρροφηση οι δυνάμεις είναι χημικές και οι θερμότητες ρόφησης είναι της τάξης των θερμοτήτων αντιδράσεων που υπερβαίνουν τις 20 Kcal/mol.
- Στη φυσική ρόφηση η κάλυψη της επιφάνειας μπορεί να είναι πολυστρωματική σε αναλογία με την υγροποίηση των αερίων, δεδομένου ότι η εκλυόμενη θερμότητα είναι της αυτής τάξης μεγέθους με τη θερμότητα υγροποίησης. Στη χημειόρροφηση η κάλυψη είναι μονομοριακή.
- Η φυσική ρόφηση είναι ταχύτατη διεργασία και δεν απαιτείται ενεργοποίηση των μορίων. Αντίθετα η χημειόρροφηση είναι ενεργοποιημένη.
- Η φυσική ρόφηση είναι ανεξάρτητη από τη χημική φύση των ουσιών που προσροφούνται. Η χημική ρόφηση είναι εξειδικευμένη διεργασία και εξαρτάται άμεσα από τη φύση των προσροφούμενων ουσιών.
- Η φυσική ρόφηση είναι αντιστρεπτή διεργασία, ενώ η χημική είναι αναντίστρεπτη.
- Η φυσική ρόφηση είναι εξώθερμο φαινόμενο, ενώ η χημειόρροφηση είναι συνήθως ενδόθερμη.

3.2.2 Ισόθερμες φυσικής ρόφησης

Η φυσική ρόφηση, σε αντίθεση με τη χημική, δεν περιορίζεται σε μονοστρώματα προσροφούμενων αερίων, αλλά επεκτείνεται σε πολυστρώματα, καθώς οι δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ προσροφητή και προσροφούμενου αερίου είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτές που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων ενός υγρού. Επιπλέον η φυσική ρόφηση μπορεί να συμβεί μόνο σε θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία συμπύκνωσης του προσροφούμενου αερίου.

Η φυσική ρόφηση προωθείται μέσα από τρεις κυρίως μηχανισμούς, που συχνά πραγματοποιούνται και ταυτόχρονα:

1. Από το γέμισμα των μικρότερων πόρων του στερεού από τα μόρια του αερίου.
2. Από τη μονοστρωματική-πολυστρωματική ρόφηση.
3. Από την τριχοειδή συμπύκνωση του αερίου στους πόρους του στερεού.

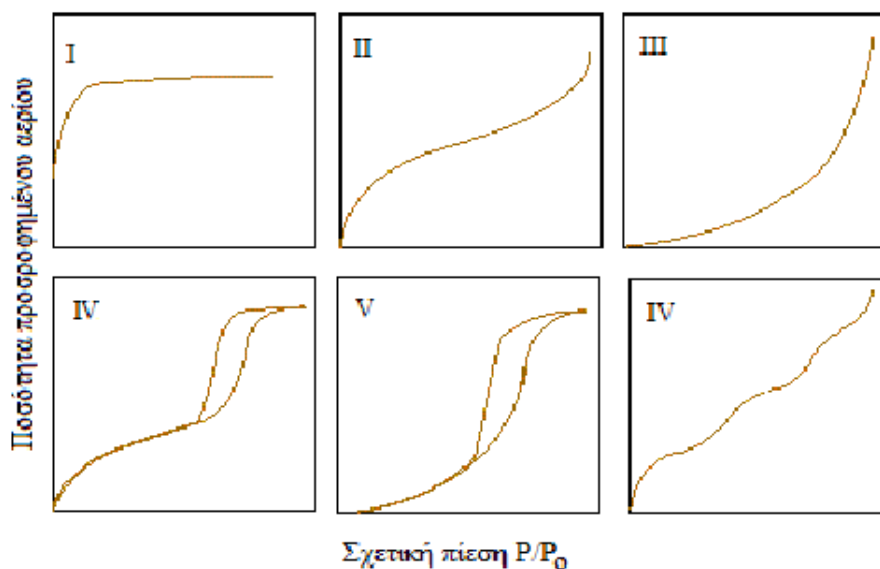
Στη φυσική ρόφηση καθοριστικό ρόλο παίζουν οι ισόθερμες ρόφησης, πρόκειται για ημιεμπειρικές συναρτήσεις που συνδέουν το ποσό της προσροφούμενης ουσίας με την πίεση του προς ρόφηση αερίου σε σταθερή θερμοκρασία. Οι ισόθερμες ρόφησης για ένα σύστημα αερίου-στερεού, δίνονται συνοπτικά από τη σχέση:

$$Q_c = f(P/P_0)T \quad (3.1)$$

Όπου Q_c , ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας, P/P_0 σχετική πίεση και T , απόλυτη θερμοκρασία.

Η πλειοψηφία των ισόθερμων φυσικής ρόφησης μπορεί να καταταχθεί στους έξι τύπους που φαίνονται στο Σχ. 3.1. Οι τύποι I-V είναι εκείνοι που έχουν διατυπωθεί από τους Brunauer, Deming, Deming και Teller (B.D.D.T.) οι οποίοι συχνά αναφέρονται και ως ταξινόμηση Brunauer. Ο τύπος VI (βηματική ισόθερμη) δεν ανήκει στην ταξινόμηση B.D.D.T. και έχει προσδιοριστεί τα τελευταία χρόνια.

Οι ισόθερμες τύπου I χαρακτηρίζονται από μια αρχικά γρήγορη αύξηση του ποσού του αερίου που προσροφάται και μία σχεδόν επίπεδη γραμμή στις υψηλότερες πιέσεις. Στις περισσότερες περιπτώσεις είναι αντιστρεπτές και ο όγκος του προσροφούμενου αερίου φθάνει την οριακή του τιμή V_s , καθώς η σχετική πίεση τείνει προς τη μονάδα. Οι ισόθερμες τύπου I εμφανίζονται αρκετά συχνά, ιδίως σε ενεργούς άνθρακες, ζεόλιθους και silica gels. Για πολλά χρόνια η ερμηνεία αυτής της ισόθερμης βασιζόταν στη θεωρία του Λανγκμυρ που αφορά σε μονομοριακή ρόφηση (ενώ ακόμα και σήμερα χρησιμοποιείται ο όρος «ισόθερμη του Langmuir»). Θεωρούνταν ότι η ρόφηση περιοριζόταν σε ένα μονομοριακό στρώμα που αναλογούσε στον όγκο V_s . Σήμερα όμως αναγνωρίζεται ότι



Σχήμα 3.1: Τύποι ισόθερμων φυσικής ρόφησης

το μοντέλο του Langmuir, που περιλαμβάνει τοπική μονομοριακή προσρόφηση σε ομοιογενείς επιφάνειες, είναι ιδεατό. Είναι μάλιστα γνωστή και μια σειρά πειραματικών αποδείξεων που υποστηρίζει ότι οι ισόθερμες τύπου I που δίνονται από άζωτο και άλλα προσροφούμενα αέρια, είναι χαρακτηριστικές ρόφησης σε μικροπορώδη υλικά, ενώ ο μηχανισμός που προωθεί τη ρόφηση είναι περισσότερο αυτός του γεμίσματος των μικροπόρων και λιγότερο της μονομοριακής κάλυψης. Εάν βέβαια η ερμηνεία αυτή είναι σωστή, τότε το οριακό ποσό V_s , ελέγχεται κατά κύριο λόγο από τον όγκο των μικροπόρων και δευτερευόντως από την επιφάνεια του προσροφούμενου αερίου, με συνέπεια η επιφάνεια που υπολογίζεται να είναι μικρότερη της κανονικής.

Οι ισόθερμες τύπου II συναντώνται πιο συχνά όταν η ρόφηση λαμβάνει χώρα σε μη πορώδη στερεά ή σε στερεά με μακροπόρους. Οι ισόθερμες αυτές αντιπροσωπεύουν μονοστρωματική-πολυστρωματική ρόφηση χωρίς διάκριση. Το σημείο καμπής B αναγνωρίστηκε από τους Emmett και Brunauer ως το πέρας του σχηματισμού του μονοστρώματος και η αρχή της δημιουργίας πολυστρωματικής ρόφησης. Με την αύξηση της σχετικής πίεσης ολοκληρώνονται το δεύτερο και τα επόμενα στρώματα μέχρι τον κορεσμό, όπου ο αριθμός των στρωμάτων γίνεται άπειρος. Η θεωρία των Brunauer, Emmett και Teller (B.E.T.), που προτάθηκε το 1938 παρέχει ένα μοντέλο μελέτης πολυστρωματικής ρόφησης και μια διαδικασία εντοπισμού του σημείου σχηματισμού του μονοστρώματος. Η θεωρία B.E.T. αποτελεί τη βάση μιας εκ των πιο διαδεδομένων μεθόδων

προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας ενός στερεού.

Οι ισόθερμες τύπου III είναι κυρτές σε όλο το μήκος του άξονα των πιέσεων και έτσι δεν μπορεί να προσδιοριστεί κάποιο σημείο καμπής. Ισόθερμες αυτού του τύπου είναι σχετικά σπάνιες (για παράδειγμα η ρόφηση υδρατμών σε γραφίτες ή σε πολυαιθυλένιο) και χαρακτηρίζονται από ενέργειες ρόφησης μικρότερες των ενεργειών υγροποίησης των προσροφούμενων αερίων, δηλαδή από ασθενείς αλληλεπιδράσεις προσροφητών και προσροφούμενων αερίων.

Οι ισόθερμες τύπου IV λαμβάνονται από πολλούς μεσοπορώδεις βιομηχανικούς ροφητές. Η αύξηση της κλίσης σε υψηλότερες σχετικά πιέσεις δείχνει μια αυξημένη λήψη προσροφημένης ουσίας καθώς οι πόροι γεμίζουν. Όπως και στις ισόθερμες τύπου II, η καμπή στις ισόθερμες τύπου I' δημιουργείται κοντά στην ολοκλήρωση της πρώτης μονοστοιβάδας (μονοστρώματος). Ιδιαίτερα γνωρίσματα του τύπου IV είναι οι βρόγχοι υστέρησης που εμφανίζονται όταν το τμήμα της ισόθερμης προσρόφησης δεν συμπίπτει με το τμήμα της ισόθερμης εκρόφησης. Αυτοί οι βρόγχοι σχετίζονται με την τριχοειδή συμπύκνωση που λαμβάνει χώρα στους μεσοπόρους και χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της κατανομής του μεγέθους πόρων. Στην περίπτωση αυτή ισχύει η εξίσωση Kelvin (επέκταση της εξίσωσης Young-Laplace) και δίνεται από τη σχέση:

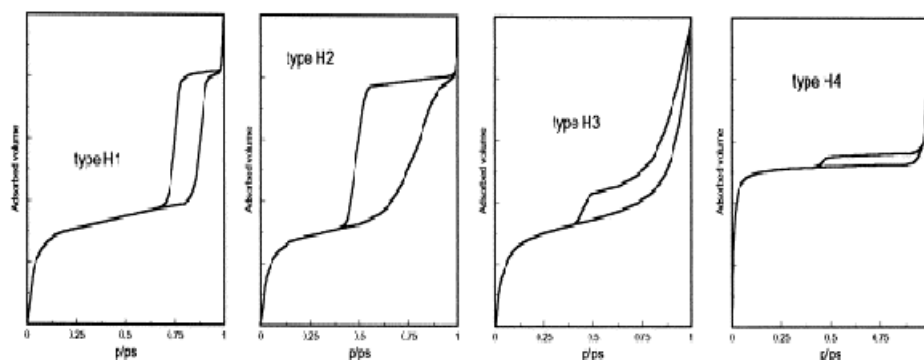
$$\ln(P/P_0) = -\frac{2\gamma V_L}{RT} \frac{1}{r_k} \quad (3.2)$$

Όπου P/P_0 η σχετική πίεση του αερίου, στην οποία λαμβάνει χώρα η συμπύκνωση, r_k η ακτίνα ενός ημισφαιρικού μηνίσκου, γ και V_L , αντίστοιχα, η επιφανειακή τάση και ο γραμμομοριακός όγκος του συμπυκνωμένου υγρού.

Οι ισόθερμες τύπου V είναι πολύ σπάνιες και ταυτόχρονα οι πιο δύσκολες να ερμηνευθούν. Η αλληλεπίδραση ανάμεσα στην επιφάνεια και το αέριο είναι ασθενής και η υστέρηση συνδέεται με την τριχοειδή συμπύκνωση στους μεσοπόρους. Έτσι σε μια τέτοια ισόθερμη είναι πολύ δύσκολο να υπολογιστεί η ειδική επιφάνεια και η κατανομή των πόρων του στερεού.

Τέλος οι ισόθερμες τύπου VI είναι το αποτέλεσμα μιας πολυστρωματικής βηματικής ρόφησης ενός ευγενούς αερίου σε μια ομοιόμορφη επιφάνεια (π.χ. γραφίτη). Η βηματική αυτή ισόθερμη είναι αρκετά σπάνια καθώς οι επιφάνειες των στερεών που έχουν πρακτική σημασία είναι συνήθως ανομοιόμορφες.

Οι βρόγχοι υστέρησης (οι οποίοι εμφανίζονται όταν η ισόθερμη εκρόφησης δεν συμπίπτει με την ισόθερμη προσρόφησης) παρέχουν πληροφορίες για την πορώδη δομή του υλικού. Μια γενική θεώρηση του σχήματος της ισόθερμης ρόφησης μαζί με την ανάλυση του σχήματος και του πλάτους του βρόγχου υστέρησης δίνουν μια ικανοποιητική εικόνα της δομής του στερεού. Τα είδη υστέρησης παρουσιάζονται στο παρακάτω Σχ. 3.2. Κάθε είδος σχετίζεται με το γενικό σχήμα των πόρων στο στερεό. Συγκεκριμένα στην υστέρηση τύπου H1 οι βρόγχοι αποδίδονται σε πορώδη υλικά που παρουσιάζουν στενή κατα-



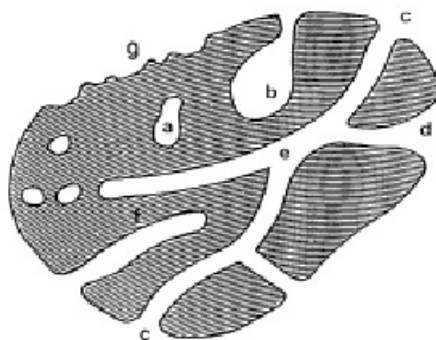
Σχήμα 3.2: Τύποι υστέρησης που παρουσιάζονται στις ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης κατά IUPAC

νομή μεγέθους πόρων. Ο τύπος H2 παρατηρείται σε πολλά πορώδη υλικά και πηκτώματα ανόργανων οξειδίων και πορωδών υάλων με μη καλά καθορισμένη κατανομή μεγέθους και σχήματος πόρων. Συχνά έχει αποδοθεί σε στο διαφορετικό μηχανισμό συμπύκνωσης και εξάτμισης των αερίων σε πόρους με σχήμα μελανοδοχείου. Ο τύπος H3 παρατηρείται σε συσσωματώματα ή στερεά με πόρους σε σχήμα σχισμής. Τέλος ο τύπος H4 αποδίδεται σε πόρους με σχήμα σχισμής, αλλά επειδή η ισόθερμος είναι τύπου I, σχετίζονται περισσότερο με την ύπαρξη μικροπόρων.

3.2.3 Πορώδη Υλικά

Σύμφωνα με τον ορισμό κατά IUPAC ένα στερεό θεωρείται πορώδες όταν διαθέτει πόρους, δηλαδή κοιλότητες, κανάλια ή διάκενα, τα οποία έχουν μεγαλύτερο βάθος (μήκος) από ότι πλάτος. Στο Σχ. 3.3 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά είδη πόρων που μπορεί να εμφανίσει ένα πορώδες υλικό. Όπως φαίνεται στο Σχ. 3.3, οι πόροι ενός στερεού μπορεί να έχουν διαφορετικό σχήμα και μέγεθος με αποτέλεσμα να ταξινομούνται σε διάφορες κατηγορίες. Έτσι σε σχέση με την προσβασιμότητα ενός ρευστού οι πόροι χωρίζονται σε κλειστούς (a), ανοιχτούς από το ένα άκρο (b), (f) που ονομάζονται και τυφλοί, ανοιχτούς και από τα δύο άκρα (c), (d), (e). Με βάση το σχήμα τους, διακρίνονται σε κυλινδρικούς (c), (f), με σχήμα μελανοδοχείου (b), με σχήμα χοάνης (d) ή σχισμοειδείς. Τέλος, η ακανόνιστη επιφάνεια (g) θεωρείται πορώδης μόνο αν, σύμφωνα με τον παραπάνω ορισμό, το βάθος των ανωμαλιών που εμφανίζει είναι μεγαλύτερο από το πλάτος τους.

Το μέγεθος (πλάτος ή διάμετρος) των πόρων είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος που χαρακτηρίζει ένα πορώδες υλικό. Σε σχέση με το μέγεθος, ορίζονται κατά IUPAC τρεις κατηγορίες πόρων:



Σχήμα 3.3: Διατομή ενός πορώδους στερεού και χαρακτηριστικά είδη πόρων

1. πόροι με διάμετρο μεγαλύτερη των 50 nm που ονομάζονται μακροπόροι
2. πόροι με διάμετρο μεταξύ 2 και 50 nm που ονομάζονται μεσοπόροι
3. πόροι με διάμετρο μικρότερη των 2 nm που ονομάζονται μικροπόροι

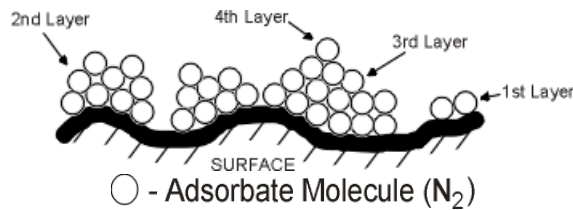
Τα πορώδη υλικά ανάλογα με το μέγεθος των πόρων διακρίνονται αντίστοιχα σε μακροπορώδη, μεσοπορώδη και μικροπορώδη.

3.2.4 Ειδική επιφάνεια

Ο ορισμός της ειδικής επιφάνειας είναι διαφορετικός για πορώδη και μη πορώδη στερεά. Αυτή ορίζεται από την εξωτερική επιφάνεια για τα μη πορώδη στερεά, ενώ για τα πορώδη στερεά καθορίζεται από την έκταση της εξωτερικής επιφάνειας μαζί με την έκταση της εσωτερικής επιφάνειας ανά μονάδα μάζας του στερεού. Η εσωτερική επιφάνεια είναι συνήθως κατά πολύ μεγαλύτερη από την εξωτερική επιφάνεια καθώς αυτή αποτελείται από την επιφάνεια των πόρων του στερεού. Συνήθως η ειδική επιφάνεια εκφράζεται σε m^2/g .

3.2.5 Μέτρηση ειδικής επιφάνειας - μέθοδος BET

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η μελέτη της φυσικής προσρόφησης καθιστά δυνατή την αποτίμηση της ειδικής επιφάνειας του προσροφητή. Οι Emmett και Brunauer υποστήριξαν ότι εάν το αέριο προσροφηθεί σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία, για παράδειγμα στη θερμοκρασία συμπύκνωσής του, μπορεί σε σχετικά υψηλές πιέσεις να συμβεί πολυμοριακή (πολυστρωματική) ρόφηση του αερίου είτε τριχοειδής συμπύκνωσή του.



Σχήμα 3.4: Πολυστρωματική ρόφηση σύμφωνα με τη θεωρία BET

Για να προσδιορίσουμε την επιφάνεια του προσροφητή, είναι απαραίτητο να καθορίσουμε τον όγκο του πρώτου μονομοριακού στρώματος (μονοστρώματος) ρόφησης και τη μοριακή επιφάνεια του προσροφούμενου αερίου.

Η θεωρία BET είναι μια επέκταση της θεωρίας του Langmuir με σκοπό την διατύπωση εξίσωσης, η οποία να εφαρμόζεται και στις περιπτώσεις σχηματισμού πολυστοιβάδων (πολυστρωματική ρόφηση, Σχ. 3.4). Το μοντέλο BET δέχεται, όπως το μοντέλο του Langmuir, ότι η επιφάνεια του στερεού αποτελείται από ισοενεργειακές θέσεις προσρόφησης (ομοιογενής επιφάνεια), στις οποίες προσροφάται από ένα μόνο μόριο αερίου (Σχ. 3.4). Επί πλέον χρησιμοποιεί τις ακόλουθες παραδοχές:

1. τα προσροφημένα μόρια της πρώτης στοιβάδας αποτελούν νέες θέσεις προσρόφησης για το σχηματισμό επόμενης στοιβάδας κ.ο.κ. Δεν υπάρχει παράπλευρη αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων μορίων
2. οι συνθήκες εξάτμισης συμπύκνωσης είναι ίδιες, καθώς και η μοριακή θερμότητα προσρόφησης είναι ίση με τη θερμότητα συμπύκνωσης του αερίου σε όλες τις στοιβάδες εκτός από την πρώτη
3. όταν η πίεση του αερίου P γίνει ίση με την τάση ατμών P_0 , το αέριο υγροποιείται στην επιφάνεια του στερεού, δηλαδή ο αριθμός των στρωμάτων γίνεται άπειρος.

Αν ο αριθμός των προσροφημένων στρωμάτων είναι πεπερασμένος (N) η εξίσωση στην οποία καταλήγει η θεωρία BET είναι:

$$V_{\text{ads}} = V_m C \frac{P/P_0}{1 - P/P_0} \frac{1 - (N+1)(P/P_0)^N + N(P/P_0)^{N+1}}{1 + (C-1)(P/P_0) - C(P/P_0)^{N+1}} \quad (3.3)$$

Όπου P η πίεση ισορροπίας που αποκαθίσταται μετά από κάθε εισαγωγή αερίου, P_0 η πίεση κορεσμού του προσροφούμενου αερίου στη θερμοκρασία που βρίσκεται το δείγμα V_{ads} ο προσροφούμενος όγκος στην πίεση ισορροπίας P , V_m : ο όγκος του μονομοριακού στρώματος και C μία σταθερά που συνδέει τη θερμότητα ρόφησης του αερίου με τη θερμότητα συμπύκνωσής του.

Η σταθερά C δίνεται από τον τύπο,

$$C = e^{(Q_1 - Q_2/RT)} \quad (3.4)$$

όπου Q_1 και Q_2 είναι η θερμότητα προσρόφησης και η λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης του αερίου αντίστοιχα, R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων και T είναι απόλυτη θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος.

Η Εξ. (3.3) ονομάζεται και BET τριών παραμέτρων, όπου οι τρεις παράμετροι είναι ο αριθμός των στρωμάτων που έχουν προσροφηθεί (N), ο προσροφούμενος όγκος του μονομοριακού στρώματος (V_m) και η σταθερά C . Η Εξ. (3.3) για $N = 1$ οδηγεί στην εξίσωση του Langmuir, ενώ για $N \rightarrow \infty$ οδηγεί στην απλοποιημένη μορφή της BET ή BET δύο παραμέτρων,

$$V_{ads} = V_m C \frac{(P/P_0)}{(1 - P/P_0)(1 + (C - 1)P/P_0)} \quad (3.5)$$

Για λόγους απεικόνισης η Εξ. (3.5) μπορεί να διατυπωθεί ως,

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (3.6)$$

Για ένα δεδομένο σύστημα τα V_m και C είναι σταθερά έτσι ώστε η εξίσωση BET μπορεί να εκφραστεί με τον ακόλουθο τρόπο,

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = m \frac{P}{P_0} + b \quad (3.7)$$

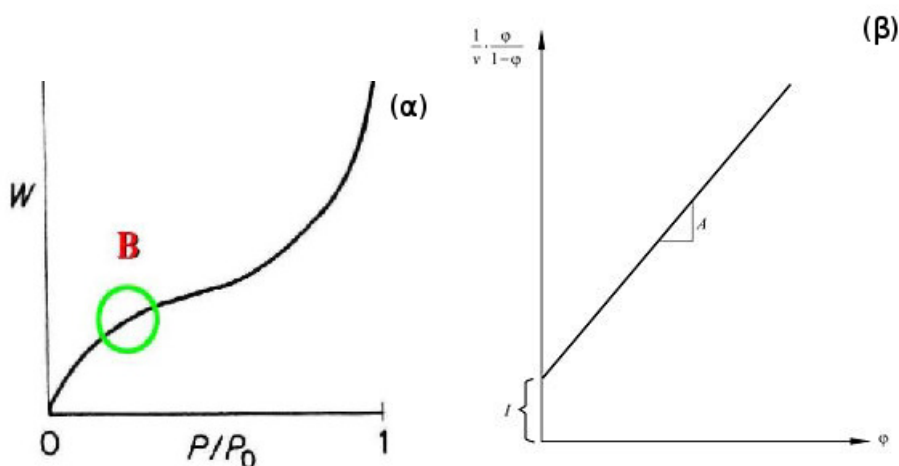
όπου $m = (C - 1)/V_m C$ και $b = 1/V_m C$.

Έτσι η εξίσωση BET γίνεται γραμμική με τη μορφή: $y = mx + b$, όπου m είναι ο συντελεστής διεύθυνσης της ευθείας και b η αποτέμνουσα της ευθείας. Η γραμμικότητα της BET ισχύει για τιμές σχετικής πίεσης: $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.33$.

Αν τώρα παραστήσουμε σε ένα διάγραμμα ένα σύνολο σημείων y , που αντιστοιχεί στην ποσότητα $P/V_{ads}(P_0 - P)$, και x που αντιστοιχεί στην ποσότητα P/P_0 , από την κλίση και την αποτέμνουσα της ευθείας που προκύπτει με γραμμική προσαρμογή των σημείων, υπολογίζουμε την σταθερά C και τον όγκο του μονοστρώματος V_m , Σχ. 3.5(β).

Στο Σχ. 3.5(α) παρουσιάζεται ισόθερμη ρόφησης με σημείο καμπής, η οποία είναι τύπου II. Εκτεταμένες μελέτες έχουν αποδείξει ότι το σημείο καμπής B αντιστοιχεί στο σχηματισμό του μονομοριακού στρώματος. Ως εκ τούτου είναι λογικό η γραμμικότητα του Σχ. 3.5(β) να θεωρείται μέχρι το σημείο αυτό.

Συνήθως το σημείο καμπής βρίσκεται ανάμεσα στο 0.05 και στο 0.33 της σχετικής πίεσης P/P_0 . Ο ακριβής προσδιορισμός της θέσης του B είναι αβέβαιος εάν η τιμή της σταθεράς C είναι μικρότερη από 50 και σχεδόν αδύνατος εάν η τιμή του C είναι μικρότερη του 10. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, η



Σχήμα 3.5: Ισόθερμη ρόφησης με σημείο καμπής (α), γραμμική απεικόνιση της BET (β).

ισόθερμη παίρνει τη μορφή του τύπου III και η τιμή του V_m που υπολογίζεται είναι περιορισμένης εμπιστοσύνης. Υψηλές τιμές του C , της τάξης μερικών εκατοντάδων πρέπει να σχετίζονται είτε με τοπικό σχηματισμό μονομοριακού στρώματος είτε με γέμισμα των μικροπόρων. Σε αυτές τις περιπτώσεις συνίσταται η χρήση του μοντέλου Dubinin-Radushkevich, το οποίο περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\log(V/V_m) = -D \log^2(P_0/P) \quad (3.8)$$

όπου V_m ο όγκος των μικροπόρων και $D = (B/\beta^2)T^2$, B σχετίζεται με την πορώδη δομή του προσροφητή και β σχετίζεται με το σχήμα των πόρων.

Από την εύρεση της τιμής του V_m μπορεί να υπολογιστεί η τιμή της ειδικής επιφάνειας του στερεού από την παρακάτω σχέση:

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m}{22414} N \sigma \quad (3.9)$$

Όπου S_{BET} η ειδική επιφάνεια (m^2/g), V_m εκφράζεται σε cm^3 (Κ.Σ.)/g, N ο αριθμός Avogadro, σ η μέση επιφάνεια που καταλαμβάνει ένα μόριο προσροφούμενου αερίου στο μονόστρωμα ($\text{\AA}^2$).

Η τιμή του σ υπολογίζεται με την παραδοχή ότι τα μόρια του αερίου στο μονόστρωμα καταλαμβάνουν τον ίδιο χώρο όπως στην υγροποιημένη φάση. Για το άζωτο στους 77 K το $\sigma = 16.2 \text{ \AA}^2$, τιμή που είναι ευρύτερα αποδεκτή.

3.3 Πειραματικό μέρος

3.3.1 Προετοιμασία του δείγματος

Το δείγμα ζυγίζεται με ακρίβεια και τοποθετείται στο δειγματοφορέα (μπουρέτα) προς μέτρηση. Οι συνήθεις ποσότητες δείγματος κυμαίνονται από 0.1 g για υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια και έως μερικά γραμμάρια για υλικά με μικρή ειδική επιφάνεια. Στη συνέχεια η μπουρέτα συνδέεται με περιστροφική αντλία κενού στο πάνω μέρος, ενώ το κάτω μέρος της μπορεί ταυτόχρονα και να θερμανθεί από μερικές ώρες έως 24 ώρες. Έτσι δημιουργείται στο δείγμα κενό (5×10^{-3} Torr) ενώ συγχρόνως μπορεί να θερμανθεί από 30 μέχρι 450 °C. Το κενό και η θέρμανση συντελούν στην απομάκρυνση όλων των πτητικών ουσιών (κυρίως της υγρασίας) και στην ενεργοποίηση των ροφητικών τάσεων του καταλύτη.

3.3.2 Μέτρηση του δείγματος

Αφού το δείγμα προετοιμαστεί κατάλληλα, η μπουρέτα συνδέεται με το κελί της μέτρησης. Εκεί βυθίζεται σε υγρό άζωτο ή κάποιο άλλο ψυκτικό μέσο ώστε η θερμοκρασίας της ρόφησης να παραμένει σταθερή σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. Στη συνέχεια το όργανο εισάγει καθορισμένο όγκο αζώτου μέσα στη μπουρέτα. Όταν σταθεροποιηθεί η πίεση, το όργανο δέχεται το πρώτο ζεύγος τιμών P_1 και V_1 , αρχίζοντας την κατασκευή της ισόθερμης ρόφησης και προχωρώντας στην εισαγωγή δεύτερου καθορισμένου όγκου. Η πίεση αυξάνει σταδιακά και πραγματοποιείται η ρόφηση του αερίου πάνω στην επιφάνεια του υλικού. Στη συνέχεια, ακολουθείται η αντίστροφη πορεία, μειώνοντας σταδιακά την πίεση, μέχρι την τελική εκρόφηση του αερίου από την επιφάνεια του υλικού. Από τις ισόθερμες ρόφησης/εκρόφησης και τις πειραματικές μετρήσεις που γίνονται, με χρήση των Εξ. (3.7) και (3.9) υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια.

Υπολογισμός του εισαγόμενου όγκου αερίου στη μπουρέτα σε κανονικές συνθήκες Ο όγκος που εισέρχεται στη μπουρέτα δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$VI = VS \frac{PW}{760} \frac{273}{310} \quad (3.10)$$

όπου, VS ο όγκος του δοσομετρητή (πιστονιού) που δίνεται από τον κατασκευαστή. Το όργανο διαθέτει τρία πιστόνια με τα οποία μπορούν να γίνουν εισαγωγές αερίου που αντιστοιχούν σε ολόκληρο, μισό και τέταρτο του όγκου του, PW η πίεση με την οποία εισέρχεται ο όγκος VS στη μπουρέτα. Η πίεση αυτή (load pressure) παραμένει σταθερή για κάθε εισαγωγή όγκου, 310 η θερμοκρασία του χώρου του πιστονιού σε K, η οποία διατηρείται σταθερή με θερμοστάτη στους 37 °C.

3.3.3 Υπολογισμός του προσροφούμενου όγκου αερίου από το δείγμα

Ο προσροφούμενος όγκος $\tilde{V}$ δίνεται από την εξίσωση:

$$V_a = VI - VG \quad (3.11)$$

όπου,

$$VG = P_{eq}Bu \quad (3.12)$$

Ο όγκος VG αντιστοιχεί στο ποσό του αερίου που βρίσκεται στη μπουρέτα αλλά δεν έχει προσροφηθεί (dead volume). Όταν ένα συγκεκριμένο ποσό αερίου εισάγεται στη μπουρέτα που περιέχει το δείγμα, τότε προσροφάται από το δείγμα κατά ένα μέρος του μέχρι να αποκατασταθεί κάποια πίεση ισορροπίας. Κατόπιν μετρώντας αυτήν την πίεση ισορροπίας P_{eq} (ή απλά P) και πολλαπλασιάζοντας την με μια σταθερά Bu της μπουρέτας, η οποία έχει προσδιοριστεί από τυφλή μέτρηση (blank), βρίσκουμε το ποσό του όγκου του αερίου VG που δεν προσροφήθηκε.

Η τυφλή μέτρηση κατά την οποία δεν υπάρχει προσρόφηση μπορεί να εκτελεστεί με δύο τρόπους: α) τυφλή μέτρηση χρησιμοποιώντας ήλιο και β) τυφλή μέτρηση χρησιμοποιώντας άζωτο. Συνήθως το ήλιο δεν προσροφάται στη θερμοκρασία του υγρού αζώτου (77 K) στα πορώδη υλικά.

Το τυφλό με ήλιο διεξάγεται όταν δεν είναι γνωστή η πραγματική πυκνότητα του προς εξέταση δείγματος ή όταν κατά τον προσδιορισμό χρησιμοποιείται μεγάλη ποσότητα δείγματος (π.χ. μη πορώδη υλικά).

Το τυφλό με άζωτο στη θερμοκρασία του υγρού αζώτου (77 K) διεξάγεται όταν είναι γνωστή η πραγματική πυκνότητα του δείγματος ή όταν έχουμε δείγματα από ενεργούς άνθρακες. Το τυφλό διεξάγεται με την ίδια μπουρέτα που θα γίνει η μέτρηση του δείγματος, όμως χωρίς το δείγμα και στις ίδιες συνθήκες που θα διεξαχθεί το πείραμα (δηλαδή με την ίδια αλληλουχία εισαγωγής αερίου (πιστόνια) και χρόνους ισορροπίας).

3.3.4 Χαρακτηριστικά προσροφούμενων αερίων

Τα χαρακτηριστικά που πρέπει να παρουσιάζουν τα προσροφούμενα αέρια κατά την φυσική προσρόφηση είναι τα ακόλουθα:

- Να μην αντιδρούν με τον προσροφητικά μέσα
- Να παρουσιάζουν P_0 αρκετά μεγάλο για να επιτρέπουν ένα καλό προσδιορισμό της σχετικής πίεσης P/P_0 .
- Το P_0 πρέπει να είναι μικρότερο από τα 2 Bar για λόγους οργανολογίας

- Πρέπει να παρουσιάζει σφαιρική γεωμετρία

Τα προσροφούμενα αέρια που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι: N_2 , Ar στους 77 K, Kr (77 K), Xe (77, 90 K), Αλκάνια (298 K), CO_2 . Το άζωτο χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό ειδικής επιφάνειας υλικών μεγαλύτερες από $1 \text{ m}^2/\text{g}$, ενώ για μικρότερες επιφάνειες γίνεται χρήση του Κρυπτού με το οποίο μπορούν να προσδιοριστούν ειδικές επιφάνειες μέχρι $10 \text{ cm}^2/\text{g}$.

3.3.5 Χαρακτηριστικά των ψυκτικών μέσων

Τα χαρακτηριστικά που πρέπει να παρουσιάζουν τα ψυκτικά μέσα που χρησιμοποιούνται για τις ισόθερμες ρόφησης είναι τα ακόλουθα:

- Να παρουσιάζουν ευκολία στον χειρισμό
- Να μην είναι επικίνδυνα

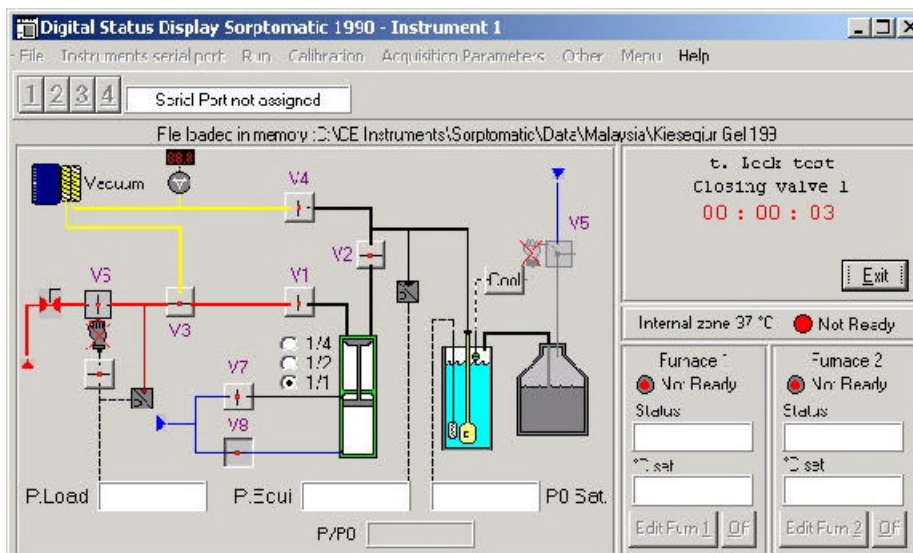
Τα ψυκτικά μέσα που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι: N_2 - 77 K (-196°C), O_2 - 90 K (-183°C), CO_2 - 195 K (-78°C), Πάγος - 273 K (0°C).

3.3.6 Συσκευή μέτρησης

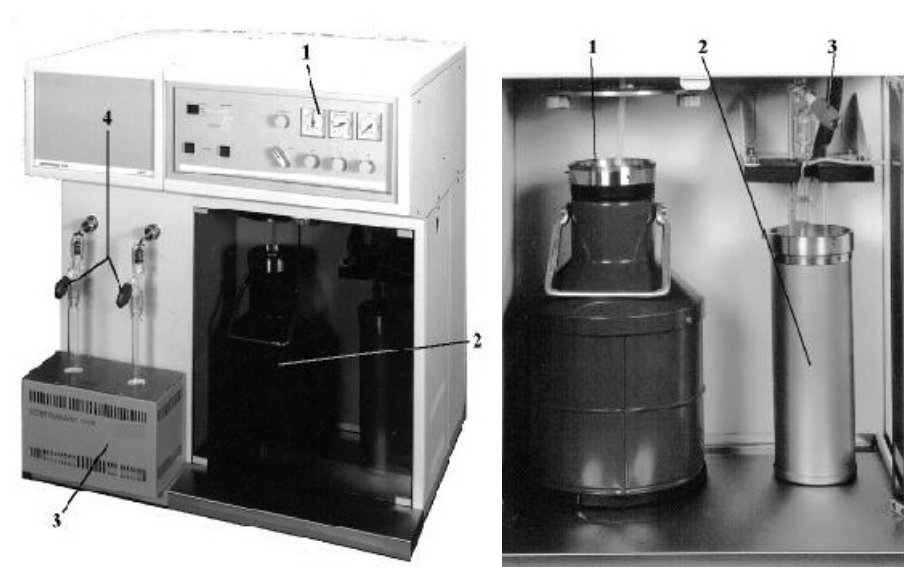
Για τη διεξαγωγή του πειράματος χρησιμοποιείται το όργανο της Fisons Instruments, Sorptomatic 1900 (Σχ. 3.6 - 3.7). Η συσκευή λειτουργεί με άζωτο ως αέριο προσρόφησης, ενώ μπορεί να λειτουργήσει και με άλλα αέρια. Η συσκευή είναι συνδεδεμένη με ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος μέσω του προγράμματος «Milestone 200» καταγράφει αυτόματα τα σημεία ειδικού όγκου-σχετικής πίεσης και κατασκευάζει την ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης (Σχ. 3.8). Το πρόγραμμα υπολογίζει την ειδική επιφάνεια με το μοντέλο BET (Σχ. 3.9) για μη πορώδη υλικά και για μεσοπορώδη και μακροπορώδη υλικά, επίσης από τις καμπύλες εκρόφησης μπορεί να ληφθεί και η κατανομή του μεγέθους των πόρων. Για τα μικροπορώδη υλικά χρησιμοποιεί για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας την Dubinin, επίσης από τις καμπύλες ρόφησης μπορεί να ληφθεί και η κατανομή του μεγέθους των πόρων.

Βιβλιογραφία

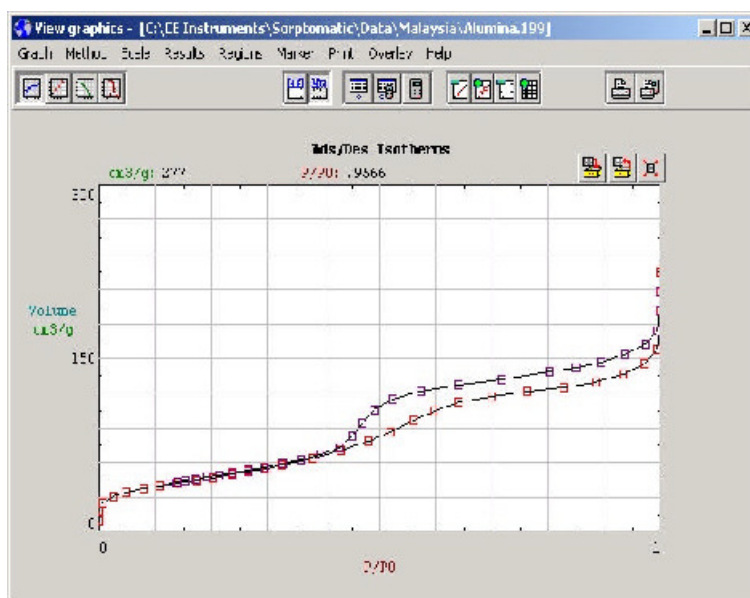
1. J. Gregg, K.S.W. Sing, "Adsorption, surface area and porosity", Academic press, London, 1982.
2. J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing and K.K. Unger, "Recommendations for the characterization of porous solids", Pure Appl. Chem., 66 (1994) 1739-1758.



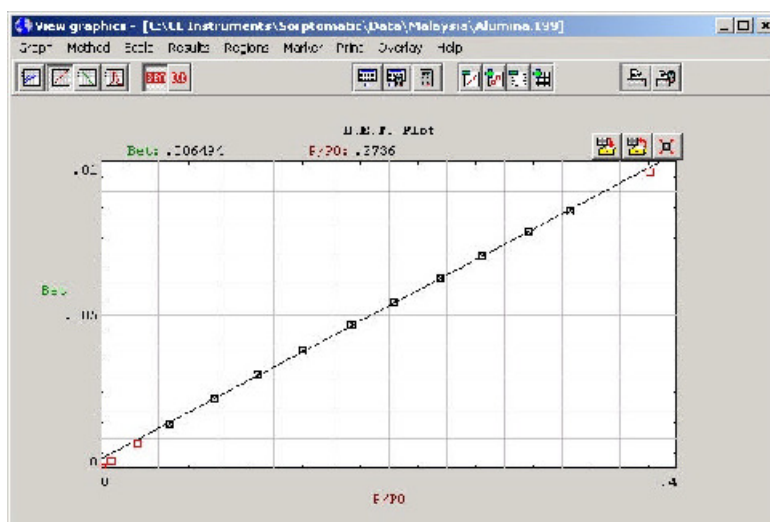
Σχήμα 3.6: Διάταξη λειτουργίας της συσκευής μέτρησης



Σχήμα 3.7: Συσκευή μέτρησης Sorptomatic 1990



Σχήμα 3.8: Ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης



Σχήμα 3.9: Γραμμική απεικόνιση της BET

3. P. Klobes, K. Meyer and R.G. Munro, “Porosity and specific surface area measurements for solid materials”, NIST, Special publication 960-17, 2006.
4. G.F. Cerofolini and N. Re, “The mathematical theory of adsorption on non-ideal surfaces” *La rivista del nuovo cimento*, 16 (1993) 1-63.
5. Ι.Δ. Χανδρινός, ‘Μέτρηση ειδικής επιφάνειας’, Εργαστηριακές ασκήσεις φυσικοχημείας-σειρά ΙΙ, ΕΜΠ, 2012, σελ. 31-42.
6. Instruction Manual Sorptomatic 1900, Fisons Instruments, Milano, 1992.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

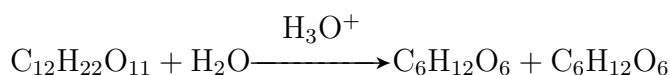
Ομογενής κατάλυση: Ιμβερτοποίηση καλαμοσακχάρου

Άσκηση Φ14

Σ. Πολυμένης (Επικ. Καθηγητής) και Σ. Καραμάνου (Δρ. Χημικός Μηχανικός)

4.1 Σκοπός

Σκοπός της άσκησης είναι μελέτη της κινητικής μίας ομογενούς ψευδομονομοριακής χημικής αντίδρασης. Ειδικότερα, στην άσκηση αυτή προσδιορίζεται η κινητική σταθερά της υδρόλυσης σακχαρόζης προς γλυκόζη και φρουκτόζη, υπό την καταλυτική επίδραση υδροξονίων,



4.2 Βασικές αρχές κινητικής μίας αντίδρασης

4.2.1 Ταχύτητα αντίδρασης

Χημική Κινητική είναι ο κλάδος της Χημείας, του οποίου αντικείμενο είναι η έρευνα, που σχετίζεται με:

1. Την ταχύτητα, με την οποία εξελίσσεται μία χημική αντίδραση
2. Τους παράγοντες, οι οποίοι επηρεάζουν την ταχύτητα της αντίδρασης

3. Το μηχανισμό, δηλαδή τα στάδια, με τα οποία πραγματοποιείται μία χημική αντίδραση.

Έστω η αντίδραση:



στην οποία κανένα από τα αντιδρώντα ή τα προϊόντα δεν είναι στερεό.

Μέση ταχύτητα αντίδρασης:

$$\bar{v} = -\frac{1}{\alpha} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{\beta} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = +\frac{1}{\gamma} \frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t} = +\frac{1}{\delta} \frac{\Delta[\Delta]}{\Delta t} \quad (4.2)$$

Στιγμιαία ταχύτητα αντίδρασης:

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{\gamma} \frac{d[\Gamma]}{dt} = +\frac{1}{\delta} \frac{d[\Delta]}{dt} \quad (4.3)$$

Αν δίνεται η χρονοκαμπύλη, $c = f(t)$, ενός αντιδρώντος ή ενός προϊόντος της αντίδρασης, τότε η στιγμιαία ταχύτητα, v , της αντίδρασης την χρονική στιγμή t_ν , δίνεται από τη σχέση,

$$v = -\frac{1}{\alpha} \tan \phi = +\frac{1}{\gamma} \tan \phi \quad (4.4)$$

όπου $\tan \phi$ είναι η κλίση της χρονοκαμπύλης $[A] = f(t)$ ή $[\Gamma] = f(t)$ αντίστοιχα την χρονική στιγμή t_ν .

Προκειμένου να δοθεί ο γενικευμένος ορισμός της ταχύτητας αντίδρασης, πρέπει πρώτα να γίνει κατανοητή η παράμετρος έκταση της αντίδρασης (extent of reaction), ξ , όπως αυτή ορίστηκε από τον T.de Donder της Θερμοδυναμικής Σχολής των Βρυξελλών (1930).

Έστω η στοιχειομετρικά ισοσταθμισμένη αντίδραση Εξ. (4.1). Συμβολίζεται με ν_i ο αριθμητικός (στοιχειομετρικός) συντελεστής ενός αντιδρώντος (θεωρούμενος αρνητικός) ή ενός προϊόντος (θεωρούμενος θετικός), δηλαδή είναι:

$$\nu_i = \nu_A = -\alpha \text{ ή } \nu_i = \nu_B = -\beta \text{ ή } \nu_i = \nu_\Gamma = \gamma \text{ ή } \nu_i = \nu_\Delta = \delta \quad (4.5)$$

Συμβολίζεται με n_i ο αριθμός mol ενός αντιδρώντος ή ενός προϊόντος (και στις δύο περιπτώσεις θετικός) μια τυχαία χρονική στιγμή t και με n_i^0 ο αρχικός αριθμός mol ενός αντιδρώντος ή ενός προϊόντος την χρονική στιγμή $t = 0$.

Έκταση (ή πρόοδος) της αντίδρασης, ξ , μια ορισμένη χρονική στιγμή t , ορίζεται ο λόγος της μεταβολής του αριθμού mol, Δn_i , ενός τυχόντος αντιδρώντος ή προϊόντος i τη χρονική στιγμή t προς τον αριθμητικό του συντελεστή ν_i ,

$$\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} \Rightarrow \xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i} \quad (4.6)$$

Από τον ορισμό Εξ. (4.6) προκύπτουν και οι εξής σχέσεις, οι οποίες ισχύουν για κάθε αντιδρών ή προϊόν, i , οποιαδήποτε χρονική στιγμή t :

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi \Rightarrow dn_i = \nu_i d\xi \Rightarrow d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (4.7)$$

Σύμφωνα με τις υποδείξεις της IUPAC (1976 και 1979) ο πλέον γενικευμένος ορισμός για την ταχύτητα (ή ρυθμό) αντίδρασης είναι:

Ταχύτητα (ή ρυθμός) αντίδρασης είναι η πρώτη παράγωγος της έκτασης της αντίδρασης, ξ , ως προς τον χρόνο:

$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} \quad (4.8)$$

Από τον παραπάνω ορισμό Εξ. (4.8) και την παραπάνω σχέση Εξ. (4.7) προκύπτει:

$$\dot{\xi} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \text{ mol/s} \quad (4.9)$$

Σύμφωνα με τον παραπάνω ορισμό η ταχύτητα (ρυθμός) αντίδρασης είναι μέγεθος εκτατικό, δηλαδή η τιμή του εξαρτάται από την έκταση του μελετώμενου συστήματος. Για να παρακαμφθεί αυτό το μειονέκτημα και να καταστεί η ταχύτητα μέγεθος εντατικό, δηλαδή ανεξάρτητο από την έκταση του μελετώμενου συστήματος, η IUPAC συνιστά τον παρακάτω ορισμό:

Ταχύτητα αντίδρασης κατ' όγκο (volumic rate), r_V :

$$r_V = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \text{ mol/m}^3\text{s} \quad (4.10)$$

Από τον παραπάνω ορισμό Εξ. (4.10) και την παραπάνω σχέση Εξ. (2.25) προκύπτουν:

$$r_V = \frac{1}{V} \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \Rightarrow r_v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[i]}{dt} \quad (4.11)$$

όπου $[i] = n_i/V$ η συγκέντρωση του αντιδρώντος ή προϊόντος i .

Η παραπάνω σχέση Εξ. (4.11) συμπίπτει επακριβώς με τον παραπάνω ορισμό της ταχύτητας αντίδρασης, η οποία στην ελληνική βιβλιογραφία συμβολίζεται με v .

Προσοχή! Απαραίτητη προϋπόθεση για να χρησιμοποιηθεί ο παραπάνω ορισμός Εξ. (4.11) είναι να παραμένει σταθερός ο όγκος V του μελετώμενου συστήματος καθ' όλη τη διάρκεια της εξέλιξης της αντίδρασης.

Σημ. Οι συνήθως χρησιμοποιούμενες μονάδες για την παραπάνω ταχύτητα αντίδρασης είναι mol/l s ή M/s αντί των συνιστώμενων από την IUPAC μονάδων $\text{mol/m}^3\text{s}$ του S.I.

4.2.2 Νόμος ταχύτητας αντίδρασης

Στοιχειώδης (ή απλή) αντίδραση είναι η χημική αντίδραση, η οποία πραγματοποιείται σε ένα στάδιο.

Πολύπλοκη (ή σύνθετη) αντίδραση ονομάζεται η χημική αντίδραση η οποία πραγματοποιείται σε περισσότερα από ένα στάδια, καθένα των οποίων αποτελεί μία στοιχειώδη αντίδραση.

Μηχανισμός χημικής αντίδρασης ονομάζεται η διαδοχή των σταδίων (στοιχειωδών αντιδράσεων), με την οποία πραγματοποιείται μία χημική αντίδραση.

Νόμος της ταχύτητας χημικής αντίδρασης ονομάζεται η μαθηματική σχέση, η οποία εκφράζει την εξάρτηση της ταχύτητας αντίδρασης από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων (ενίοτε και των προϊόντων) σωμάτων και προκύπτει πειραματικά.

Έτσι για την αντίδραση της μορφής της Εξ. (4.1), Αν ο μηχανισμός της παραπάνω αντίδρασης είναι σχετικά απλός χωρίς στάδια με αμφίδρομες αντιδράσεις, τότε ο πειραματικός νόμος της ταχύτητας έχει τη μορφή,

$$v = k[A]^x[B]^y \quad (4.12)$$

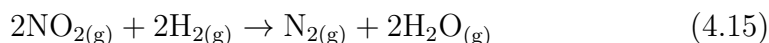
όπου $(x + y)$ είναι η **τάξη της αντίδρασης** και k η **σταθερά της ταχύτητας αντίδρασης** ή **ειδική ταχύτητα αντίδρασης**.

Αν η αντίδραση είναι **στοιχειώδης**, δηλαδή γίνεται σε ένα στάδιο, τότε:

$$x = \alpha \quad (4.13)$$

$$y = \beta \quad (4.14)$$

Έτσι στην αντίδραση:



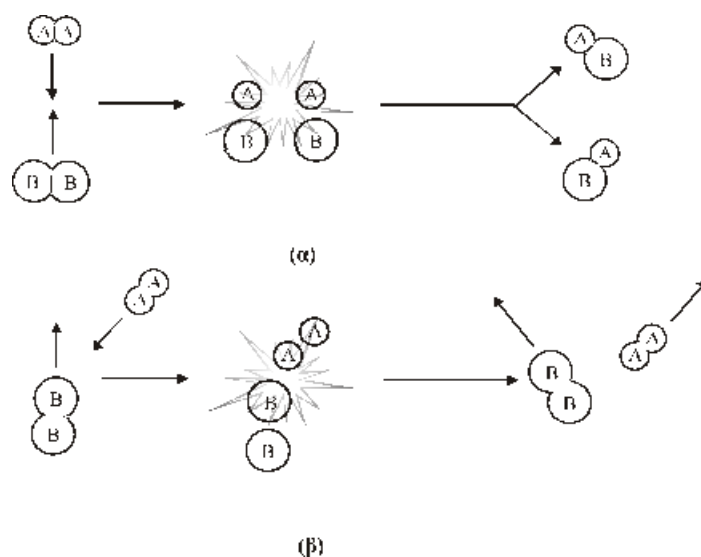
προσδιορίστηκε πειραματικά ο εξής **νόμος ταχύτητας**:

$$v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2] \quad (4.16)$$

Κατά συνέπεια η αντίδραση είναι 2ης τάξης ως προς το NO, 1ης τάξης ως προς το H₂ και 3ης τάξης συνολικά.

Μοριακότητα είναι ο αριθμός των μορίων, ατόμων, ιόντων ή ελευθέρων ριζών, που συμμετέχουν στο βραδύ στάδιο του μηχανισμού της αντίδρασης.

Η **μοριακότητα** συμπίπτει με την **τάξη της αντίδρασης** στις **στοιχειώδεις** αντιδράσεις και σε ορισμένες αντιδράσεις με πολύ απλό μηχανισμό.



Σχήμα 4.1: (α) Σύγκρουση με προσανατολισμό ευνοϊκά συγκρουομένων μορίων για το σχηματισμό νέων μορίων. (β) Σύγκρουση με προσανατολισμό δυσμενή για το σχηματισμό νέων μορίων.

4.2.3 Θεωρίες Χημικής Κινητικής

Υπάρχουν δύο θεωρίες, με βάση τις οποίες η Χημική Κινητική προσπαθεί να ερμηνεύσει τα φαινόμενα που σχετίζονται με τα αντικείμενα έρευνας της παραπάνω Παρ. : η **θεωρία των συγκρούσεων** και η **θεωρία της μεταβατικής κατάστασης**.

Θεωρία των συγκρούσεων

Για να αντιδράσουν δύο σώματα μεταξύ τους πρέπει τα μόρια του ενός να συγκρουστούν με τα μόρια του άλλου.

Αυτό όμως δεν αρκεί. Θα πρέπει η σύγκρουση να είναι αρκετά σφοδρή ώστε να διασπαστεί ένας τουλάχιστον χημικός δεσμός στο μόριο του ενός και του άλλου αντιδρώντος. Τα τμήματα των μορίων, που θα προκύψουν, θα πρέπει να μπορούν να συνθέσουν νέα μόρια.

Επίσης θα πρέπει κατά τη σφοδρή αυτή σύγκρουση τα συγκρουόμενα μόρια να έχουν την κατάλληλη διεύθυνση και φορά ώστε να ευνοείται η ανασύνθεση των νέων μορίων και όχι των παλαιών.

Έτσι στο Σχ. 4.1(α) απεικονίζεται σύγκρουση, στην οποία ο προσανατολισμός των μορίων ευνοεί τη δημιουργία νέων μορίων ενώ στο Σχ. 4.1(β) ο προσανατολισμός των συγκρουόμενων μορίων οδηγεί στα αρχικά αντιδρώντα.

Ενεργή σύγκρουση ονομάζεται η σύγκρουση μεταξύ μορίων, η οποία οδηγεί σε χημική αντίδραση.

Ενέργεια ενεργοποίησης, E_a , ονομάζεται η ελάχιστη ενέργεια, που πρέπει να έχουν τα συγκρουόμενα μόρια ώστε η σύγκρουση να είναι ενεργή.

Τα μόρια ενός σώματος όμως δεν κινούνται όλα με την ίδια ταχύτητα (θερμική κίνηση) και κατά συνέπεια η κινητική τους ενέργεια ποικίλει. Έτσι όλες οι συγκρούσεις μεταξύ μορίων δεν είναι κατ' ανάγκη ενεργές. Υπολογίζεται ότι σε 1 δοχείο όγκου 1 l πραγματοποιούνται περίπου 10^{32} συγκρούσεις μεταξύ των μορίων ενός αερίου σε stp και από αυτές μόνον 108 περίπου είναι ενεργές.

Παράγοντες που αυξάνουν το πλήθος των ενεργών συγκρούσεων, αυξάνουν και την ταχύτητα της αντίδρασης. Αυτοί είναι:

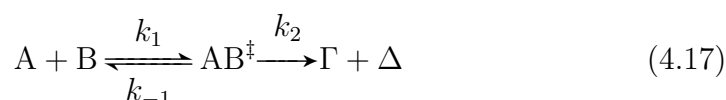
- Η συγκέντρωση των αντιδρώντων σωμάτων.
- Η θερμοκρασία.
- Η πίεση (όταν πρόκειται για αέρια αντιδρώντα).
- Οι ακτινοβολίες.
- Οι καταλύτες.
- Ο βαθμός κατάτμησης των στερεών.

Προφανώς εκτός από τους παραπάνω παράγοντες επιδρά στην ταχύτητα αντίδρασης και η φύση των αντιδρώντων.

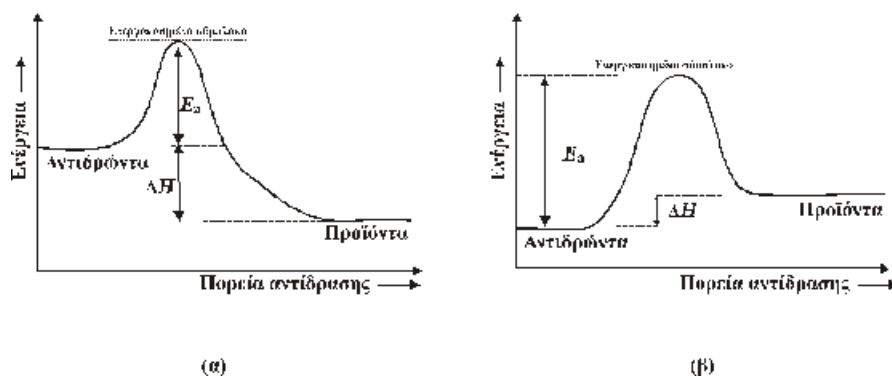
Θεωρία μεταβατικής κατάστασης

Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, τα αντιδρώντα σχηματίζουν ένα ασταθές ενδιάμεσο προϊόν, πριν μετατραπούν σε προϊόντα.

Αυτό το ενδιάμεσο προϊόν ονομάζεται **ενεργοποιημένο σύμπλοκο** και έχει μεγαλύτερη ενέργεια από τα αντιδρώντα, διότι έχει απορροφήσει όλη τη ενέργεια ενεργοποίησης, E_a . Το ενεργοποιημένο σύμπλοκο είναι ασταθές και έτσι στη συνέχεια διασπάται και σχηματίζονται τα προϊόντα της αντίδρασης. Το ενεργοποιημένο σύμπλοκο βρίσκεται σε ισορροπία με τα αντιδρώντα, δηλαδή:



Αν η αντίδραση είναι εξώθερμη, κατά τον σχηματισμό των προϊόντων επιστρέφεται η ενέργεια ενεργοποίησης, E_a , που είχε απορροφηθεί από το ενεργοποιημένο σύμπλοκο, $AB^\ddagger$, και τελικά εκλύεται στο περιβάλλον η ενέργεια που αντιστοιχεί στη ΔH της αντίδρασης, όπως απεικονίζεται στο Σχ. 4.2(α).



Σχήμα 4.2: (α) Σχηματισμός ενεργοποιημένου συμπλόκου σε εξώθερμη αντίδραση. (β) Σχηματισμός ενεργοποιημένου συμπλόκου σε ενδόθερμη αντίδραση.

Αν η αντίδραση είναι ενδόθερμη, κατά τον σχηματισμό των προϊόντων επιστρέφεται ένα μόνον μέρος από την ενέργεια ενεργοποίησης, E_a , που είχε απορροφηθεί από το ενεργοποιημένο σύμπλοκο, και το υπόλοιπο μέρος της E_a είναι ίσο με την ενέργεια, που απορροφάται κατά την πραγματοποίηση της αντίδρασης και αντιστοιχεί στη ΔH αντίδρασης, όπως φαίνεται και στο παρακάτω Σχ. 4.2(β).

Συμπέρασμα: Για να πραγματοποιηθεί μία αντίδραση, (είτε **εξώθερμη** είτε **ενδόθερμη** είναι αυτή) θα πρέπει τα αντιδρώντα να ξεπεράσουν οπωσδήποτε το ενεργειακό «φράγμα» της ενέργειας ενεργοποίησης, E_a . Είναι φανερό ότι όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της E_a , τόσο δυσκολότερα πραγματοποιείται η αντίδραση άρα τόσο μικρότερη είναι η ταχύτητά της.

4.2.4 Εξάρτηση της ταχύτητας αντίδρασης από τη θερμοκρασία

Η **σταθερά της ταχύτητας** ή **ειδική ταχύτητα**, k , αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας σύμφωνα με την **εμπειρική σχέση του Arrhenius**,

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (4.18)$$

από την οποία με νεπέρια λογαρίθμηση προκύπτει,

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (4.19)$$

Η σχέση αυτή μετατρεπόμενη σε δεκαδικούς λογαρίθμους δίνει,

$$\log k = \log A - E_a/2.303RT \quad (4.20)$$

όπου: k η σταθερά ταχύτητας αντίδρασης, A ο παράγων συχνότητας ή προεκθετικός παράγων ή συντελεστής Arrhenius, E_a η ενέργεια ενεργοποίησης T η απόλυτη θερμοκρασία και $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ η παγκόσμια σταθερά των ιδανικών αερίων.

4.2.5 Ολοκληρωμένες σχέσεις

Ολοκληρωμένος νόμος ή ολοκληρωμένη σχέση της ταχύτητας αντίδρασης ονομάζεται η σχέση, $c = f(t)$, η οποία απεικονίζεται από τη χρονοκαμπύλη, και προκύπτει με αόριστη ολοκλήρωση της σχέσης,

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^x[B]^y \quad (4.21)$$

Χρόνος υποδιπλασιασμού ή ημίσειας ζωής, $t_{1/2}$, ονομάζεται ο απαιτούμενος χρόνος ώστε η αρχική συγκέντρωση, $[A]_0$, να γίνει μισή, δηλαδή,

$$t = t_{1/2} \Rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2} \quad (4.22)$$

Στις αντιδράσεις πρώτης τάξης ισχύει,

$$v = k[A] \Rightarrow -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (4.23)$$

δηλαδή,

$$-\frac{d[A]}{[A]} = kdt \rightarrow \ln[A] = -kt + c \quad (4.24)$$

Όταν $t = 0$ τότε $[A] = [A]_0$, συνεπώς $c = \ln[A]_0$, άρα,

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0 \quad (4.25)$$

ή

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (4.26)$$

Επίσης, για $t = t_{1/2}$ ισχύει $[A] = [A]_0/2$ άρα,

$$\ln \frac{[A]_0}{2} = -kt_{1/2} + \ln[A]_0 \Rightarrow \ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2} \quad (4.27)$$

συνεπώς,

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \quad (4.28)$$

Παρατηρούμε ότι ο χρόνος ημιζωής, $t_{1/2}$, στις αντιδράσεις 1ης τάξης είναι ανεξάρτητος της αρχικής συγκέντρωσης, $[A]_0$.

Τάξη (απλή)	Νόμος τα- χύτητας $v = k[A]^ν$	Ολοκλ. νόμος ταχύτητας $y = -kt + y_0$	Χρόνος υποδιπλασιασμού $t = t_{1/2} \Rightarrow [A] = [A]_0/2$
0	$v = k$	$y = [A] \Rightarrow [A] = -kt + [A]_0$	$t_{1/2} = \frac{[A]}{2k}$
1	$v = k[A]$	$y = \ln[A] \Rightarrow \ln[A] = -kt + \ln[A]_0$	$t_{1/2} = \ln 2/k$
2	$v = k[A]^2$	$y = -\frac{1}{[A]} \Rightarrow \frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$
3	$v = k[A]^3$	$y = -\frac{1}{2[A]^2} \Rightarrow \frac{1}{[A]^2} = 2kt + \frac{1}{[A]_0^2}$	$t_{1/2} = \frac{3}{2k[A]_0^2}$

Πίνακας 4.1: Μνημοτεχνικό διάγραμμα

Το παραπάνω μνημοτεχνικό διάγραμμα ισχύει για αντιδράσεις απλής μηδενικής, 1ης, 2ης και 3ης τάξης της μορφής $A \rightarrow \Gamma + \Delta$ ή μικτής 2ης τάξης της μορφής $A + B \rightarrow \Gamma + \Delta$ με αρχικές ίσες συγκεντρώσεις, $[A]_0 = [B]_0 = \alpha \text{ mol/l}$ ή μικτής 3ης τάξης της μορφής $2A + B \rightarrow \Gamma + \Delta$ με αρχικές συγκεντρώσεις σε στοιχειομετρική αναλογία, δηλαδή: $[B]_0 = \alpha \text{ mol/l}$ και $[A]_0 = 2\alpha \text{ mol/l}$.

Προσοχή! Για την αντίδραση απλής 2ης τάξης της μορφής $2A \rightarrow B + \Gamma$ ισχύουν,

$$\frac{1}{[A]} = 2kt + \frac{1}{[A]_0} \quad (4.29)$$

και

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k[A]_0} \quad (4.30)$$

Τέλος να σημειωθεί ότι ο καταλύτης ελαττώνει την ενέργεια ενεργοποίησης, E_a , άρα σύμφωνα με τη σχέση του Arrhenius,

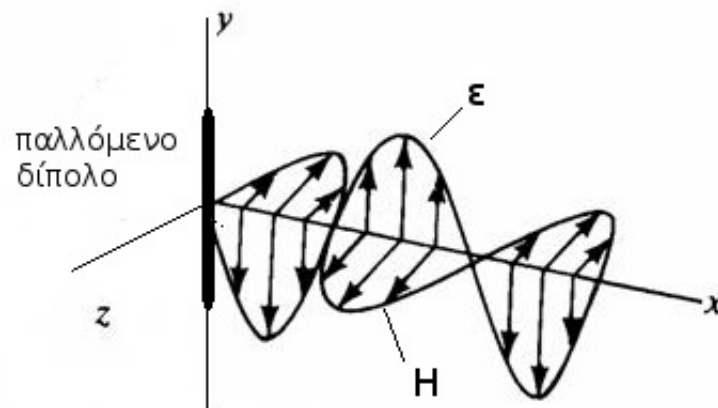
$$\ln k = \ln A - (E_a/RT) \quad (4.31)$$

αυξάνει τη σταθερά k άρα αυξάνει και την ταχύτητα, v , της αντίδρασης.

4.3 Φυσικό και πολωμένο φως

4.3.1 Φυσικό φως και γραμμικά πολωμένο φως

Σύμφωνα με την ηλεκτρομαγνητική θεωρία του Maxwell το φως είναι ένα ηλεκτρομαγνητικό (H/M) κύμα, όπως αυτό που εκπέμπεται από ένα παλλόμενο ηλεκτρικό δίπολο. Έτσι αποτελείται από ένα ηλεκτρικό και ένα μαγνητικό πεδίο, των οποίων οι εντάσεις (ϵ και H αντίστοιχα) μεταβάλλονται ημιτονοειδώς τοπικά και χρονικά. Τόσο το ηλεκτρικό όσο και το μαγνητικό κύμα είναι εγκάρσια και πάλλονται σε επίπεδα κάθετα μεταξύ τους (βλ. Σχ. 4.3). Το επίπεδο εντός



Σχήμα 4.3: Το παλλόμενο ηλεκτρικό δίπολο εκπέμπει ηλεκτρομαγνητικά κύματα

του οποίου πάλλεται το διάνυσμα $\mathbf{E}$ του ηλεκτρικού κύματος ονομάζεται επίπεδο ταλάντωσης.

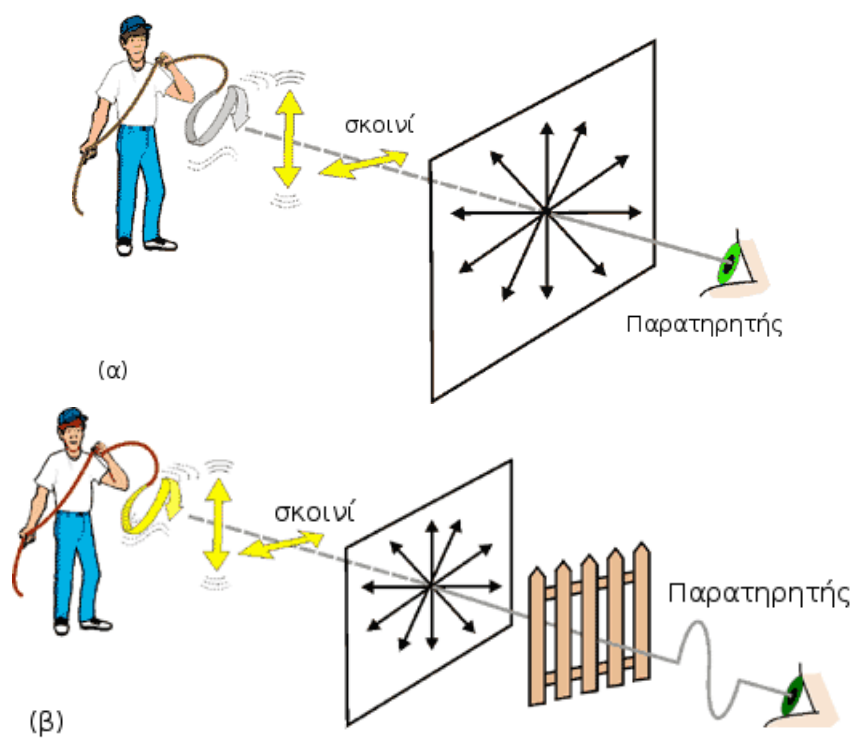
Το φυσικό φως προέρχεται από διάφορες φωτεινές πηγές, οι οποίες αποτελούνται από μεγάλο αριθμό στοιχειωδών φωτεινών πηγών (συνήθως διεγερμένων ατόμων ή μορίων), κάθε μία από τις οποίες εκπέμπει ένα στοιχειώδες ηλεκτρομαγνητικό (H/M) κύμα. Κάθε ένα στοιχειώδες ηλεκτρομαγνητικό (H/M) κύμα πάλλεται σε διαφορετικό επίπεδο ταλάντωσης με αποτέλεσμα το H/M κύμα του φυσικού φωτός να διαδίδεται σε άπειρα επίπεδα ταλάντωσης.

Πολωτής ονομάζεται η οπτική διάταξη, η οποία αναγκάζει το διερχόμενο μέσα από αυτή φυσικό φως να ταλαντώνεται σε ένα επίπεδο, το οποίο ονομάζεται **χαρακτηριστικό επίπεδο πολωτή**.

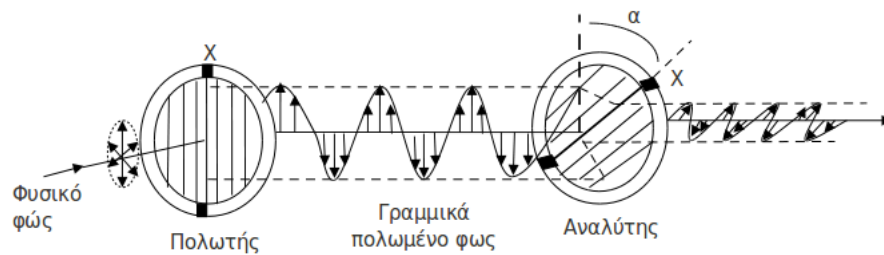
Για να γίνει καλλίτερα κατανοητή η πόλωση του φυσικού φωτός δίνεται το εξής μηχανικό ανάλογο. Το χέρι στο Σχ. 4.4(α) κινείται προς όλες τις κατευθύνσεις και ταλαντώνει το σχοινί επίσης προς όλες τις κατευθύνσεις. Όταν όμως το σχοινί περάσει μέσα από μία κατάλληλη σχισμή, η οποία υπέχει θέση πολωτή, το σχοινί ταλαντώνεται μόνον στο επίπεδο του φύλλου, όπως φαίνεται στο Σχ. 4.4(β).

Ο πολωτής έχει την ιδιότητα να επιτρέπει να διέρχεται μέσα από αυτόν μόνον η συνιστώσα εκείνη η οποία είναι παράλληλη ως προς το χαρακτηριστικό επίπεδο του πολωτή, που προκύπτει από την κατασκευή του πολωτή.

Έτσι όταν το φυσικό φως διέλθει μέσα από κατάλληλο πολωτή θα ταλαντώνονται μόνο εντός του χαρακτηριστικού επιπέδου του πολωτή. Το φυσικό



Σχήμα 4.4: (α) Μη πολωμένο κύμα. (β) Πίσω από την σχισμή το κύμα είναι πολωμένο.



Σχήμα 4.5: Σύστημα πολωτή/ αναλύτη για την παραγωγή γραμμικά πολωμένου φωτός από το φυσικό φως και τη στροφή του επιπέδου ταλάντωσης του πολωμένου φωτός κατά γωνία α .

φώς έτσι μετά την έξοδό του από τον πολωτή θα έχει καταστεί **γραμμικά πολωμένο**. Πίσω από τον πρώτο πολωτή τοποθετούμε ένα δεύτερο τον οποίο παρά την εντελώς όμοια κατασκευή του με τον πρώτο θα ονομάζουμε **αναλύτης**. Το τι θα συμβεί κατά τη δίοδο του πολωμένου φωτός μέσω του αναλύτη εξαρτάται από την γωνία α την οποία σχηματίζουν τα χαρακτηριστικά επίπεδα X του **πολωτή** και του **αναλύτη**.

Όταν τα χαρακτηριστικά επίπεδα X των δύο συμπίπτουν ($\alpha = 0^\circ$), το πολωμένο κύμα θα διέλθει μέσα από τον αναλύτη χωρίς να υποστεί οποιαδήποτε μεταβολή. Αντίθετα αν ο πολωτής και ο αναλύτης είναι διασταυρωμένοι, δηλαδή αν τα δύο χαρακτηριστικά τους επίπεδα X είναι κάθετα ($\alpha = 90^\circ$), το πολωμένο κύμα θα αποκοπεί πλήρως από τον αναλύτη. Για ενδιάμεσες τιμές της γωνίας α , το κύμα διέρχεται εν μέρει. Παρατηρούμε ότι η διαφορά στις ονομασίες αναλύτης και πολωτής οφείλεται μόνο στην διαφορά των σκοπών που εξυπηρετούν.

Χρησιμοποιώντας έναν αναλύτη μπορούμε εύκολα να βρούμε εάν μία δέσμη φωτός είναι πολωμένη ή όχι. Εάν αφήσουμε την δέσμη να προσπέσει πάνω στον αναλύτη και τον περιστρέψουμε γύρω από έναν άξονα ο οποίος συμπίπτει με την διεύθυνση της αρχικής ακτίνας, στην μεν περίπτωση του φυσικού φωτός η ένταση του εξερχόμενου από τον αναλύτη φωτός θα παραμείνει σταθερή, ενώ στην περίπτωση γραμμικά πολωμένου φωτός η ένταση θα μηδενίζεται δύο φορές ανά περιστροφή.

4.3.2 Διπλή διάθλαση

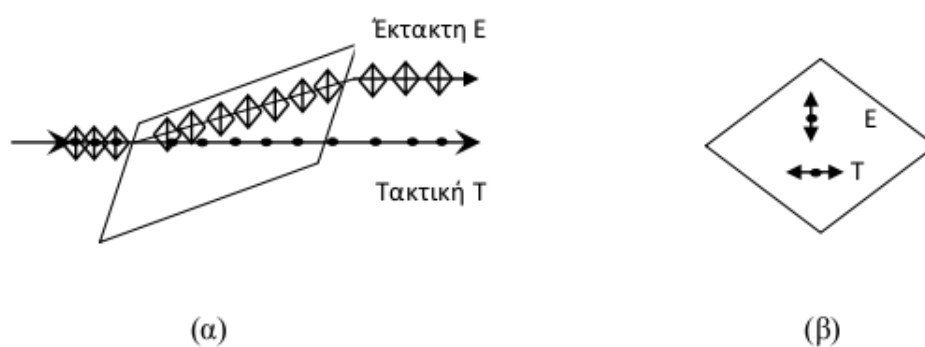
Ο ασβεστίτης (CaCO_3) βρίσκεται στην φύση με την μορφή διάφανων κρυστάλλων με καλά διαμορφωμένες εξωτερικές επιφάνειες (έδρες), οι οποίες σχηματίζουν παραλληλεπίπεδο. Εάν μία ακτίνα φυσικού φωτός προσπέσει σε μία από τις έδρες του, θα παρατηρήσουμε ότι κατά κανόνα αυτή διαχωρίζεται σε δύο

ακτίνες. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **διπλή διάθλαση**, ενώ τα υλικά που το παρουσιάζουν ονομάζονται **διπλοθλαστικά**. Στο Σχ. 4.6(α) παρουσιάζεται η κάθετη πρόσπτωση μίας ακτίνας φωτός πάνω σε μία έδρα του ασβεστίτη. Η μία εκ των ακτίνων, η Τ, διέρχεται από τον κρύσταλλο χωρίς εκτροπή, ακριβώς όπως προβλέπουν οι νόμοι της διάθλασης για την περίπτωση κάθετης πρόσπτωσης. Η ακτίνα αυτή ονομάζεται **τακτική**. Η άλλη ακτίνα, η Ε, παρά το γεγονός της κάθετης πρόσπτωσης, έχει υποστεί εκτροπή, ως μη υπακούουσα τους νόμους της διάθλασης και ονομάζεται **έκτακτη**. Και οι δύο ακτίνες, μετά την έξοδό τους από την έδρα του ασβεστίτη είναι παράλληλες, ενώ όταν προσέσουν επί πετάσματος δίνουν δύο φωτεινές κηλίδες. Εάν περιστρέψουμε τον κρύσταλλο με άξονα την αρχική ακτίνα, είναι προφανές ότι η κηλίδα της τακτικής ακτίνας θα παραμείνει ακίνητη, ενώ αυτή της έκτακτης θα διαγράφει κύκλο γύρω από την πρώτη. Εξετάζοντας τις δύο ακτίνες χρησιμοποιώντας έναν αναλύτη, βρίσκουμε ότι και οι δύο ακτίνες είναι γραμμικά πολωμένες και μάλιστα με τα επίπεδα ταλάντωσής τους κάθετα μεταξύ τους, Σχ. 4.6(β). Όπως αποδεικνύεται, οι δύο ακτίνες διαδίδονται εντός του ασβεστίτη με διάφορες ταχύτητες, καθορίζοντας με αυτόν τον τρόπο δύο δείκτες διάθλασης. Η συμπεριφορά αυτή προέρχεται από την **ανισοτροπία** του ασβεστίτη. Ο ασβεστίτης δηλαδή, λόγω της κρυσταλλικής του δομής έχει διαφορετικές ιδιότητες σε διαφορετικές κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις.

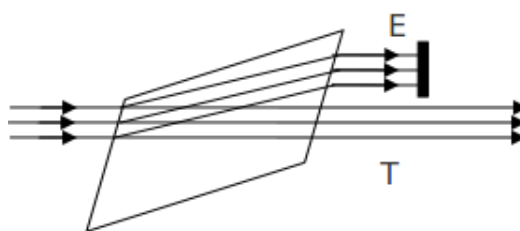
Η ταχύτητα διάδοσης μίας φωτεινής ακτίνας εντός των διπλοθλαστικών κρυστάλλων εξαρτάται αφενός μεν από την κρυσταλλογραφική διεύθυνση, αφετέρου από το επίπεδο ταλαντώσεως του κύματος. Επίσης η τακτική ακτίνα έχει την ίδια ταχύτητα διάδοσης σε όλες τις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις, ενώ η έκτακτη παρουσιάζει διάφορες τιμές ταχύτητας ανάλογα με την κρυσταλλογραφική διεύθυνση. Ωστόσο υπάρχει μία διεύθυνση, η οποία ονομάζεται οπτικός άξονας στην οποία η έκτακτη ακτίνα έχει ταχύτητα διάδοσης ίση με την ταχύτητα διάδοσης της τακτικής.

4.3.3 Πρίσμα Nicol

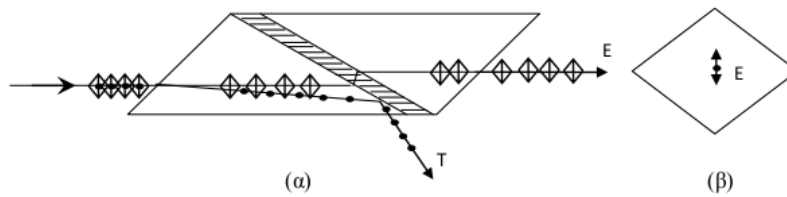
Όπως είδαμε παραπάνω οι διπλοθλαστικοί κρύσταλλοι που φωτίζονται με φυσικό φως δίνουν δύο ακτίνες γραμμικά πολωμένες. Εάν απομακρύνουμε τη μία παραμένει η άλλη οπότε προκύπτει με αυτόν τον τρόπο μία διάταξη η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ως πολωτής είτε ως αναλύτης. Η απλούστερη μέθοδος θα ήταν να ανακόψουμε χρησιμοποιώντας ένα εμπόδιο, την μία από τις δύο εξερχόμενες ακτίνες (Σχ. 4.7). Ωστόσο η διάταξη αυτή δεν είναι κατάλληλη για ευρείας δέσμης ακτίνες, διότι η μετατόπιση της έκτακτης ακτίνας ως προς την τακτική είναι σχετικά μικρή (εκτός εάν ο κρύσταλλος έχει μεγάλο πάχος) και συνεπώς είναι αδύνατον να ανακόψουμε την μία δέσμη χωρίς το εμπόδιο να ανακόψει και μέρος της άλλης.



Σχήμα 4.6: Η τακτική και η έκτακτη ακτίνα πάλλονται εντός επιπέδων κάθετων μεταξύ τους.



Σχήμα 4.7: Αρχή ενός πολωτή.



Σχήμα 4.8: Αρχή του πρίσματος Nicol

Πλήρης διαχωρισμός των δύο ακτίνων μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας ένα πρίσμα Nicol (Σχ. 4.8). Αυτό αποτελείται από πρίσμα ασβεστίτη, το οποίο αφού κοπεί κατάλληλα σε δύο τμήματα συγκολλάται εκ νέου με λεπτό στρώμα από βάλσαμο του Καναδά, το οποίο είναι ένα διάφανο υλικό με δείκτη διάθλασης που έχει τιμή μεταξύ των τιμών του δείκτη διάθλασης του ασβεστίτη, για την τακτική και έκτακτη ακτίνα. Όταν μία ακτίνα φυσικού φωτός προσπέσει πάνω στο πρίσμα Νισολ, αναλύεται λόγω της διπλοθλαστικότητας σε μία τακτική και μία έκτακτη ακτίνα, οι οποίες συναντούν το στρώμα του βαλσάμου του Καναδά. Επειδή ο δείκτης διάθλασης του βαλσάμου του Καναδά είναι μικρότερος του δείκτη διάθλασης του ασβεστίτη για την τακτική ακτίνα, όταν αυτή προσπίπτει υπό γωνία μεγαλύτερη της οριακής υφίσταται ολική ανάκλαση, εκτρέπεται και απομακρύνεται από την αρχική διεύθυνση. Αντιθέτως επειδή ο δείκτης διάθλασης του βαλσάμου του Καναδά είναι μεγαλύτερος του δείκτη διάθλασης του ασβεστίτη για την έκτακτη ακτίνα, αυτή εισέρχεται από το στρώμα βαλσάμου και στην συνέχεια εξέρχεται από αυτό, συνεχίζοντας την πορεία της εντός του κρυστάλλου. Τελικά η ακτίνα αυτή εξέρχεται από την πίσω έδρα του πρίσματος, με διεύθυνση παράλληλη προς την αρχική διεύθυνση της προσπίπτουσας ακτίνας και με ένταση ίση με την μισή ένταση της αρχικής.

Επειδή η εξερχόμενη ακτίνα είναι γραμμικά πολωμένη, το πρίσμα Nicol μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πολωτής. Το χαρακτηριστικό επίπεδο του Νισολ είναι προφανώς το επίπεδο ταλαντώσεως της εξερχόμενης ακτίνας.

Το πρίσμα Nicol είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί και ως αναλύτης. Έτσι εάν ρίξουμε μία δέσμη γραμμικά πολωμένου φωτός πάνω σε ένα πρίσμα Nicol και περιστρέψουμε το πρίσμα γύρω από έναν άξονα, ο οποίος συμπίπτει με την διεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης, παρατηρούμε ότι όποτε το χαρακτηριστικό επίπεδο του Νισολ συμπίπτει με το επίπεδο ταλάντωσης του φωτός, η εξερχόμενη δέσμη έχει τη μεγαλύτερη ένταση, ενώ σε άλλες θέσεις η ένταση ελαττώνεται και γίνεται ίση με μηδέν όταν τα δύο επίπεδα γίνονται κάθετα μεταξύ τους. Στην τελευταία περίπτωση, η ακτίνα υφίσταται ολική ανάκλαση επί του βαλσάμου του Καναδά και εκτρέπεται από την αρχική της διεύθυνση.

4.3.4 Στροφή του επιπέδου ταλάντωσης του πολωμένου φωτός

Θεωρούμε ότι έχουμε ένα πολωτή και ένα αναλύτη διασταυρωμένους. Όπως είναι γνωστό όταν μια μονοχρωματική ακτίνα φυσικού φωτός προσπίπτει πάνω στον πολωτή θα αποσβεστεί από τον αναλύτη, Σχ. 4.9(α). Εάν τώρα μεταξύ του αναλύτη και του πολωτή παρεμβληθεί διάλυμα σακχάρου, Σχ. 4.9(β), θα παρατηρήσουμε ότι πίσω από τον αναλύτη φαίνεται φώς. Εάν ακολουθώντας στρέψουμε τον αναλύτη κατά μία γωνία φ θα παρατηρήσουμε ότι το φώς αποσβένεται και πάλι, Σχ. 4.9(γ). Το φαινόμενο αυτό ερμηνεύεται με την παραδοχή ότι μέσα στο διάλυμα του σακχάρου, το επίπεδο ταλάντωσης του γραμμικά πολωμένου φωτός υπέστη στροφή γύρω από άξονα που συμπίπτει με την διεύθυνση της αρχικής ακτίνας. Υλικά τα οποία στρέφουν το επίπεδο ταλαντώσεως του πολωμένου φωτός που διέρχεται από αυτά, ονομάζονται οπτικώς ενεργά και χωρίζονται σε δύο κατηγορίες τα δεξιόστροφα και τα αριστερόστροφα. Ο διαχωρισμός αυτός προκύπτει ανάλογα με το αν ο παρατηρητής που βρίσκεται πίσω από τον αναλύτη αναγκάζεται για να αποκαταστήσει το σκοτάδι να στρέψει τον αναλύτη κατά την φορά περιστροφής των δεικτών ενός ρολογιού ή αντίθετα.

Πειραματικά βρίσκεται ότι η γωνία στροφής φ είναι ανάλογη του δρόμου l του φωτός εντός της οπτικά ενεργής ουσίας, δηλαδή:

$$\varphi = \beta l \quad (4.32)$$

Ο συντελεστής β ονομάζεται στροφική ικανότητα και εξαρτάται από το υλικό και από το μήκος κύματος του χρησιμοποιούμενου φωτός. Στην περίπτωση διαλυμάτων ο συντελεστής β εξαρτάται και από την συγκέντρωση C του διαλύματος δηλαδή,

$$\beta = [\alpha]C \quad (4.33)$$

οπότε η Εξ. (4.32) γράφεται ως εξής,

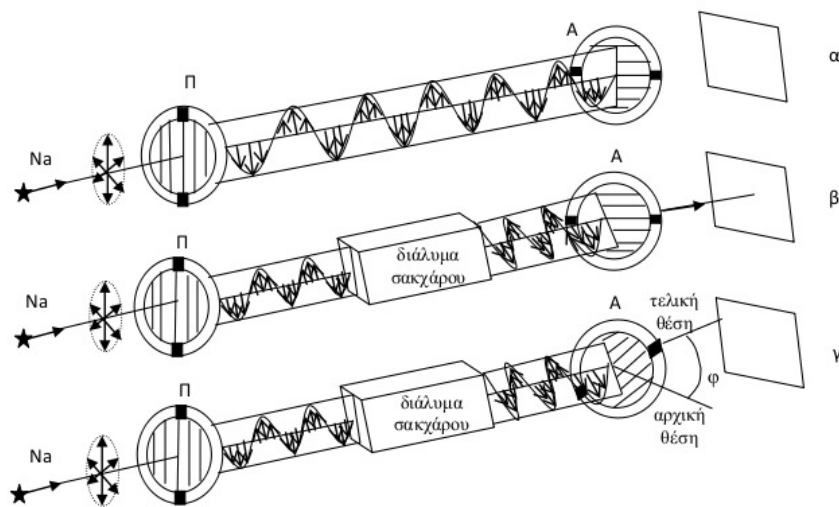
$$\varphi = [\alpha]Cl \quad (4.34)$$

Ο συντελεστής $[\alpha]$ ονομάζεται ειδική στροφική ικανότητα και εξαρτάται από την διαλυμένη ουσία, τη θερμοκρασία και το μήκος κύματος του χρησιμοποιημένου φωτός.

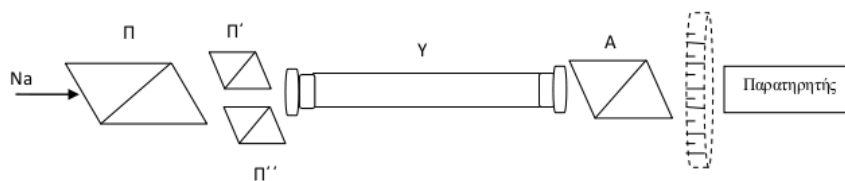
Με βάση την εξίσωση προκύπτει ότι εάν μετρήσουμε την γωνία στροφής φ του επιπέδου ταλάντωσης, το μήκος l και γνωρίζουμε τον συντελεστή $[\alpha]$ μπορούμε να υπολογίσουμε την συγκέντρωση του οπτικώς ενεργού υλικού μέσα στο διάλυμα.

4.3.5 Πολωσίμετρο

Το πολωσίμετρο (Σχ. 4.10) είναι το όργανο εκείνο που χρησιμοποιείται για την μέτρηση της γωνίας στροφής του επιπέδου ταλαντώσεως του πολωμένου φωτός.

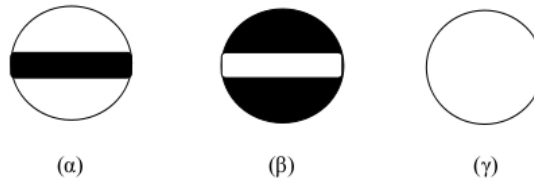


Σχήμα 4.9: Το διάλυμα του καλαμοσάκχαρου προκαλεί στροφή του επιπέδου ταλαντώσεως του πολωμένου φωτός.



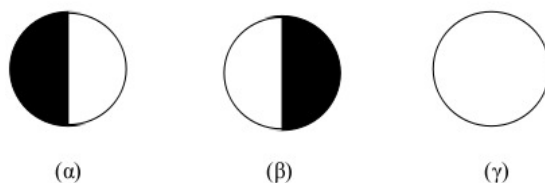
Σχήμα 4.10: Διαγραμματική απεικόνιση πολωσίμετρου. Α: Αναλύτης, Π: πολωτής, Π', Π'': βοηθητικά πρίσματα Nicol, Υ: υποδοχέας δείγματος.

Στην πιο απλή μορφή του αποτελείται από έναν πολωτή Π, από ένα υποδοχέα Υ, στον οποίο τοποθετείται το οπτικώς ενεργό υγρό, από έναν αναλύτη Α, ο οποίος έχει γωνιομετρικό κύκλο και από μία διόπτρα για την παρατήρηση. Αρχικά γίνεται η ρύθμιση του οργάνου χωρίς υγρό, για να βρεθεί η θέση του αναλύτη ώστε να είναι διασταυρωμένος με τον πολωτή. Σε αυτή τη θέση στην οποία όπως έχουμε αναφέρει έχουμε απόσβεση του φωτός, καταγράφουμε την ένδειξη του γωνιομετρικού κύκλου. Ακολούθως παρεμβάλλεται ο υποδοχέας ο οποίος περιέχει το διάλυμα του καλαμοσακχάρου και αναζητείται εκ νέου η θέση απόσβεσης. Σε αυτήν ακριβώς την θέση διαβάζεται η νέα ένδειξη πάνω στον γωνιομετρικό κύκλο. Η διαφορά των δύο ενδείξεων δίνει ακριβώς την γωνία στροφής του επιπέδου ταλάντωσης του φωτός.



Σχήμα 4.11: Ισοφωτισμένες - ισοσκοτισμένες περιοχές οπτικού πεδίου, σε πολωσίμετρο με δύο βοηθητικά πρίσματα Nicol.

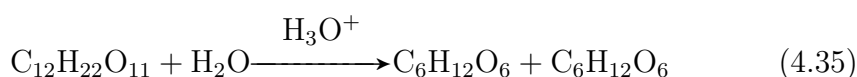
Ο τύπος πολωσίμετρου που παρουσιάζεται στο Σχ. 4.10 βασίζεται στην αναζήτηση της εκάστοτε θέσης απόσβεσης του φωτός. Επειδή η απόσβεση του φωτός παρατηρείται σε αρκετά μεγάλη περιοχή γωνιών γύρω από τη θέση όπου είναι κάθετο το επίπεδο ταλάντωσης του φωτός με το χαρακτηριστικό επίπεδο του αναλύτη, η θέση απόσβεσης δεν είναι δυνατόν να προσδιορισθεί με μεγάλη ακρίβεια. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται πολωσίμετρα τα οποία αποτελούνται εκτός από τον κύριο πολωτή και δύο μικρούς πρόσθετους πολωτές Nicol, οι οποίοι καλύπτουν πλευρικά τον κύριο πολωτή. Τα βοηθητικά αυτά πρίσματα Nicol ρυθμίζονται έτσι ώστε τα χαρακτηριστικά τους επίπεδα να σχηματίζουν γωνία μερικών μοιρών με το χαρακτηριστικό επίπεδο του κύριου πολωτή. Με αυτόν τον τρόπο το οπτικό πεδίο χωρίζεται σε τρεις περιοχές, εκ των οποίων οι δύο εξωτερικές αποτελούνται από φως του ίδιου επιπέδου ταλάντωσης, ενώ η κεντρική από φως του οποίου το επίπεδο ταλάντωσης διαφέρει κατά μερικές μοίρες. Είναι προφανές ότι τώρα είναι αδύνατον να βρεθεί θέση του αναλύτη για την οποία και οι τρεις περιοχές να αποσβένονται ταυτόχρονα. Διότι εάν σε κάθε θέση αυτού επιτυγχάνεται απόσβεση του κεντρικού πεδίου, τα πλευρικά πεδία θα είναι σχετικώς φωτεινά, Σχ. 4.11(α). Με στροφή κατά μερικές μοίρες, επιτυγχάνεται το αντίθετο, Σχ. 4.11(β). Μεταξύ των δύο παραπάνω θέσεων θα υπάρχει μία θέση στην οποία επιτυγχάνεται ισοφωτισμός, κατά τον οποίο τα όρια μεταξύ των πεδίων εξαφανίζονται και όλο το οπτικό πεδίο εμφανίζεται ασθενώς και ομοιόμορφα φωτισμένο, Σχ. 4.11(γ). Η θέση αυτή του ισοφωτισμού είναι δυνατόν να βρεθεί με μεγάλη ακρίβεια. Στο εργαστήριο εκτός από το παραπάνω πολωσίμετρο χρησιμοποιείται και άλλο το οποίο έχει ένα μόνο πρίσμα Nicol. Έτσι σε αυτό ο ισοφωτισμός επιτυγχάνεται με εναλλαγή φωτεινού και σκοτεινού πεδίου που έχει σχήμα ημικύκλιου όπως παρουσιάζεται στο Σχ. 4.12.



Σχήμα 4.12: Ισοφωτισμένες - ισοσκοτισμένες περιοχές οπτικού πεδίου, σε πολωσίμετρο με ένα βοηθητικό πρίσμα Nicol.

4.4 Ιμβερτοποίηση του καλαμοσακχάρου

Σκοπός της συγκεκριμένης άσκησης είναι ο προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης, $E_{\text{activation}}$, της παρακάτω αντίδρασης,



όπου ένα μόριο καλαμοσακχάρου ή σακχαρόζης υδρολύεται σε όξινο περιβάλλον και μετατρέπεται σε ένα μόριο γλυκόζης και ένα μόριο φρουκτόζης.

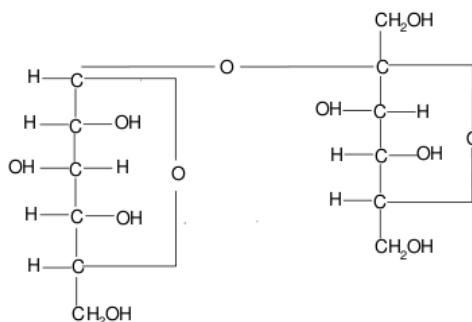
Εδώ καταλυτικά λειτουργούν τα οξόνια, τα οποία προέρχονται από τον ιοντισμό του ισχυρού οξέος, το οποίο έχει προστεθεί στο υδατικό διάλυμα του καλαμοσακχάρου. Γενικά οι δισακχαρίτες (δηλ. μόρια τα οποία προκύπτουν από την συμπύκνωση δύο μορίων μονοσακχαριτών) υδρολύονται είτε χημικά, δηλ. με θέρμανση παρουσία ισχυρού οξέος, είτε ενζυματικά, δηλ. παρουσία βιοκαταλύτη (βλ. Εργαστηριακή Άσκηση Φ.1., Ετερογενής Κατάλυση). Η αντίδραση είναι μονομοριακή – σωστότερα ψευδομονομοριακή – και η ταχύτητά της είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των H_3O^+ .

Η υδρόλυση των δισακχαριτών ονομάζεται **αναστροφή** ή **ιμβερτοποίηση** (inversion = αναστροφή). Η ονομασία προέρχεται από την υδρόλυση του καλαμο-σακχάρου, η οποία αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα.

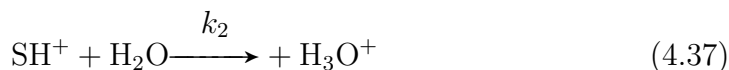
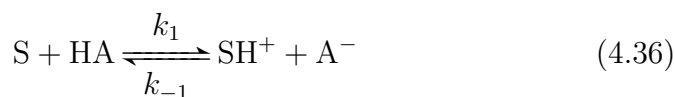
Και οι τρεις οργανικές ενώσεις, που συμμετέχουν στην παραπάνω αντίδραση, περιέχουν ασύμμετρα άτομα C άρα είναι οπτικά ενεργές, δηλ. στρέφουν το επίπεδο ταλάντωσης του πολωμένου φωτός. Το καλαμοσάκχαρο και τα διαλύματά του είναι δεξιόστροφα, δηλ. στρέφουν δεξιά το επίπεδο ταλάντωσης του πολωμένου φωτός. Κατά την υδρόλυσή του, λαμβάνονται σε ίσο αριθμό mol D-γλυκόζης, η οποία είναι δεξιόστροφη, και D-φρουκτόζης, η οποία είναι αριστερόστροφη. Όμως η ειδική στροφική ικανότητα $[\alpha]$ της D-φρουκτόζης είναι κατά απόλυτη τιμή μεγαλύτερη από εκείνη της D-γλυκόζης και άρα το ισομοριακό μίγμα D-γλυκόζης και D-φρουκτόζης, που προκύπτει από την υδρόλυση του

δεξιόστροφου καλαμοσακχάρου είναι τελικά αριστερόστροφο. Κατά συνέπεια παρατηρείται αναστροφή του επιπέδου ταλάντωσης του πολωμένου φωτός.

Παρακάτω δίνεται ο Συντακτικός Τύπος του καλαμοσακχάρου, όπου παρατηρείται ο γλυκοζιτικός δεσμός, C-O-C, μεταξύ του 1ου ατόμου C της D-γλυκόζης και του 2ου ατόμου C της D-φρουκτόζης (α-1.2-γλυκοζιτικός δεσμός):



Η ιμβερτοποίηση του καλαμοσακχάρου είναι ένα παράδειγμα ομογενούς κατάλυσης και ακολουθεί τον πρωτολυτικό μηχανισμό της ειδικής όξινης κατάλυσης, όπου λαμβάνει χώρα μεταφορά πρωτονίων, H^+ , από τα μόρια του υποστρώματος (εδώ του καλαμοσακχάρου) σε μόρια του διαλύτη (εδώ του νερού). Ο ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται από τη συγκέντρωση των υδρογονοϊόντων και είναι ανεξάρτητος από τις συγκεντρώσεις άλλων ασθενών οξέων HB, που δεν έχουν υποστεί ιοντισμό. Σχηματικά ο πρωτολυτικός μηχανισμός είναι ο εξής:



όπου : S το υπόστρωμα (αντιδρών), εδώ το καλαμοσάκχαρο, SH^+ το πρωτονιωμένο υπόστρωμα, HA το οξύ, εδώ το HCl, A^- η συζυγής βάση, εδώ Cl^- , P τα προϊόντα, εδώ γλυκόζη και φρουκτόζη.

Ετσι στο μόριο του καλαμοσακχάρου, το οξυγόνο του α-1.2-γλυκοζιτικού δεσμού προσλαμβάνει ένα H^+ και το ιόν που σχηματίζεται διασπάται προς τα προϊόντα γλυκόζη και φρουκτόζη.

Η γωνία στροφής του επιπέδου πόλωσης του φωτός συνδέεται με την περιεκτικότητα της οπτικά ενεργής ουσίας μέσω της σχέσης:

$$\alpha = \frac{[\alpha]cl}{100} = \frac{[\alpha]CMI}{1000} \quad (4.38)$$

όπου: c περιεκτικότητα σε g ανά 100 ml (διαλύματος), l μήκος σωλήνα πολωσιμέτρου σε dm, C συγκέντρωση σε mol/l, M μοριακό βάρος της διαλυμένης οπτικά ενεργής ουσίας, $[\alpha]$ ειδική στροφική ικανότητα.

Η γωνία στροφής για διάλυμα μίγματος οπτικά ενεργών ουσιών θα είναι ίση με το άθροισμα των επί μέρους γωνιών στροφής κάθε συστατικού (προσθετική ιδιότητα).

$$\alpha_{\text{tot}} = \frac{1}{1000} \sum [\alpha]_i C_i M_i \quad (4.39)$$

Για την αρχική κατάσταση καλαμοσακχάρου, δηλαδή για χρόνο $t = 0$ θα έχουμε :

$$\alpha_0 = \frac{l}{1000} [\alpha]_k C_0 M_k \quad (4.40)$$

Αν μετά την πάροδο χρόνου t η συγκέντρωση του καλαμοσακχάρου μεταβληθεί κατά x (mol/l), τότε x θα είναι και η συγκέντρωση της γλυκόζης και της φρουκτόζης που σχηματίστηκαν. Συνεπώς για τη γωνία στροφής του συστήματος σε χρόνο t θα έχουμε:

$$\alpha_t = \frac{l}{1000} [[\alpha]_k (C_0 - x) M_k + [\alpha]_{gl} x M_{gl} + [\alpha]_{fr} x M_{fr}] \quad (4.41)$$

Επειδή όμως,

$$[\alpha]_{gl} M_{gl} + [\alpha]_{fr} M_{fr} - [\alpha]_k M_k = \text{const} = K \quad (4.42)$$

αντικατάσταση της Εξ. (4.41) στην Εξ. (4.42) έχουμε,

$$\alpha_t = \frac{k}{1000} ([\alpha]_k C_0 M_k + x K) \quad (4.43)$$

από την Εξ. (4.40) έχουμε,

$$[\alpha]_k C_0 M_k = 1000 \frac{\alpha_0}{l} \quad (4.44)$$

οπότε, αντικαθιστώντας την Εξ. (4.44) στην Εξ. (4.43) και λύνοντας ως προς x έχουμε,

$$x = \frac{\alpha_t - \alpha_0}{l} 1000 K \quad (4.45)$$

Μετά την πλήρη όμως υδρόλυση του καλαμοσακχάρου οι συγκεντρώσεις της γλυκόζης και της φρουκτόζης θα είναι πρακτικά ίσες προς την αρχική συγκέντρωση του καλαμοσακχάρου. Συνεπώς θα έχουμε,

$$\alpha_\infty = \frac{1}{1000} ([\alpha]_{gl} C_0 M_{gl} + [\alpha]_{fr} C_0 M_{fr}) \quad (4.46)$$

Έτσι για την διαφορά $\alpha_\infty - \alpha_0$ από τις Εξ. (4.40), (4.42) και (4.46) τελικά παίρνουμε,

$$\alpha_\infty - \alpha_0 = \frac{1}{1000} C_0 K \quad (4.47)$$

Επομένως,

$$C_0 = \frac{\alpha_\infty - \alpha_0}{l} \frac{1000}{K} \quad (4.48)$$

Από τις Εξ. (4.45) και (4.48) η συγκέντρωση C υπολογίζεται,

$$C = C_0 - x = \frac{\alpha_\infty - \alpha_0}{l} \frac{1000}{K} \quad (4.49)$$

Άρα, από τις Εξ. (4.48) και (4.49) προκύπτει,

$$\frac{C_0}{C} = \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \quad (4.50)$$

Για τις αντιδράσεις πρώτης τάξεως, όμως, σύμφωνα με την Παρ. 4.2.5), είναι,

$$C = C_0 e^{-kt} \Rightarrow \ln \frac{C_0}{C} = kt \Rightarrow k = \frac{2.303}{t} \log \frac{C_0}{C} \quad (4.51)$$

και σύμφωνα με την Εξ. (4.50), θα είναι,

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \quad (4.52)$$

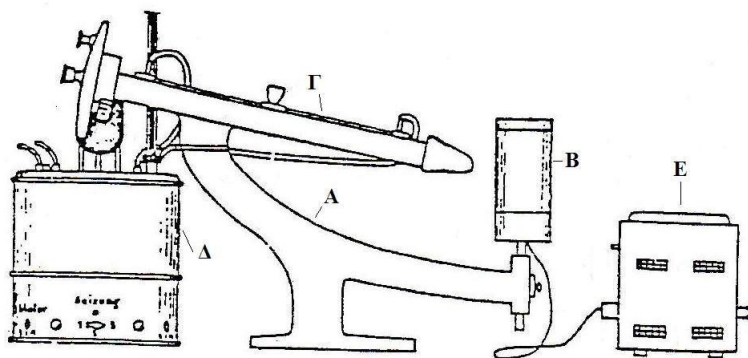
Η μελέτη της χρονικής εξέλιξης της αντίδρασης ιμβερτοποίησης του καλαμοσακχάρου γίνεται βάση της τιμής της γωνίας στροφής του διαλύματος. Το διάλυμα προκαλεί στροφή του επιπέδου ταλάντωσης του γραμμικά πολωμένου φωτός γύρω από άξονα, που συμπίπτει με τη διεύθυνση της αρχικής ακτίνας.

Η στροφή του επιπέδου ταλάντωσης του φωτός από οπτικά ενεργές ουσίες μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: Το γραμμικά πολωμένο φως μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχεται από τη σύνθεση δύο κυκλικά πολωμένων κυμάτων στα οποία το άνυσμα $\vec{E}$ στρέφεται με αντίθετη φορά και με την ίδια γωνιακή ταχύτητα. Αν όμως οι γωνιακές ταχύτητες είναι διαφορετικές, όπως συμβαίνει στα οπτικά ενεργά υλικά, το επίπεδο ταλάντωσης του ανύσματος $\vec{E}$ θα έχει στραφεί κατά γωνία α ως προς την αρχική, μετά την έξοδό του από το υλικό. Στο σημείο αυτό θα ήταν σκόπιμο να γίνει μία σύντομη αναφορά στην πόλωση του φυσικού φωτός.

4.5 Πειραματικό μέρος

Διάταξη

Χρησιμοποιείται η διάταξη του Σχ. 4.13,



Σχήμα 4.13: A= πολωσίμετρο, B= Λάμπα Νατρίου, Γ= υποδοχέας δείγματος, Δ= κυκλοφοριακός θερμοστάτης, E= μετασχηματιστής

Μετρήσεις

Πριν από την διεξαγωγή των μετρήσεων, ο υποδοχέας δείγματος πρέπει να καθαριστεί σχολαστικά. Εκπλένεται με απιονισμένο νερό και στην συνέχεια με διάλυμα 20% καλαμοσακχάρου. Μόλις τελειώσει ο καθαρισμός του υποδοχέα γεμίζεται με διάλυμα καλαμοσακχάρου 20%, με την βοήθεια του σιφωνίου, προσέχοντας να μην υπάρχουν φυσαλίδες αέρος στον υποδοχέα. Κατόπιν τοποθετείται στο πολωσίμετρο και συνδέεται με τον θερμοστάτη, όπου κυκλοφορεί νερό της επιθυμητής θερμοκρασία.

Αρχικά μετριέται η γωνία στροφής α_0 του δείγματος χωρίς τον καταλύτη. Στην συνέχεια προστίθενται 5 σταγόνες πυκνού HCl (καταλύτης) και ανακινείται καλά το διάλυμα. Ανά 5 min και συνολικά για μισή ώρα λαμβάνεται μέτρηση της γωνίας στροφής α_t σε διάφορες θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα λαμβάνονται μετρήσεις στους 25, 30, 35 και 40 °C.

Υπολογισμοί

Ισχύει ο τύπος,

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \quad (4.53)$$

όπου k η σταθερά ταχύτητας, α_0 η γωνία στροφής του αρχικού διαλύματος α_t η γωνία στροφής σε χρόνο t α_∞ η τελική για κάθε θερμοκρασία γωνία στροφής. (Αυτή έχει βρεθεί πειραματικά ότι είναι $\alpha_{\infty,25} = -14,3$ °C, $\alpha_{\infty,30} = -13.7$ °C, $\alpha_{\infty,35} = -9$ °C, $\alpha_{\infty,40} = -8.4$ °C).

Καταstrώνεται για κάθε θερμοκρασία διάγραμμα με τεταγμένη τον,

$$\log(\alpha_0 - \alpha_\infty)/(\alpha_t - \alpha_\infty)$$

και τετμημένη το χρόνο t και από την κλίση της ευθείας βρίσκεται το k για κάθε θερμοκρασία. Δεδομένου ότι ισχύει η εξίσωση του Arrhenius $k = Ae^{-E_a/RT}$ καταστρώνεται διάγραμμα με τεταγμένη το $\ln k$ και τετμημένη το $1/T$ (T η απόλυτη θερμοκρασία) και από την κλίση της ευθείας βρίσκεται η ενέργεια ενεργοποίησης E_a της αντίδρασης. Από την τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης προκύπτουν ενδείξεις για το βραδύτερο μερικό στάδιο, που επιβάλλει την ταχύτητά του στην ολική αντίδραση. Η τεταγμένη στον άξονα των y δίνει το $\ln A$.

Θεωρητική και πρακτική σημασία

Ο κλάδος της χημικής κινητικής είναι αναμφίβολα ένας σημαντικός κλάδος της Φυσικοχημείας τόσο από θεωρητική άποψη όσο και από άποψη εφαρμογής. Καμία ενδιαφέρουσα στην πράξη αντίδραση δεν μπορεί να εφαρμοστεί σωστά στην βιομηχανία αν δεν εξεταστεί από την άποψη της Χημικής Κινητικής.

Είναι φανερό ότι με την αποκάλυψη του σταδίου εκείνου που σαν βραδύτερο επιβάλλει την ταχύτητα του στην ολική αντίδραση (σε μία χημική αντίδραση δεν είναι απαραίτητο να υπάρχει οπωσδήποτε κάποιο βραδύ στάδιο), γίνεται δυνατή η επέμβασή μας στην αντίδραση και η επιτάχυνσή της, πράγμα πολύ σημαντικό στην πράξη.

Βέβαια πολλές φορές είναι δύσκολη η αποκάλυψη του μηχανισμού μιας αντίδρασης, έτσι ώστε και σήμερα πολλές βιομηχανικές χημικές διεργασίες να παραμένουν εμπειρικές και να πραγματοποιείται εντατική έρευνα στον κλάδο αυτό για την αποκάλυψη του μηχανισμού τους.

Βιβλιογραφία

1. Masel, R.I. (2001). Chemical Kinetics and Catalysis, Wiley, ISBN: 978-0-471-24197-3, New York.
2. Rudzinski, W. & Everett, D.H. (1992). Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces, Academic Press: New York, London.
3. Thede, R. & Roubani-Kalantzopoulou, F. (1998). Review: Diffusion, Adsorption and Catalytic Studies by Gas Chromatography. Journal of Chromatography A, Vol. 795, pp. 133-184.
4. Metaxa, E.; Agelakopoulou, T.; Bassiotis, I.; Karagianni, Ch. & Kalantzopoulou-Roubani, F. (2009b). Gas Chromatographic Study of Degradation Phenomena Concerning Building and Cultural Heritage Materials. Journal of Hazardous Materials, Vol. 164, pp. 592-599.

5. Pescok, Shields, Cairns, McWilliam (2000). Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση (2η έκδοση), Απόδοση στα Ελληνικά: Σ. Βολιώτης, Εκδόσεις: Γ.Α.Πνευματικός.
6. Tswett, M. (1906). Ber. Dtsch. Botan. Ges., 24, 316–323.
7. Kuhn, R.; Winterstein, A. & Lederer, E. (1931). Hoppe Seylers Z. Physiol. Chem., Vol. 197, 141.
8. Wilson, W.N. (1940). Journal of the American Chemical Society, Vol. 62, 1583.
9. Glueckauf, E. (1947). Journal of Chemical Society, 1302.
10. James, A.T. & Martin, A.J.P. (1952). Journal of Biochemistry, Vol. 50, 679.
11. Knox, J. H. & McLaren, L. (1964). Analytical Chemistry, Vol. 36, 222.
12. Phillips, C.S.G.; Hart-Davis, A.J.; Saul, R.G.L. & Wormald, J. (1967). Journal of Gas Chromatography, Vol. 5, 424.
13. Katsanos, N.A. (1982). Reversed-Flow Gas Chromatography for Studying Heterogeneous Catalysis, Journal of the Chemical Society Faraday Transactions, Vol. 178, pp. 1051.
14. Katsanos, N.A. & Karaiskakis, G. (2004). Time-Resolved Inverse Gas Chromatography and its Practical Applications (1st ed.), HNB Publishing, ISBN: 0-9728061-0-5, New York.
15. Sotiropoulou, V.; Vassilev, G.P.; Katsanos, N.A.; Metaxa, H. & Roubani-Kalantzopoulou, F. (1995). Simple Determination of Experimental Isotherms Using Diffusion Denuder Tubes. Journal of the Chemical Society Faraday Transactions, Vol. 91, pp. 485-492.
16. Metaxa, E.; Kolliopoulos, A.; Agelakopoulou, T. & Kalantzopoulou-Roubani, F. (2009a). The Role of Surface Heterogeneity and Lateral Interactions in the Adsorption of Volatile Organic Compounds on Rutile Surface. Applied Surface Science, Vol. 255, pp. 6468-6478.
17. Roubani-Kalantzopoulou, F. (2004). Review: Determination of Isotherms by Gas-Solid Chromatography Applications. Journal of Chromatography A, Vol. 1037, No. 1-2, pp. 191-221.

18. Roubani-Kalantzopoulou, F. (2009). Review: Time-Resolved Chromatographic Analysis and Mechanisms in Adsorption and Catalysis. *Journal of Chromatography A*, Vol. 1216, No. 10, pp. 1567-1606.
19. Alberty R.A., Silbey R.J., *Physical Chemistry*, J. Wiley and Sons Inc., 3rd ed., New York, NY, USA, 2001, ISBN 0-471-38311-2.
20. Berry R.S., Rice S.A., Ross J., *Physical Chemistry*, 2nd ed. Oxford University Press, New York, NY, USA, 2000, ISBN 0-19-51058-3.
21. Noggle J.H., *Physical Chemistry*, 3rd ed., Harper Collins, New York, NY, USA, 1996, ISBN 0-673-52341-1.
22. Kuhn H., Försterling H.D., *Principles of Physical Chemistry*, J. Wiley and Sons Ltd., New York, NY, USA, 2002.
23. Martin A., *Physical Pharmacy*, 4th ed., Lippincott Williams and Wilkins, New York, NY, USA, 1993, ISBN 0-8121-1438-8.
24. Raff L. M., *Principles Of Physical Chemistry*, Prentice Hall, New York, NY, USA, 2001, ISBN 0-13-027805-X.
25. Tinoco I. et al, *Physical Chemistry*, Prentice Hall, New York, NY, USA, 2002, ISBN 0-13-095943-X.
26. Levine I.N., *Physical Chemistry*, 5th Ed., MacGraw-Hill, NY, USA, 2003, ISDN 0-070123213-3.
27. Engel T. Reid P., *Physical Chemistry*, Pearso (Benjamin/Cummings), NY, USA, 2006, ISDN 0-8053-3842-X.
28. Sime R.J., *Physical Chemistry Calculations*, Pearson (Benjamin/ Cummings), NY, USA, 2006, ISDN 0-8053-3842-X.
29. Κατσάνος Ν.Α., *Φυσικοχημεία (Βασική Θεώρηση)*, Εκδόσεις Παπαζήση, 3η Έκδοση, Αθήνα 1993, ISBN 960 – 02 – 0448 – 9.
30. Καλαντζοπούλου-Ρουμπάνη Φ., *Χημική Κινητική*, Αθήνα, ΕΜΠ 1992.
31. Πολυμένης Σ. , *Φυσικοχημεία ΙΙΙ, Χημική Κινητική*, Αθήνα, ΕΜΠ 2013.
32. Ρακιντζής, Ν. Θ., *Φυσικοχημεία*, Παπασωτηρίου, Αθήνα (1994).
33. Σκουλικίδης, Θ.Ν., *Φυσικοχημεία Τόμος ΙΙ,2, Εκδόσεις Συμμετρία*, Αθήνα (1986).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

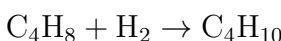
Προσρόφηση και ετερογενής κατάλυση

Άσκηση Φ1

Σ. Πολυμένης (Επικ. Καθηγητής) και Ε. Μεταξά (Δρ. Χημικός Μηχανικός)

5.1 Σκοπός

Σκοπός της άσκησης είναι η μέτρηση φυσικοχημικών παραμέτρων καταλυόμενων χημικών αντιδράσεων με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας. Ειδικότερα, στην άσκηση αυτή μελετάται η καταλυτική μετατροπή του 1-βουτενίου σε βουτάνιο, δηλαδή η χημική αντίδραση,



5.2 Κατάλυση

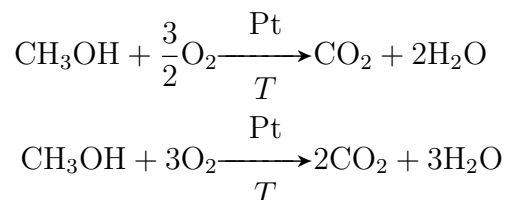
5.2.1 Ορισμός

Καταλύτες ονομάζονται τα σώματα, τα οποία με την παρουσία τους σε μικρές ποσότητες αυξάνουν την ταχύτητα της αντίδρασης συμμετέχοντας, κατά κάποιο τρόπο στον μηχανισμό της χωρίς να μεταβάλλεται ούτε η χημική τους σύσταση ούτε η μάζα τους μετά το τέλος της αντίδρασης.

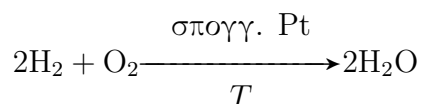
Παραδείγματα:

- Σύρμα από λευκόχρυσο, Pt, το οποίο έχει υποστεί προθέρμανση, μπορεί να διατηρήσει απεριόριστα την καύση της μεθυλικής ή της αιθυλικής αλκοόλης, χωρίς το σύρμα να υποστεί καμία μεταβολή.

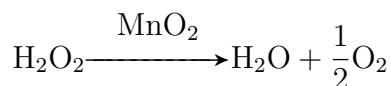
Αν ο λευκόχρυσος, Pt, δεν είναι σε μορφή σύρματος αλλά μορφή σκόνης σε πολύ λεπτό διαμερισμό, οι καταλυτικές του ιδιότητες είναι ακόμα δραστικότερες:



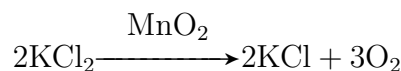
- Μικρή ποσότητα σπογγώδους λευκοχρύσου, Pt, που έχει υποστεί προ-θέρμανση, προκαλεί άμεση αντίδραση του οξυγόνου με το υδρογόνο ενώ πραγματοποιείται έκρηξη:



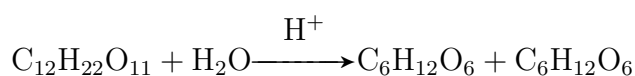
- Αν προστεθεί διοξείδιο του μαγγανίου, MnO_2 , ακόμα και σε ελάχιστη ποσότητα ενός κόκκου, σε διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου, H_2O_2 , προκαλείται διάσπαση του υπεροξειδίου σε νερό και οξυγόνο:



Επίσης το διοξείδιο του μαγγανίου, MnO_2 , επιταχύνει τη διάσπαση του χλωρικού καλίου, KClO_3 :



- Για να υδρολυθεί, απουσία οξέος, διάλυμα καλαμοσακχάρου, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, προς γλυκόζη, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, και φρουκτόζη, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, θα απαιτηθεί θέρμανση μέχρι βρασμού και για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα. Παρουσία όμως ελάχιστης ποσότητας οξέος, δηλαδή κατιόντων υδρογόνου, η υδρόλυση πραγματοποιείται σε λίγα λεπτά,

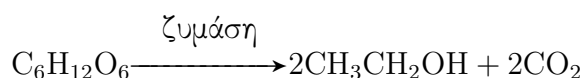


5.2.2 Είδη καταλυτών

Ανόργανοι καταλύτες. Η συστηματική μελέτη της κατάλυσης απέδειξε ότι οι ανόργανοι καταλύτες είναι συνήθως σώματα που μπορούν εύκολα να οξειδωθούν και στη συνέχεια να αναχθούν π.χ. μέταλλα σε πολύ λεπτό διαμερισμό, μεταλλικά κατιόντα, οξείδια μετάλλων, το νερό, το H^+ , το OH^- κ.ά.

Βιοχημικοί καταλύτες ή βιοκαταλύτες. Είναι κυρίως τα ένζυμα (φυράματα). Πρόκειται για οργανικές ενώσεις με πολύπλοκη σύνταξη που έχουν την ιδιότητα να δρουν καταλυτικά σε βιοχημικές αντιδράσεις (σε ζώντες οργανισμούς).

Χαρακτηριστικό παράδειγμα ενζυμικής δράσης με ευρεία εφαρμογή είναι η αλκοολική ζύμωση κατά την οποία μονοσακχαρίτες με έξι άτομα άνθρακα (εξόζες) διασπώνται προς αιθανόλη και διοξείδιο του άνθρακα παρουσία του ενζυμικού καταλύτη ζυμάση. Αλκοολική ζύμωση γίνεται στο μούστο, οπότε παράγεται κρασί:

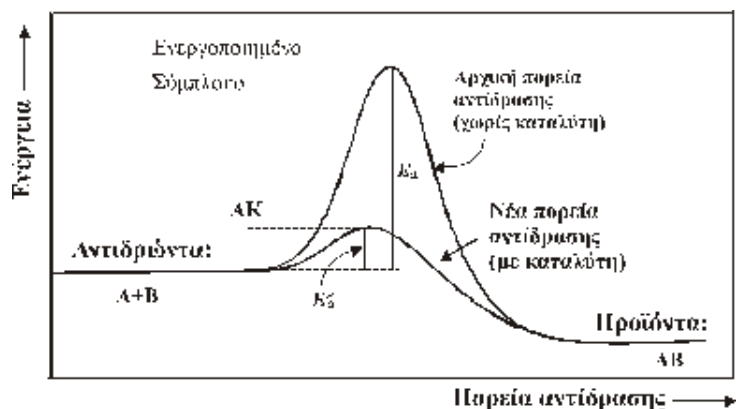


Οι βιοχημικοί καταλύτες διαφέρουν από τους ανόργανους στα εξής ιδιαίτερα χαρακτηριστικά:

1. Πολύπλοκη δομή. Τα περισσότερα ένζυμα ανήκουν στις πρωτεΐνες και έχουν πολύ μεγάλες σχετικές μοριακές μάζες, που κυμαίνονται από 10^5 έως 10^6 .
2. Εξειδικευμένη δράση. Τα περισσότερα ένζυμα παρουσιάζουν απόλυτη εξειδίκευση, δηλαδή ένα συγκεκριμένο ένζυμο μπορεί να δράσει καταλυτικά σε μία και μόνο μία αντίδραση (βλ. παρακάτω σχόλιο 1).
3. Ευαισθησία. Τα ένζυμα επηρεάζονται άμεσα από τις μεταβολές της θερμοκρασίας και του pH. Έτσι τα πρωτεϊνικής φύσης ένζυμα αδρανοποιούνται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των $50^\circ C$.
4. Αποτελεσματικότητα. Τα ένζυμα είναι πολύ πιο αποτελεσματικά στην καταλυτική τους δράση από τους ανόργανους καταλύτες.

Άλλα παραδείγματα βιοκαταλυτών: ιμπερτάση (υδρολύει το καλαμοσάκχαρο, βλέπε παραπάνω), λιπάση (υδρολύει τα λίπη) κ.ά.

Σχόλιο. Οι ανόργανοι καταλύτες δεν παρουσιάζουν εξειδίκευση. Έτσι π.χ. το νικέλιο δρα ως καταλύτης σε μία πλειάδα αντιδράσεων, όπως υδρογόνωση ακορέστων υδρογονανθράκων, παρασκευή μεθανίου από υδράεριο κ.λπ. Όμως στις περισσότερες περιπτώσεις ένα ένζυμο μπορεί να δράσει καταλυτικά μόνον σε μία αντίδραση. Έτσι έχει παρομοιαστεί από τον Emil Fischer ως το κλειδί, που μπορεί να ανοίξει μόνο μία κλειδαριά.



Σχήμα 5.1: Ο καταλύτης μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, επιτρέποντας σε πολύ περισσότερα μόρια των αντιδρώντων να ξεπεράσουν το ενεργειακό «φράγμα» και να σχηματίσουν προϊόντα.

5.2.3 Ερμηνεία της δράσης του καταλύτη

Ο καταλύτης δημιουργεί μία νέα πορεία για την αντίδραση, στην οποία αντιστοιχεί μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης, E'_a , όπως φαίνεται και στο Σχ. 5.1.

Με τον τρόπο αυτό επιτρέπει σε μεγαλύτερο αριθμό μορίων να ξεπεράσει το «φράγμα» της ενέργειας ενεργοποίησης, οπότε ο αριθμός των ενεργών συγκρούσεων αυξάνεται και κατά συνέπεια αυξάνεται η ταχύτητα αντίδρασης.

Δεν ισχύει όμως το αντίστροφο. Έτσι αν ένας καταλύτης προκαλούσε αύξηση στην ενέργεια ενεργοποίησης, δηλαδή $E''_a > E_a$ τότε η αντίδραση θα ακολουθούσε την πορεία με την μικρότερη E_a , οπότε η ταχύτητά της θα έμενε η ίδια, δηλαδή η παρουσία του καταλύτη δεν θα ελάττωνε την ταχύτητα της αντίδρασης. **Κατά συνέπεια δεν υπάρχουν αρνητικοί καταλύτες.**

5.2.4 Ερμηνεία του φαινομένου της κατάλυσης

Για την ερμηνεία του φαινομένου της κατάλυσης διατυπώθηκαν οι παρακάτω θεωρίες:

- Θεωρία σχηματισμού ενδιάμεσων προϊόντων.
- Θεωρία προσρόφησης.

Καθεμία από τις παραπάνω θεωρίες ερμηνεύει ικανοποιητικά ορισμένες περιπτώσεις καταλυτικής δράσης.

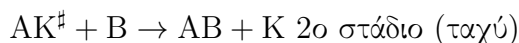
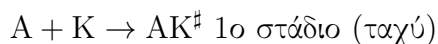
Θεωρία ενδιάμεσων προϊόντων

Ακολουθείται ένας μηχανισμός δύο σταδίων. Στο πρώτο στάδιο ο καταλύτης, K, αντιδρά ταχέως με ένα από τα αντιδρώντα, έστω A, και προκύπτει ενεργοποιημένο συμπλόκο, $AK^\#$, με ενέργεια ενεργοποίησης, E'_a , σημαντικά μικρότερη από την ενέργεια ενεργοποίησης, E_a , του ενεργοποιημένου συμπλόκου, $AB^\#$, της αντίδρασης χωρίς καταλύτη, Σχ. 5.1.

Στο δεύτερο στάδιο το ενεργοποιημένο συμπλόκο, $AK^\#$, αντιδρά ταχέως με το άλλο αντιδρών, έστω B, οπότε προκύπτει το προϊόν της αντίδρασης, AB, και ελευθερώνεται ο καταλύτης, K. Δηλαδή, η αντίδραση χωρίς καταλύτη (βραδεία):

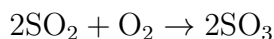


Η ίδια αντίδραση με καταλυτική δράση του καταλύτη K:

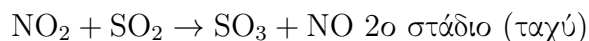
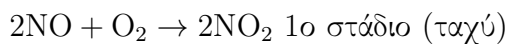


Ο καταλύτης που ανακτάται στο 2ο στάδιο μπορεί να ξεκινήσει εξαρχής (1ο στάδιο) την καταλυτική του δράση. Κατά συνέπεια απαιτείται μόνον μικρή ποσότητα καταλύτη για να επιταχυνθεί η αντίδραση.

Σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να σχηματιστεί ενδιάμεσως αντί για το ενεργοποιημένο συμπλόκο, $AK^\#$, ένα μετασταθές ενδιάμεσο προϊόν, AK. Τυπικό παράδειγμα κατάλυσης με σχηματισμό ενδιάμεσου προϊόντος αποτελεί η οξείδωση του SO_2 από O_2 παρουσία NO. Το SO_2 οξειδώνεται πάρα πολύ αργά από O_2 . Όταν όμως προστεθεί στο αντιδρών σύστημα το NO, τότε η αντίδραση πραγματοποιείται με σχετικά μεγάλη ταχύτητα, διότι το NO αντιδρά ταχέως με το O_2 και σχηματίζεται το ενδιάμεσο προϊόν NO_2 . Αυτό στη συνέχεια οξειδώνει επίσης ταχέως το SO_2 προς SO_3 και NO, το οποίο NO επαναλαμβάνει τον κύκλο των αντιδράσεων. Δηλαδή, χωρίς καταλύτη (βραδεία):



Με καταλύτη μονοξείδιο του αζώτου, NO:

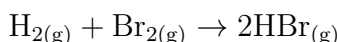


Επίσης στην παραπάνω θεωρία ενδιάμεσων προϊόντων μπορεί να ενταχθεί και η **θεωρία σχηματισμού ελευθέρων ριζών**, σύμφωνα με την οποία προκαλούνται αλυσιδωτές αντιδράσεις ύστερα από τη δημιουργία ελευθέρης ρίζας, η οποία λειτουργεί ως ενδιάμεσο προϊόν.

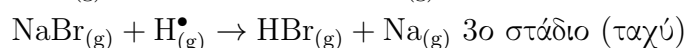
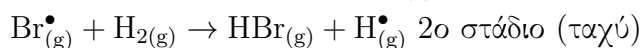
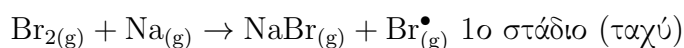
Οι ελεύθερες ρίζες είναι άτομα ή συγκροτήματα ατόμων, τα οποία έχουν ένα τουλάχιστον μονήρες ηλεκτρόνιο και κατά συνέπεια είναι εξαιρετικά δραστικές.

Ορισμένοι καταλύτες αντιδρώντας με ένα από τα αντιδρώντα σχηματίζουν σε ορισμένες περιπτώσεις μία ελεύθερη ρίζα, η οποία προκαλεί αλυσιδωτές αντιδράσεις δημιουργώντας νέες ελεύθερες ρίζες.

Έτσι ο σχηματισμός του HBr καταλύεται από ατμούς Na. Το άτομο του Na αντιδρώντας με το μόριο Br₂ δίνει άτομο Br[•]_(g), το οποίο έχει ένα μονήρες ηλεκτρόνιο και άρα μπορεί να θεωρηθεί ελεύθερη ρίζα. Δηλαδή, χωρίς καταλύτη (βραδεία):



Με καταλύτη ατμούς νατρίου, Na_(g):



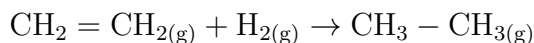
Θεωρία προσρόφησης

Ερμηνεύει με ικανοποιητικό τρόπο τις ετερογενείς καταλύσεις.

Ο καταλύτης βρίσκεται σε στερεή κατάσταση και σε σπογγώδη μορφή ή σε λεπτό διαμερισμό (σκόνη) ώστε η επιφάνειά του να έχει κατά το δυνατό μεγαλύτερο εμβαδόν και όσο το δυνατό περισσότερες επιφανειακές ανωμαλίες, οι οποίες ονομάζονται **ενεργά κέντρα**.

Τα ενεργά κέντρα λόγω της αυξημένης επιφανειακής τους ενέργειας, προσροφούν εκλεκτικά τα μόρια του αερίου και αλληλεπιδρούν με αυτά. Αποτέλεσμα αυτής της αλληλεπίδρασης είναι η χαλάρωση των χημικών δεσμών μέσα στα μόρια του αερίου και η διευκόλυνση της διάσπασής τους.

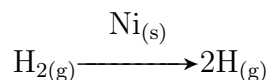
Τυπικό παράδειγμα κατάλυσης με βάση τη θεωρία της προσρόφησης είναι η κατάλυση της υδρογόνωσης του αιθένιου, CH₂ = CH₂, προς αιθάνιο, CH₃ - CH₃, με καταλύτη νικέλιο, Ni_(s), σε λεπτό διαμερισμό. Δηλαδή, χωρίς καταλύτη,



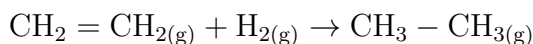
Με καταλύτη νικέλιο, Ni_(s), σε λεπτό διαμερισμό,

- 1ο στάδιο (ταχύ): Διάχυση του H_{2(g)} προς τη στερεή επιφάνεια του στερεού καταλύτη Ni_(s).
- 2ο στάδιο (ταχύ): Προσρόφηση του μορίου του H_{2(g)} από ενεργό κέντρο της επιφάνειας Ni_(s).

- 3ο στάδιο (ταχύ): Διασπαση του δεσμού H – H του μορίου $H_{2(g)}$:



- 4ο στάδιο (ταχύ): Ανόρθωση του διπλού δεσμού C = C και σχηματισμός δύο δεσμών C – H:

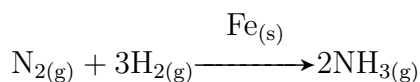


- 5ο στάδιο (ταχύ): Απομάκρυνση του CH_3CH_3 από την επιφάνεια του στερεού Ni.

5.2.5 Σημασία της κατάλυσης

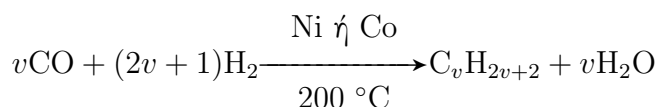
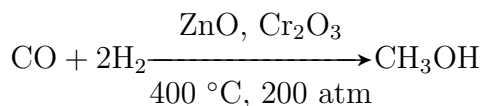
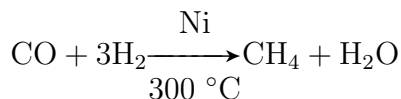
Η σημασία της κατάλυσης είναι πολύ μεγάλη ιδιαίτερα στην αύξηση της ταχύτητας αντιδράσεων σε βιομηχανική κλίμακα καθώς και στα βιολογικά φαινόμενα, όπου το σύνολο σχεδόν των βιολογικών αντιδράσεων, που λαμβάνουν χώρα σε ζώντες οργανισμούς, είναι καταλυτικής φύσεως.

1. Χημική Βιομηχανία. Οι περισσότερες αντιδράσεις στη χημική βιομηχανία πραγματοποιούνται με την παρουσία καταλυτών, διότι ο παράγων χρόνος επιδρά σημαντικά στο κόστος του τελικού προϊόντος. Έτσι, π.χ., η βιομηχανική σύνθεση της αμμωνίας, NH_3 , πραγματοποιείται με την παρουσία καταλύτη σιδήρου, Fe:



Επίσης μεγάλη σημασία παρουσιάζει το γεγονός ότι σε πολλές περιπτώσεις είναι δυνατόν ξεκινώντας από τα ίδια αντιδρώντα αλλά χρησιμοποιώντας διαφορετικούς καταλύτες να ληφθούν διαφορετικά προϊόντα.

Έτσι ξεκινώντας από μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο, με την χρήση διαφορετικών κάθε φορά καταλυτών, είναι δυνατό να παρασκευαστούν μεθάνιο, μεθανόλη ή ανώτεροι υδρογονάνθρακες.



2. Βιοχημεία: Σχεδόν όλες οι διεργασίες, που λαμβάνουν χώρα σε ζώντες οργανισμούς, πραγματοποιούνται με την παρουσία ενζύμων ή βιοκαταλυτών.

Έτσι, π.χ., το σάλιο περιέχει το ένζυμο πτυαλίνη, το οποίο επιταχύνει την υδρόλυση του αμύλου σε απλούστερα σάκχαρα, τα οποία μεταβολίζονται ευκολότερα από τον ανθρώπινο οργανισμό. Τέλος οι βιοκαταλύτες χρησιμοποιούνται πολλές φορές και στην πα-ραγωγή βιολογικά δραστικών ουσιών (π.χ. αντιβιοτικών) σε βιομηχανική κλίμακα.

5.3 Προσρόφηση και ετερογενής κατάλυση

Ως γνωστόν, αναγκαία προϋπόθεση για την εκδήλωση ετερογενούς καταλυτικής δράσης είναι η προσρόφηση μιας, τουλάχιστον, από τις αντιδρώσες ουσίες στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη. Με άλλα λόγια, «η προσρόφηση προηγείται της επιφανειακής αντίδρασης». Στην ετερογενή κατάλυση, η καταλυτική δράση εκδηλώνεται σε ορισμένες, μόνο, θέσεις της καταλυτικής επιφάνειας, τα ενεργά κέντρα ή ενεργές ή δραστικές θέσεις, των οποίων η συγκέντρωση και κυρίως η φύση, πολύ δύσκολα προσδιορίζονται.

Η προσρόφηση διακρίνεται σε φυσική και χημική, ανάλογα με την ισχύ των δεσμών που αναπτύσσονται ανάμεσα στα μόρια των προσροφώμενων μορίων και την επιφάνεια του στερεού προσροφητή/καταλύτη. Πιο συγκεκριμένα, κατά την προσρόφηση τα μόρια της αντιδρώσας ουσίας, που βρίσκονται ήδη κοντά στην επιφάνεια του στερεού προσροφητή/καταλύτη, συγκρούονται με την επιφάνεια και ορισμένα από αυτά συγκρατούνται σε κάποιες επιφανειακές θέσεις είτε με ασθενείς δυνάμεις τύπου *van der Waals*, που αντιστοιχούν σε τυπικές ενέργειες προσρόφησης από $10\text{--}40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (φυσική προσρόφηση), είτε με ισχυρές δυνάμεις, που χαρακτηρίζουν τους χημικούς δεσμούς (ιοντικούς ή ομοιοπολικούς) και αντιστοιχούν σε τυπικές ενέργειες προσρόφησης μεγαλύτερες των $40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (χημική προσρόφηση). Η ενέργεια προσρόφησης, ϵ (adsorption energy), ορίζεται ως «η μέση ενέργεια του δεσμού ανάμεσα σε ένα μόριο του αερίου και την στερεά επιφάνεια, και επομένως είναι ανάλογη του βάθους ενός φράγματος δυναμικού το οποίο δημιουργείται από την εν λόγω αλληλεπίδραση». Η αιτία που προκαλεί το φαινόμενο της προσρόφησης είναι ότι τα επιφανειακά είδη (άτομα, μόρια ή ιόντα) του στερεού προσροφητή/καταλύτη δεν έχουν αντισταθμίσει πλήρως τα φορτία τους, όπως συμβαίνει με εκείνα στο εσωτερικό του στερεού. Τόσο η φυσική όσο και η χημική προσρόφηση οδηγεί σε μερική εξουδετέρωση του επιφανειακού φορτίου του στερεού προσροφητή/καταλύτη και επομένως, στη μείωση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος. Η αυθόρμητη αυτή διεργασία ($\Delta G < 0$) συνδέεται προφανώς με μείωση της εντροπίας ($\Delta S < 0$), επειδή κατά τη φυσική προσρόφηση χάνεται ένας, τουλάχιστον,

βαθμός ελευθερίας μεταφορικής κίνησης. Επομένως, $\Delta G + T\Delta S = \Delta H < 0$, δηλαδή η προσρόφηση (φυσική ή/και χημική) είναι εξώθερμη διεργασία.

Τα φυσικώς προσροφημένα μόρια δεν παραμένουν επ' άπειρον στις θέσεις που αρχικώς προσροφήθηκαν, αλλά εκροφώνται ταχύτατα, αντικαθιστάμενα από άλλα. Έτσι, πολύ σύντομα αποκαθίσταται δυναμική ισορροπία ανάμεσα στα μόρια της ουσίας στην προσροφημένη κατάσταση και στη φάση του ρευστού. Τα μόρια που εκροφήθηκαν μπορούν να προσροφηθούν σε διαφορετική επιφανειακές θέσεις, κ.ο.κ. Επιπλέον, θα μπορούσε κανείς να φαντασθεί ότι τα φυσικώς προσροφημένα μόρια θα μπορούσαν να μετακινούνται σε διάφορες επιφανειακές θέσεις όχι μόνο μέσα από διαδοχικές προσροφήσεις-εκροφήσεις, αλλά και με διδιάστατες επιφανειακές μετακινήσεις (επιφανειακή διάχυση).

Αντίθετα προς τη φυσική προσρόφηση, η χημική προσρόφηση είναι εκλεκτική, με την έννοια ότι, ανάλογα με τη φύση τους, οι δραστηκές ή ενεργές θέσεις προσροφούν ορισμένα, μόνο, είδη μορίων, τις αντιδράσεις των οποίων και καταλύουν. Τέλος, σε αντίθεση με τη φυσική προσρόφηση, κατά την οποία μπορούν να σχηματίζονται περισσότερα από ένα στρώματα προσροφημένων μορίων, συγκρατούμενα μεταξύ τους με δυνάμεις van der Waals, κατά τη χημική προσρόφηση σχηματίζεται μονόστρωμα. Αυτό συμβαίνει επειδή μόνο τα μόρια του πρώτου στρώματος μπορούν να σχηματίζουν χημικούς δεσμούς με την επιφάνεια. Πολλές φορές, ωστόσο, λαμβάνει χώρα αναδόμηση της επιφάνειας του στερεού καταλύτη, οφειλόμενη στην προσρόφηση (adsorption-induced surface reconstruction) και συνεπώς, προκαλούμενη από αυτήν, γεγονός που επιτρέπει στις περιπτώσεις όπου λαμβάνει χώρα, τη δημιουργία και επόμενου στρώματος χημειορροφημένης δομής.

Ο ρόλος της επιφάνειας ενός στερεού καταλύτη στην καταλυτική δράση (δραστητικότητα, εκλεκτικότητα) που αυτός εμφανίζει για μια ή περισσότερες αντιδράσεις, συναρτάται με το γεγονός ότι οι επιφάνειες των στερεών, στην πλειονότητά τους, δεν είναι ομοιόμορφες, δηλαδή ομοιογενείς, αλλά παρουσιάζουν «ετερογένεια», η οποία οφείλεται, γενικά, στην «ύπαρξη ατελειών» διάφορων ειδών. Οι ατέλειες αυτές κατανέμονται «τυχαία» πάνω στην επιφάνεια του στερεού, επηρεάζοντας το δυναμικό της. Η αιτία για την παρατηρούμενη ετερογένεια μιας στερεάς επιφάνειας μπορεί να γίνει εύκολα αντιληπτή, αρκεί να σκεφτεί κανείς ότι η παρουσία της επιφάνειας αποτελεί μια σημαντική διαταραχή στην περιοδικότητα που επικρατεί στο εσωτερικό του στερεού, λόγω φαινομένων χαλάρωσης (relaxation) ή αναδόμησης (reconstruction) ή πολυεδροποίησης (faceting), που συνοδεύουν τη δημιουργία της επιφάνειας. Πολλές φορές, φαινόμενα όπως η προσρόφηση ξένων ατόμων ή μορίων από την αέρια φάση μπορεί να προκαλέσουν αλλαγές στον τύπο της υφιστάμενης διαταραχής (αναδόμησης ή πολυεδροποίησης) μιας επιφάνειας. Περαιτέρω, οι επιφάνειες των στερεών περιέχουν ακόρεστους χημικούς δεσμούς (dangling bonds), λόγω της έλλειψης των πλησιέστερων γειτόνων, οι οποίοι «χάνονται» κατά τη δημιουργία

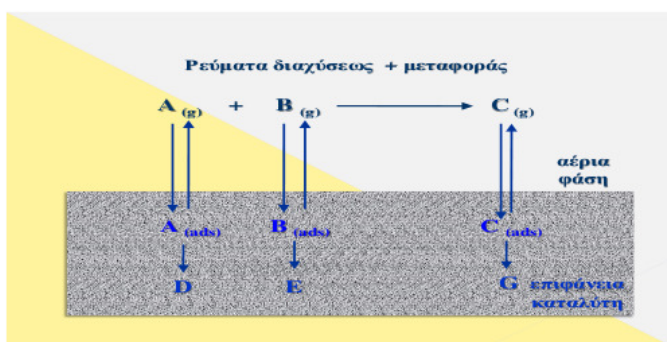
της επιφάνειας. Οι ακόρεστοι αυτοί επιφανειακοί δεσμοί προεξέχουν στο χώρο εκτός του στερεού καταλύτη και είναι διαθέσιμοι για χημικές αντιδράσεις.

Εν κατακλείδι, ανάμεσα στους παράγοντες που επηρεάζουν και καθορίζουν το είδος της προσρόφησης - έτσι όπως αυτό περιγράφεται από την ισχύ ή ένταση των δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ προσροφητή-προσροφούμενης ουσίας (ασθενείς δυνάμεις-φυσική προσρόφηση, ισχυρές δυνάμεις- χημική προσρόφηση) - αλλά και την έκτασή της (ποσοστό κάλυψης των ενεργών ή δραστικών επιφανειακών θέσεων του καταλύτη) είναι, μεταξύ άλλων, η φύση των προσροφούμενων μορίων, τα επιφανειακά χαρακτηριστικά του καταλύτη-προσροφητή (επιφανειακή χημική δομή, ετερογένεια επιφάνειας, κ.α.), καθώς και η θερμοκρασία της διεργασίας. Σύμφωνα, δε, με την αρχή του Sabatier « η εκδήλωση υψηλής καταλυτικής δραστηριότητας συνδέεται με ενδιάμεσες τιμές θερμοτήτων προσρόφησης (ή ενεργειών προσρόφησης), δηλαδή με μέτρια ένταση της προσρόφησης».

5.4 Μεθοδολογία προσέγγισης του μηχανισμού επιφανειακής αντίδρασης

Η μεθοδολογία προσέγγισης του μηχανισμού μιας ετερογενούς καταλυτικής αντίδρασης περιλαμβάνει: (α) την προσομοίωση των δράσεων («διεργασιών ρυθμού»)-φυσικών και χημικών-στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη και (β) την επιλογή της κατάλληλης πειραματικής μεθόδου, για τον προσδιορισμό φυσικοχημικών μεγεθών που σχετίζονται με τα φαινόμενα «ρόφησης-εκρόφησης» και επιφανειακής αντίδρασης.

Ένα μοντέλο που περιγράφει τη δράση δύο αερίων αντιδρώντων πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού καταλύτη είναι αυτό του Σχ. 5.2. Το μοντέλο αυτό βασίζεται στη γενική έννοια ενός ανοιχτού συστήματος, το οποίο αποτελείται από την εκτεθειμένη στα αντιδρώντα επιφάνεια του στερεού καταλύτη, πάνω από την οποία ρεύματα μεταφοράς και διάχυσης προκαλούν τη μετακίνηση των αερίων αντιδρώντων, έστω $A_{(g)}$ και $B_{(g)}$, παράλληλα και κάθετα προς την επιφάνεια, ενώ μια ταυτόχρονη αλληλεπίδραση μεταξύ αυτών, που δίνει ως προϊόν το αέριο $C_{(g)}$, - το οποίο μπορεί να προσροφηθεί πάνω στην επιφάνεια του στερεού και ή να εκροφηθεί πίσω στην αέρια φάση, είτε να υποστεί μια αντίδραση (π.χ., διάσπαση ή ισομερείωση) πάνω στην επιφάνεια του στερεού -, είναι πιθανή. Όταν φτάνουν στην επιφάνεια τα αντιδρώντα, προσροφώνται πάνω σε αυτήν και στη συνέχεια, ακολουθεί είτε μια χημική αντίδραση των προσροφούμενων ειδών $A_{(ads.)}$ και $B_{(ads.)}$ με το στερεό, δίνοντας τα προϊόντα D και E, είτε μια εκρόφηση αυτών πίσω στην αέρια φάση. Επομένως, οι «διεργασίες ρυθμού» που περιγράφουν τα παραπάνω είναι οι εξής: (α) διάχυση των μορίων των αερίων αντιδρώντων προς την επιφάνεια του στερεού, (β) προσρόφηση των



Σχήμα 5.2: Η δράση δύο αερίων αντιδρώντων πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού καταλύτη.

αερίων αντιδρώντων στην επιφάνεια του στερεού, (γ) πιθανή επιφανειακή ετερογενής αντίδραση και (δ) εκρόφιση των αντιδρώντων (που περίσσεψαν) ή/και των προϊόντων στην αέρια φάση.

Οι ρυθμοί των εν λόγω διεργασιών, καθώς και το συνολικό αποτέλεσμα της ετερογενούς καταλυτικής δράσης εξαρτώνται - σύμφωνα με αυτά που αναφέρονται στην προηγούμενη ενότητα - τόσο από τη φύση των αντιδρώντων, όσο και από τις ιδιότητες του στερεού καταλύτη και κυρίως, της επιφάνειάς αυτού - είδος, συγκέντρωση και γεωμετρία (δομή και μορφολογία) των ατόμων, μορίων ή ιόντων που βρίσκονται επάνω στην επιφάνεια - καθώς και από τη θερμοκρασία της διεργασίας.

Με βάση όλα τα παραπάνω, στην πορεία της αναζήτησης του μηχανισμού μιας ετερογενούς καταλυτικής δράσης και κυρίως, στην αναζήτηση πληροφοριών για το «πώς ανταποκρίνεται» η επιφάνεια ενός υποψήφιου στερεού καταλύτη όταν εκτίθεται σε ένα ρεύμα αερίων αντιδρώντων, η συνεισφορά της τεχνικής της Αντίστροφης Αεριοχρωματογραφίας Αναστρεφόμενης Ροής (Reversed-Flow Inverse Gas Chromatography) έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να προσφέρει πάρα πολλά, δεδομένου ότι, μέσα από τις καινοτομίες που την θεμελιώνουν, επιτρέπει την ενδελεχή μελέτη της καταλυτικής δράσης, απαλλάσσοντάς την από τα ρεύματα μεταφοράς και αξιοποιώντας, αποκλειστικά και μόνο, τους μηχανισμούς διάχυσης.

5.5 Χρωματογραφία, αεριοχρωματογραφία - Είδη χρωματογραφικών τεχνικών

Η χρωματογραφία ως φαινόμενο ανακαλύφθηκε στις αρχές του αιώνα, από τον Ρώσο Βοτανολόγο M. Tswett και αρχικά χρησιμοποιήθηκε για την απομόνωση φυτικών χρωστικών. Η εργασία αυτή ξεχάστηκε για περίπου 25 χρόνια. Το 1931, η μέθοδος επαναχρησιμοποιήθηκε από τους Kuhn και Lederer και το 1940 αναπτύχθηκε το μαθηματικό της μοντέλο από τον Wilson. Η πρώτη αναφορά για τη χρησιμοποίηση της μεθόδου σε φυσικοχημικές μετρήσεις έγινε το 1947, όταν ο Glueckauf μελέτησε ισόθερμο προσρόφησης, με τη βοήθεια χρωματογραφίας αερίου-υγρού (GLC). Μέσα σε λίγα χρόνια, η αεριοχρωματογραφία άρχισε να χρησιμοποιείται ευρέως, σε όλα τα αναλυτικά εργαστήρια, δίνοντας απαντήσεις σε πολλά ερωτήματα και λύση σε πολλά προβλήματα, άλυτα μέχρι τότε.

Η χρωματογραφία είναι μια φυσικοχημική μέθοδος ανάλυσης, στην οποία τα προς διαχωρισμό συστατικά ενός μίγματος κατανέμονται μεταξύ ενός συστήματος δύο φάσεων, από τις οποίες η μία αποτελείται από ένα στατικό στρώμα μεγάλου εμβαδού επιφάνειας και η άλλη από ένα ρευστό (υγρό ή αέριο), που διέρχεται διαμέσου ή κατά μήκος του στατικού στρώματος. Για την κινητή φάση μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο υγρά ή αέρια, ενώ για τη στατική φάση μόνο στερεά ή υγρά. Η βασική κατηγοριοποίηση των χρωματογραφικών μεθόδων ανάλυσης, γίνεται με κριτήριο το ρευστό που χρησιμοποιείται ως κινητή φάση. Έτσι, λοιπόν, όταν για την κινητή φάση χρησιμοποιούμε ένα υγρό, μιλάμε για υγρή χρωματογραφία, ενώ όταν η κινητή φάση είναι ένα αέριο, μιλάμε για αέρια χρωματογραφία, ανεξάρτητα από το είδος της στατικής φάσης. Περαιτέρω, τώρα, με συνδυασμό όλων των φάσεων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως κινητή και ως στατική φάση, αναπτύσσονται οι εξής υποκατηγορίες χρωματογραφικών μεθόδων ανάλυσης:

1. Χρωματογραφία αερίου-υγρού (Gas-Liquid Chromatography, GLC).
2. Χρωματογραφία αερίου-στερεού (Gas-Solid Chromatography, GSC).
3. Χρωματογραφία υγρού-υγρού (Liquid-Liquid Chromatography, LLC).
4. Χρωματογραφία υγρού- στερεού (Liquid- Solid Chromatography, LSC).

Όλες οι χρωματογραφικές μέθοδοι είναι μέθοδοι διαχωρισμού, που υπάγονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τη χρωματογραφία προσρόφησης και τη χρωματογραφία κατανομής, ανάλογα με το φυσικοχημικό φαινόμενο στο οποίο στηρίζεται ο διαχωρισμός των ουσιών. Έτσι, όπως η κλασματική απόσταξη στηρίζεται στις διαδοχικές εξαερώσεις και συμπυκνώσεις ενός υγρού μίγματος, έτσι

5.5 Χρωματογραφία, αεριοχρωματογραφία - Είδη χρωματογραφικών τεχνικών

και η χρωματογραφία προσρόφησης βασίζεται στις διαδοχικές προσροφήσεις και εκροφήσεις των συστατικών ενός υγρού ή αερίου μίγματος σε ένα στερεό υπόστρωμα. Κατά ανάλογο τρόπο, η χρωματογραφία κατανομής βασίζεται στις διαδοχικές κατανομές των συστατικών ενός μίγματος μεταξύ δύο υγρών φάσεων ή μεταξύ μιας υγρής και μιας αέριας φάσης. Αν, τώρα, η αποκατάσταση της ισορροπίας κατανομής της ουσίας μεταξύ των δύο φάσεων αποκαθίσταται στιγμιαία ή όχι, η χρωματογραφία διακρίνεται σε ιδανική ή μηιδανική, αντίστοιχα. Περαιτέρω, αν ο νόμος που ελέγχει την εξισορρόπηση της ουσίας μεταξύ των δύο φάσεων είναι γραμμικός, όπως, π.χ., ο νόμος του Henry, ή μη γραμμικός, όπως, π.χ., η ισόθερμος του Langmuir, η χρωματογραφία διακρίνεται σε γραμμική ή μη γραμμική, αντίστοιχα.

Σήμερα η αεριοχρωματογραφία βρίσκει ευρεία εφαρμογή σε βασικούς τομείς της επιστημονικής έρευνας. Σε όλα τα εργαστήρια αναλυτικής χημείας χρησιμοποιείται για την ανάλυση και ταυτοποίηση ουσιών, όπως υδρογονανθράκων, αερίων καυσίμων, καυσίμων αυτοκινήτων, κ.α. Χρησιμοποιείται, επίσης, για το διαχωρισμό και την απομόνωση καθαρών ουσιών, καθώς και για την ταυτοποίηση φυσικών προϊόντων. Τέλος, οι James και Martin έδειξαν ότι η χρωματογραφία αερίου-υγρού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη λήψη πληροφοριών για τη δομή των μορίων. Έκτοτε, η αεριοχρωματογραφία χρησιμοποιείται για φυσικοχημικές μελέτες.

Το μίγμα που πρόκειται να διαχωριστεί, αεριοχρωματογραφικά, στα συστατικά του, μπορεί να είναι στερεό, υγρό ή αέριο, αρκεί όμως να είναι σταθερό στη θερμοκρασία του πειράματος και να έχει επαρκή τάση ατμών (περίπου 0.1 torr). Στην κλασσική αεριοχρωματογραφία, το δείγμα ενίεται στον εισαγωγέα, όπου εξατμίζεται ταχύτατα και εγχέεται στην κεφαλή μιας χρωματογραφικής στήλης (στατική φάση), καθώς παρασύρεται από κινούμενο αδρανές αέριο. Η έκλυση των ουσιών του δείγματος πραγματοποιείται με τη ροή αυτού του αδρανούς αερίου, το οποίο ονομάζεται φέρον αέριο και αποτελεί την κινητή φάση. Σε αντίθεση με την υδροχρωματογραφία, η κινητή φάση δεν αλληλεπιδρά με τα μόρια του αναλύτη. Ο μόνος της ρόλος είναι η διακίνηση του κατά μήκος της στήλης. Είναι, επίσης, γνωστό και συνήθως εφαρμόσιμο, ότι η γραμμική ταχύτητα της αέριας φάσης ή η ογκομετρική ταχύτητα ροής του φέροντος αερίου παραμένουν σταθερές, κατά τη διάρκεια μιας αεριοχρωματογραφικής ανάλυσης. Ωστόσο, είναι δυνατό να επιτευχθεί τόσο προγραμματισμός της θερμοκρασίας, όσο και προγραμματισμός της ροής του φέροντος αερίου, σε κλασικές ειδικές περιπτώσεις. Εκτός, όμως, από τον προγραμματισμό της ροής του φέροντος αερίου, υπάρχουν και τεχνικές διαταραχής της ροής του φέροντος αερίου. Αυτές είναι η χρωματογραφία διακοπτόμενης ροής και η χρωματογραφία αναστρεφόμενης ροής. Οι δύο αυτές τεχνικές είναι απλές στην εφαρμογή τους και συνίστανται, η μεν πρώτη στη διακοπή της ροής του φέροντος αερίου για μικρά χρονικά διαστήματα, ενώ η δεύτερη στην αντιστροφή της ροής του φέροντος αερίου σε

ταχτά χρονικά διαστήματα.

Οι πρωτεργάτες της τεχνικής της χρωματογραφίας διακοπτόμενης ροής ήταν οι Knox και McLaren, που στόχευαν στη δημιουργία διευρυμένων χρωματογραφικών κορυφών για τη μέτρηση συντελεστών διάχυσης αερίων. Η ουσιαστική, όμως, ανάπτυξη της τεχνικής της χρωματογραφίας διακοπτόμενης ροής έγινε το 1967 από τον Phillips και τους συνεργάτες του, όχι, όμως, με σκοπό τη διεύρυνση των γνωστών χρωματογραφικών κορυφών, αλλά τη δημιουργία νέων, στενών και συμμετρικών κορυφών επικαθήμενων σε μια ασύμμετρη καμπύλη έκλυσης, η οποία δημιουργείται λόγω της χημικής αντίδρασης που συμβαίνει στη χρωματογραφική στήλη.

Όσον αφορά στην τεχνική της αεριοχρωματογραφίας αναστρεφόμενης ροής, ανακαλύφθηκε από τον Ν.Α.Κατσάνο και τους συνεργάτες του, το 1980, στο εργαστήριο Φυσικοχημείας του Πανεπιστημίου Πατρών. Είναι μια μέθοδος που επιτρέπει τον προσδιορισμό φυσικοχημικών μεγεθών και συνίσταται στην απλή ή διπλή αντιστροφή της κατεύθυνσης κίνησης του φέροντος αερίου, ανά ταχτά χρονικά διαστήματα. Αυτό επιτυγχάνεται με τη βοήθεια μιας βαλβίδας τεσσάρων ή έξι θέσεων. Μια λεπτομερέστερη, ωστόσο, περιγραφή της τεχνικής αυτής ακολουθεί αμέσως παρακάτω.

5.6 Πειραματικό μέρος

5.6.1 Περιγραφή της Μεθόδου – Πειραματική Διάταξη

Η μέθοδος της Αντίστροφης Αεριοχρωματογραφίας Αναστρεφόμενης Ροής (Reversed-Flow Inverse Gas Chromatography, RF-IGC) είναι, καταρχήν, μια χρωματογραφική μέθοδος ανάλυσης στην οποία η κινητή φάση είναι ένα αέριο, γι αυτό και είναι Αεριοχρωματογραφική μέθοδος ανάλυσης. Περαιτέρω, εντάσσεται στις μεθόδους Αντίστροφης χρωματογραφίας, διότι εστιάζει στη στατική φάση, εν αντιθέσει προς τις κλασσικές χρωματογραφικές μεθόδους ανάλυσης, που το επίκεντρό τους είναι η κινητή φάση. Από την άλλη, ανήκει στις μεθόδους διαταραχής της ροής του φέροντος αερίου, για μικρά χρονικά διαστήματα. Πρόκειται, λοιπόν, για μια τροποποιημένη έκδοση της Αντίστροφης Αέριας Χρωματογραφίας, που θεμελιώνεται με την εισαγωγή δύο καινοτομιών στο σύστημα:

1. μιας 4θυρης ή 6θυρης βαλβίδας στην είσοδο του αεριοχρωματογράφου, η οποία επιτρέπει την αντιστροφή της κατεύθυνσης κίνησης του φέροντος αερίου στο σύστημα και
2. μιας επιπλέον στήλης, κάθετα τοποθετημένης ως προς το κλασικό αέριο χρωματογραφικό ρεύμα, στο μέσον της διαδρομής αυτού, η οποία είναι κλειστή στο ένα άκρο της. Με την εισαγωγή των δύο αυτών καινοτομιών, επιτυγχάνονται τα εξής:

3. μέσα στη νέα στήλη (που ονομάζεται στήλη διάχυσης) και που είναι κάθετα τοποθετημένη ως προς το συμβατικό χρωματογραφικό ρεύμα (το οποίο ρέει μέσα στην, εφεξής ονομαζόμενη, στήλη δειγματοληψίας), δεν ρέει φέρον αέριο· απλά, η στήλη αυτή καταλαμβάνεται από μια στατική ατμόσφαιρα φέροντος αερίου, με επακόλουθο, τυχόν φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό της στήλης διάχυσης να γίνονται αργά, μόνο μέσω μηχανισμών διάχυσης και
4. μέσω της 4θυρης ή 6θυρης βαλβίδας, η κατεύθυνση της ροής του φέροντος αερίου μπορεί να αντιστρέφεται για μικρά χρονικά διαστήματα, από καιρό σε καιρό και στην περίπτωση που το φέρον αέριο μεταφέρει και άλλες ουσίες, τις οποίες μπορεί να ανιχνεύσει ο ανιχνευτής, τότε η αντιστροφή της ροής του φέροντος αερίου δημιουργεί «διαταραχές» στην κλασσική καμπύλη έκλουσης, οι οποίες καταγράφονται ως «extra οξείες και συμμετρικές χρωματογραφικές κορυφές», που επικάθονται στο κλασσικό χρωματογραφικό σήμα (καμπύλη έκλουσης), το οποίο, εφεξής, αποτελεί τη γραμμή βάσεως. Όλα τα παραπάνω εικονίζονται στα Σχ. 5.3 - 5.6.

Αν, λοιπόν, τοποθετηθεί ένας στερεός καταλύτης στο εσωτερικό της στήλης διάχυσης και συγκεκριμένα, στο πάνω άκρο αυτής (το κλειστό ερμητικά, π.χ., με ένα ελαστικό σептуμ), τότε με την ένεση ενός μικρού όγκου μίγματος αερίων αντιδρώντων στο σημείο αυτό, μπορούμε να μελετήσουμε «καρέ-καρέ», την πιθανή καταλυτική δράση του συγκεκριμένου στερεού, αξιοποιώντας τα φαινόμενα διάχυσης που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό της στήλης διάχυσης, απαλλαγμένα από οποιαδήποτε συνεισφορά ρευμάτων μεταφοράς, που θα εμπόδιζε την λεπτομερή καταγραφή τους. Περαιτέρω, η απλή ή διπλή αντιστροφή της ροής του φέροντος αερίου, στρέφοντας την 4θυρη ή 6θυρη βαλβίδα από μια θέση (π.χ., Α) σε άλλη (π.χ., Β), σε τακτά χρονικά διαστήματα, επιτρέπει τη δειγματοληψία και καταγραφή των συγκεντρώσεων που εκβάλλουν από τη στήλη διάχυσης στη στήλη δειγματοληψίας, στο σημείο συνάντησής τους, με τη μορφή των «extra-κορυφών» που αναφέραμε παραπάνω (Σχ. 5.4 - 5.6).

Εάν μετρήσουμε, κατόπιν, το ύψος, h (cm), του ανοδικού τμήματος καθεμιάς από τις λαμβανόμενες κορυφές δειγματοληψίας ενός χρωματογραφήματος με την τεχνική της αναστρεφόμενης ροής και κάνουμε τη γραφική απεικόνιση του $\ln h$ ως προς τον αντίστοιχη χρονική στιγμή δειγματοληψίας t (min), λαμβάνουμε τις λεγόμενες «ζώνες διάχυσης» (Σχ. 5.6). Κάθε ζώνη διάχυσης χαρακτηρίζεται από διαφορετικές κλίσεις πριν ή/και μετά το μέγιστο, κάτω από τις οποίες «κρύβονται» όλα τα φυσικοχημικά μεγέθη που περιγράφουν τη διεργασία που μελετάμε. Για τις πληροφορίες που μας παρέχει η ζώνη διάχυσης, θα μιλήσουμε διεξοδικότερα στην επόμενη ενότητα.

Η πειραματική διάταξη της τεχνικής της Αεριοχρωματογραφίας Αναστροφόμενης Ροής (RF-IGC) είναι πολύ απλή και αποτελείται, γενικά, από τα ακόλουθα μέρη:

1. Έναν απλό αεριοχρωματογράφο, εφοδιασμένο με τον κατάλληλο ανιχνευτή, για την ανίχνευση της υπό μελέτη ουσίας, π.χ., ιονισμού φλόγας (FID), θερμικής αγωγιμότητας (TCD), φλογοφωτομετρικό (FPD), σύλληψης ηλεκτρονίων (ECD), κ.α.
2. Μια στήλη δειγματοληψίας (sampling column), κατασκευασμένη από γυαλί ή ανοξείδωτο χάλυβα, ή οποιοδήποτε άλλο υλικό, με διάμετρο συνήθως 1/4 in και συνολικό μήκος 0.8 - 2.5 m, ανάλογα με την εφαρμογή. Η στήλη αυτή είναι κενή ή γεμάτη με χρωματογραφικό υλικό ή καταλύτη, ή και τα δύο. Η στήλη δειγματοληψίας είναι τοποθετημένη μέσα στον κλίβανο του χρωματογράφου.
3. Μια στήλη διάχυσης (diffusion column), η οποία κατασκευάζεται από τα ίδια υλικά όπως και η στήλη δειγματοληψίας και συνδέεται κάθετα προς αυτήν, συνήθως στο μέσον της. Το άλλο άκρο της στήλης διάχυσης είναι κλειστό και από εκεί εισάγεται το προς μελέτη συστατικό. Η στήλη αυτή μπορεί να είναι κενή ή γεμάτη με προσροφητικό υλικό/καταλύτη, να είναι ευθεία ή κεκαμμένη, μέσα ή έξω από τον κλίβανο του χρωματογράφου και έχει σχετικά μικρό μήκος (30-100 cm). Η στήλη δειγματοληψίας και η στήλη διάχυσης συνιστούν το λεγόμενο κελλίο δειγματοληψίας (sampling cell), που συνδέεται με τη βαλβίδα εισόδου του φέροντος αερίου και τον ανιχνευτή. Η αναστροφή της ροής του φέροντος αερίου επιτυγχάνεται με τη βοήθεια μιας 4θυρης ή 6θυρης βαλβίδας, η οποία συνδέει τα δύο άκρα D_1 και D_2 της στήλης δειγματοληψίας με την είσοδο του φέροντος αερίου και τον ανιχνευτή, όπως φαίνεται στο Σχ. 5.2. Όταν η βαλβίδα είναι στη θέση που δείχνουν οι πλήρεις γραμμές, το φέρον αέριο εισέρχεται στη στήλη δειγματοληψίας από το D_2 και εξέρχεται από το D_1 προς τον ανιχνευτή. Στρέφοντας τη βαλβίδα στην άλλη θέση (διακεκομμένες γραμμές), η διεύθυνση του φέροντος αερίου αναστρέφεται και εισέρχεται στη στήλη δειγματοληψίας από το D_1 και εξέρχεται από το D_2 προς τον ανιχνευτή.

Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ανιχνευτής με φλόγα, π.χ. FID, τοποθετείται, συνήθως, πριν από αυτόν ένας περιοριστής της ροής, για να προστατεύει τη φλόγα, όταν η βαλβίδα στρέφεται από τη μία θέση στην άλλη. Επίσης, περιοριστής χρησιμοποιείται, όταν απαιτείται αύξηση της πίεσης μέσα στο κελλίο δειγματοληψίας.

Ο διαχωρισμός των διαφόρων συστατικών, που μεταφέρονται από το φέρον αέριο, επιτυγχάνεται είτε με πλήρωση της στήλης δειγματοληψίας με κατάλληλο

χρωματογραφικό υλικό ή, όταν η στήλη δειγματοληψίας είναι κενή, με τη χρήση μιας πρόσθετης αναλυτικής στήλης στη θέση του περιοριστή, ο οποίος τώρα δεν χρειάζεται. Η πρόσθετη στήλη μπορεί να τοποθετηθεί στον ίδιο κλίβανο με το κελλίο δειγματοληψίας, ή σε κλίβανο διαφορετικής θερμοκρασίας.

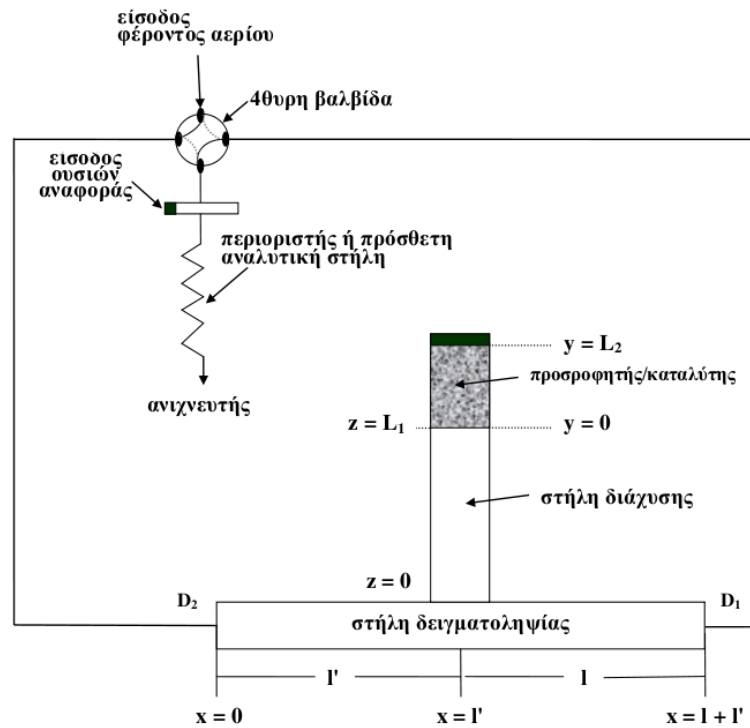
Πρέπει να σημειωθεί ότι η αναστροφή της ροής του φέροντος αερίου (δηλαδή, της κατεύθυνσης κίνησής του) γίνεται μόνο στη στήλη δειγματοληψίας, ενώ στην αναλυτική στήλη το φέρον αέριο ρέει, πάντοτε, κατά μία, μόνο, κατεύθυνση. Η στήλη διάχυσης είναι, βέβαια, γεμάτη με φέρον αέριο, που όμως είναι στατικό.

Συνοπτικά, λοιπόν, η τεχνική της Αεριοχρωματογραφίας Αναστρεφόμενης Ροής:

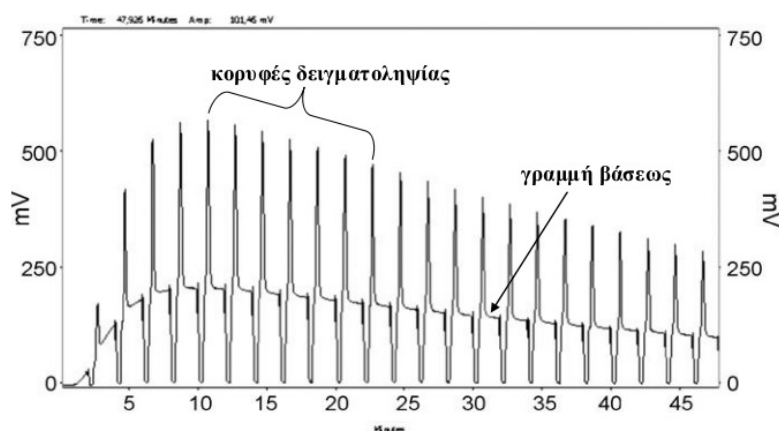
1. Εγκαταλείπει τον κύριο ρόλο του φέροντος αερίου της κλασσικής Αεριοχρωματογραφίας και τον αντικαθιστά με αέρια ρεύματα διάχυσης
2. Χρησιμοποιεί το κλασσικό αέριο χρωματογραφικό ρεύμα ως δειγματολήπτη συγκεν-τρώσεων ουσιών που συμμετέχουν σε φυσικοχημικά φαινόμενα (προσρόφησης ή/και κατάλυσης), που λαμβάνουν χώρα στη στήλη διάχυσης, η οποία και αποτελεί το «χημικό αντιδραστήρα» της συγκεκριμένης τεχνικής.

5.6.2 Πειραματική Διαδικασία

- Ζυγίζεται ο προσροφητής/καταλύτης, τοποθετείται στο πάνω άκρο της στήλης διάχυσης και η στερεά κλίνη σταθεροποιείται με υαλοβάμβακα. Τοποθετείται η στήλη διάχυσης εντός του χρωματογράφου και ο προσροφητής/καταλύτης συνθηκοποιείται σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία (π.χ., στους 220 °C προκειμένου για απλά πειράματα προσρόφησης, ή στους 350 °C προκειμένου για καταλυτικές υδρογονώσεις), για 24 h, με συνεχή ροή φέροντος αερίου (π.χ., N₂, προκειμένου για απλά πειράματα προσρόφησης, ή H₂, προκειμένου για καταλυτικές υδρογονώσεις), στην περιοχή 23-33 cm³s⁻¹, ανάλογα με την περίπτωση.
- Επιλέγεται η θερμοκρασία του πειράματος, καθώς και η ταχύτητα ροής του φέροντος αερίου και γίνεται ένεση 2 cm³ της υπό μελέτη αέριας ή πτητικής υγρής ουσίας (π.χ., υδρογονάνθρακα), σε ατμοσφαιρική πίεση, για να αποκτήσει ο καταλύτης/προσροφητής σταθερή καταλυτική δραστηριότητα.
- Όταν το σήμα στον καταγραφέα μηδενιστεί και με αναστροφή της ροής δεν λαμβάνονται κορυφές, γίνεται νέα ένεση από την ίδια ουσία (π.χ., 0.25 ή 0.5 ή 1.0 cm³) από την ίδια ουσία.



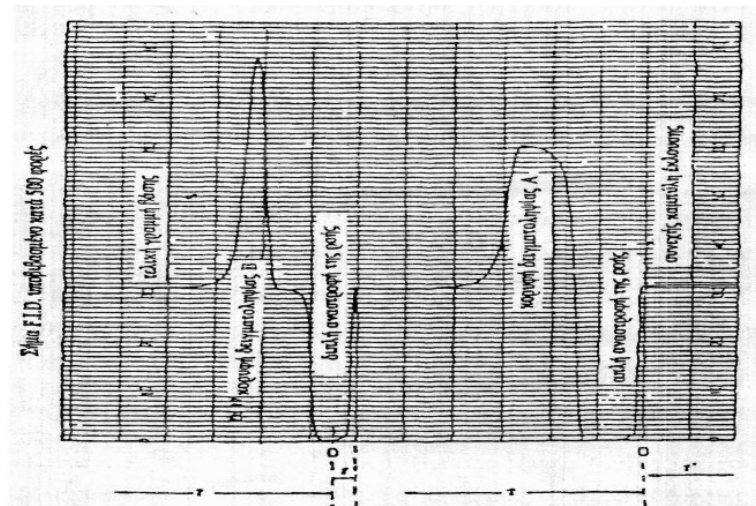
Σχήμα 5.3: Σχηματική αναπαράσταση των στηλών και των συνδέσεων στην τεχνική της αεριοχρωματογραφίας αναστρεφόμενης ροής.



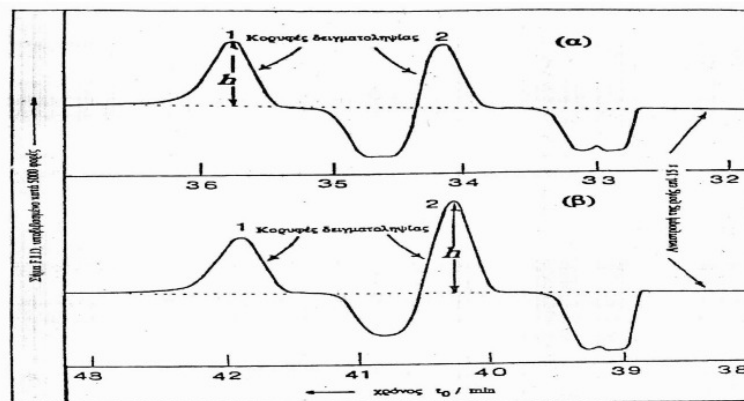
Σχήμα 5.4: Τυπικό χρωματογράφημα ληφθέν με την αεριοχρωματογραφία αναστρεφόμενης ροής.

- Μετά από 3 min, περίπου, (εξαρτάται από το εκάστοτε σύστημα μελέτης) εμφανίζεται η γραμμή βάσεως να βαίνει αυξανόμενη, η οποία, όπως προαναφέραμε, παριστάνει την κλασσική καμπύλη συγκέντρωσης-χρόνου (καμπύλη έκλουσης), την οποία εμείς «ψηλαφίζουμε», με τη συγκεκριμένη τεχνική, στρέφοντας τη βαλβίδα από τη μια θέση στην άλλη και επαναφέροντάς την στην αρχική θέση (δηλαδή, κάνουμε διπλή αντιστροφή της ροής του φέροντος αερίου: $A \rightarrow B \rightarrow A$), ανά ταχτά χρονικά διαστήματα. Η διάρκεια της αναστροφής είναι μικρότερη από το νεκρό χρόνο της στήλης δειγματοληψίας, μήκους $l + l'$). Η (διπλή) αυτή αντιστροφή της ροής του φέροντος αερίου έχει σαν αποτέλεσμα, όπως προείπαμε, την εμφάνιση των κορυφών δειγματοληψίας (βλέπε, για παράδειγμα, Σχ. 5.4 και 5.5). Όπως θα παρατηρήσουμε, προκύπτουν κορυφές δειγματοληψίας αρχικά ανερχόμενες, μέχρις ενός μεγίστου και κατόπιν ελαττούμενες, τόσο για το αντιδρών, όσο και για το προϊόν (στην περίπτωση όπου έχουμε αντίδραση).
- Το όλο πείραμα επαναλαμβάνεται με κενή τη στήλη διάχυσης (χωρίς συνθηκοποίηση), για τον πειραματικό προσδιορισμό του συντελεστή διάχυσης της υπό μελέτη ουσίας.

Υπενθύμιση: Στην περίπτωση καταλυτικής αντίδρασης, για το διαχωρισμό αντιδρώντος-προϊόντος/ων, έχει προηγηθεί η τοποθέτηση της κατάλληλης αναλυτικής στήλης μεταξύ στήλης δειγματοληψίας και ανιχνευτή.



Σχήμα 5.5: Κορυφές δειγματοληψίας κατόπιν απλής και διπλής αναστροφής.



Σχήμα 5.6: Κορυφές δειγματοληψίας 1-βουτενίου (1) και βουτανίου (2), που ελήφθησαν με την τεχνική της αεριοχρωματογραφίας αναστρεφόμενης ροής, κατά την υδρογόνωση του 1-βουτενίου με καταλύτη Pd/Al₂O₃, στους 299.3 K και με ταχύτητα ροής υδρογόνου 0.33 cm³s⁻¹.

5.6.3 Συνοπτικό Μαθηματικό Μοντέλο – Υπολογισμοί

Οι κορυφές δειγματοληψίας, που λαμβάνονται πειραματικά (Σχ. 5.3 - 5.5) με την τεχνική της Αεριοχρωματογραφίας Αναστρεφόμενης Ροής (RF-IGC), προβλέπονται και θεωρητικά, σύμφωνα με την ακόλουθη χρωματογραφική εξίσωση δειγματοληψίας:

$$H^{1/M} = g \cdot c(l', t) = \sum_1^3 A_i \exp(B_i t) \quad (5.1)$$

Η Εξ. (5.1) περιγράφει τη χρωματογραφική καμπύλη συγκέντρωσης-χρόνου, έτσι όπως αυτή «συναρμολογείται» από τις πειραματικά λαμβανόμενες κορυφές δειγματοληψίας, οι οποίες καταγράφονται κατόπιν της διπλής αντιστροφής του φέροντος αερίου, σε τακτά χρονικά διαστήματα και εξάγεται και θεωρητικά, κατόπιν περιγραφής των φυσικοχημικών φαινομένων, που λαμβάνουν χώρα στη στήλη διάχυσης, με τη χρήση τριών ισοζυγίων μάζας και μίας μη-γραμμικής εξίσωσης τοπικής ισοθέρμου και επίλυσης του προκύπτοντος συστήματος (τεσσάρων) διαφορικών εξισώσεων με την εφαρμογή των κατάλληλων οριακών συνθηκών και αρχικής συνθήκης, και τη χρήση πολύπλοκων μαθηματικών μετασχηματισμών Λαπλασε. Η παραπάνω εξίσωση δειγματοληψίας προσδιορίζει τη συγκέντρωση του υπό μελέτη αερίου στο σημείο συνάντησης των δύο στηλών (διάχυσης και δειγματοληψίας), $x = l'$ ή $z = 0$, σε διάφορες χρονικές στιγμές, δηλαδή στο σημείο όπου αυτό εκχύνεται από τη στήλη διάχυσης στη στήλη δειγματοληψίας και παραλαμβάνεται από το κινούμενο φέρον αέριο για να οδηγηθεί στον ανιχνευτή. Με άλλα λόγια, η σχέση $H^{1/M} = g \cdot c(lt)$ περιγράφει το «πειραματικό γεγονός», ενώ η σχέση $H^{1/M} = \sum_1^3 A_i \exp(B_i t)$ αποδίδει τη θεωρητική πρόβλεψη, που είναι το αποτέλεσμα της εφαρμογής του χρησιμοποιούμενου μαθηματικού μοντέλου. Οι θεωρητικά προβλεπόμενες κορυφές δειγματοληψίας συμπίπτουν με τις πειραματικά λαμβανόμενες, με μοναδική διαφορά ότι οι πρώτες τετράγωνες, ενώ οι δεύτερες είναι οξείες και στενές κορυφές, λόγω απόκλισης από την ιδανικότητα. Στην πραγματικότητα, οι πειραματικές κορυφές μπορεί να προκύπτουν όσο στενές επιθυμούμε, καθόσον το εύρος του ανοδικού τμήματος αυτών στο ήμισυ του ύψους τους είναι ίσο, αριθμητικά, με τη διάρκεια της (διπλής) αντιστροφής της ροής του φέροντος αερίου. Για όλους τους παραπάνω λόγους, η Εξ. (5.1) αποτελεί τον «πυρήνα» του χρησιμοποιούμενου μαθηματικού μοντέλου. Στον Πίνακα που ακολουθεί, αναγράφονται οι δομικές εξισώσεις του χρησιμοποιούμενου μαθηματικού μοντέλου, μαζί με όλες τις απαραίτητες πληροφορίες:

Τα σύμβολα στον παραπάνω πίνακα αφορούν:

- τη συγκέντρωση, c_z ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), του αερίου (αντιδρώντος) στην περιοχή z (κενό τμήμα) της στήλης διάχυσης.

Πίνακας 1. ΟΙ 4 ΘΕΜΕΛΙΩΔΕΙΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΠΑΡΑΠΑΝΩ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

περιοχή στήλης διάχυσης	ΕΞΙΣΩΣΗ	αρχικές συνθήκες	οριακές συνθήκες
y (στερεά κλίνη)	$\frac{\partial c_y}{\partial t} = D_y \frac{\partial^2 c_y}{\partial y^2} - k_1 \frac{a_s}{a_y} (c_s^* - c_s) - k_{app} c_y$ $\frac{\partial c_s}{\partial t} - k_1 (c_s^* - c_s) = k_2 c_s$	$c_y(0, y) = \frac{m_s}{a_y} \delta(y - L_2)$ $c_s(0, y) = 0$	
z (κενή στήλη)	$\frac{\partial c_z}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 c_z}{\partial z^2} - k_{app} c_z$		$c_z(t, z - \theta) = c_z(t', t)$ $c_z(t, z - L_2) = c_z(t, y - \theta)$ $a_y D_y \left(\frac{\partial c_y}{\partial z} \right)_{z=0} = a_z D_z \left(\frac{\partial c_z}{\partial y} \right)_{y=0}$
εξίσωση ορισμού ισοθέρμου (μη-γραμ.)	$c_s^* = \frac{m_s}{a_s} \delta(y - L_2) + \frac{a_y}{a_s} \frac{k_1}{k_{-1}} \int c_y(\tau) d\tau$	Είναι, ως γνωστόν: $\delta\left(y - \frac{L_2}{2}\right) = \frac{2}{\pi} \frac{y}{y^2 + L_2^2}$	

- την μη-προσροφημένη συγκέντρωση ισορροπίας, c_y ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), του αερίου (αντιδρώντος) στην περιοχή y (στερεά κλίνη) της στήλης διάχυσης.
- τη συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου (αντιδρώντος), c_s (mol προσροφημένου αερίου ανά cm^2 επιφάνειας προσροφητή/καταλύτη).
- τη συγκέντρωση ισορροπίας του προσροφημένου αερίου (αντιδρώντος), c_s^* (mol προσροφημένου αερίου ανά cm^2 επιφάνειας προσροφητή/καταλύτη).
- την τοπική μονοστρωματική χωρητικότητα (μέγιστη προσροφημένη συγκέντρωση αερίου (αντιδρώντος), c_{smax}^* (mol προσροφημένου αερίου ανά cm^2 επιφάνειας προσροφητή/καταλύτη).
- την αρχικά ($t = 0$) εισαγόμενη ποσότητα αερίου (αντιδρώντος), m_s (mol), στο πάνω άκρο ($y = L_2$) της στήλης διάχυσης.
- το ποσό του στερεού προσροφητή/καταλύτη ανά μονάδα μήκους στερεάς κλίνης, a_s ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-1}$).
- το εμβαδόν διατομής του κενού χώρου, a_y (cm^2), στην περιοχή y της στήλης διάχυσης (δηλ., απουσία στερεού).
- το συντελεστή διάχυσης, D_z ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), του αερίου (αντιδρώντος) στην (κενή) περιοχή z της στήλης διάχυσης, σε θερμοκρασία $T_z = \text{θερμοκρασία κλιβάνου}$
- το συντελεστή διάχυσης, D_y ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), του αερίου (αντιδρώντος) στην περιοχή y της στερεάς κλίνης στη στήλη διάχυσης, σε θερμοκρασία $T_y = \text{θερμοκρασία εισαγωγέα} (> T_z)$

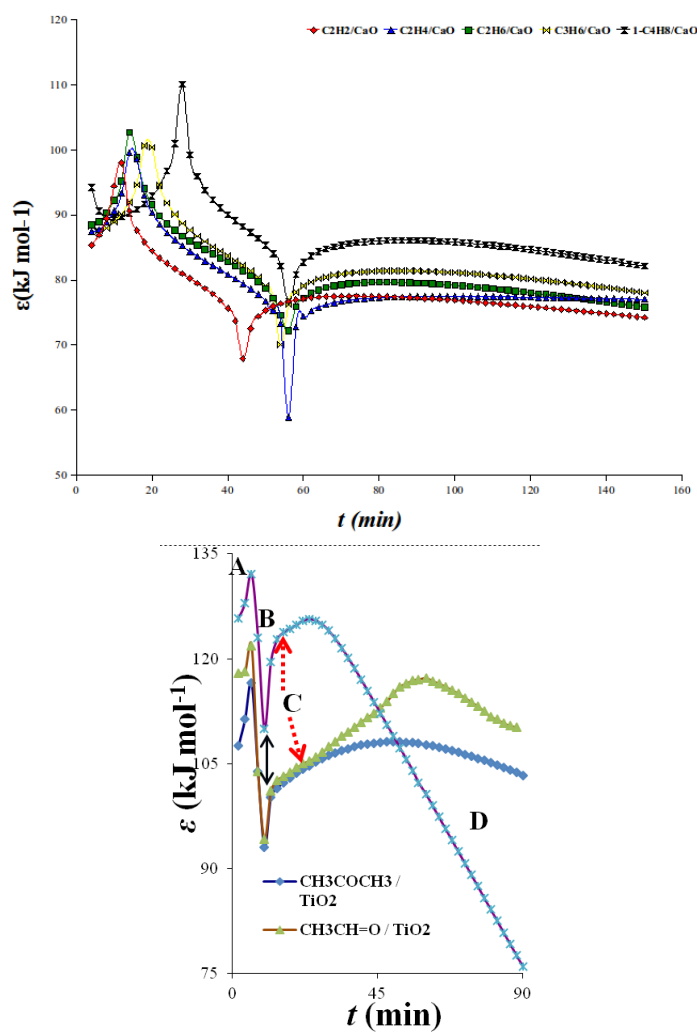
- τη συνάρτηση Dirac, $\delta(y - L_2)$.
- τη σταθερά του ρυθμού προσρόφησης, k_1 (s^{-1}), του αερίου (αντιδρώντος) στην επιφάνεια του στερεού προσροφητή/καταλύτη.
- τη σταθερά του ρυθμού εκρόφησης, k_{-1} (s^{-1}), του αερίου (αντιδρώντος) από την επιφάνεια του στερεού προσροφητή/καταλύτη.
- τη σταθερά του ρυθμού επιφανειακής αντίδρασης πρώτης τάξεως, k_2 (s^{-1}), του αερίου (αντιδρώντος) στην επιφάνεια του στερεού προσροφητή/καταλύτη.
- τη σταθερά της φαινόμενης σταθεράς ρυθμού ομογενούς αντίδρασης πρώτης τάξεως, k_{app} (s^{-1}), του αερίου (αντιδρώντος) στην στην (κενή) περιοχή z της στήλης διάχυσης.

5.6.4 Προσδιορισμός φυσικοχημικών παραμέτρων επιφανειακών αντιδράσεων

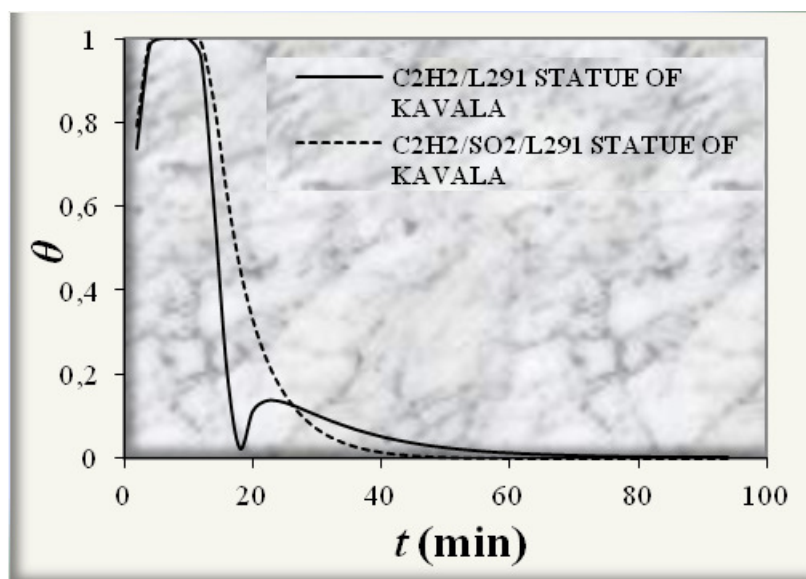
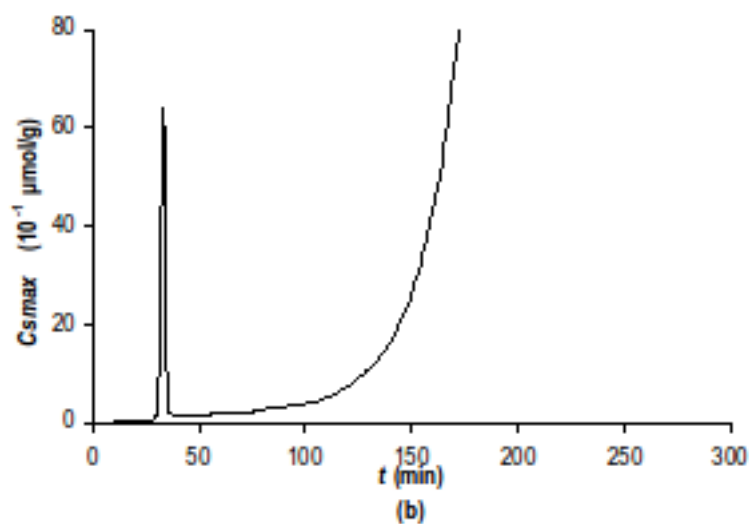
Η επίλυση του συστήματος των τεσσάρων διαφορικών εξισώσεων του παραπάνω μαθηματικού μοντέλου οδηγεί, τελικά, στον προσδιορισμό και τη χρονική ανάλυση των παρακάτω σημαντικών φυσικοχημικών παραμέτρων (Πίνακας 2), που περιγράφουν τη διεργασία της προσρόφησης του υπόμ ελέτη αερίου, έτσι όπως αυτή εξελίσσεται χρονικά στην επιφάνεια του στερεού προσροφητή/καταλύτη.

Πίνακας 2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΖΟΝΤΑΙ ΤΑ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΜΕΓΕΘΗ:	
I) ΜΕΓΕΘΗ <u>ΑΝΕΞΑΡΤΗΤΑ</u> ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ	
■	σταθερά ρυθμού επιφανειακής αντίδρασης [k_2 (s^{-1})]
■	σταθερά ρυθμού προσρόφησης [k_1 (s^{-1})]
■	σταθερά ρυθμού εκρόφησης [k_{-1} (s^{-1})]
II) ΜΕΓΕΘΗ <u>ΕΞΑΡΤΩΜΕΝΑ</u> ΑΠΟ ΤΟ ΧΡΟΝΟ	
□	τοπική ισόθερμος προσροφήσεως [θ]
□	τοπική ενέργεια προσροφήσεως [ε (kJ/mol)]
□	συνάρτηση κατανομής της ενέργειας προσροφήσεως [$\varphi(\varepsilon, t)$ (mol/kJ min)]
□	τοπική <u>μη</u> προσροφημένη συγκέντρωση ισορροπίας του αερίου [c_y (mol/cm^3)]
□	τοπική μονοστρωματική χωρητικότητα [c_{max} (mol/cm^2)]
□	τοπική εντροπία προσροφήσεως [ΔS (J/mol K)]

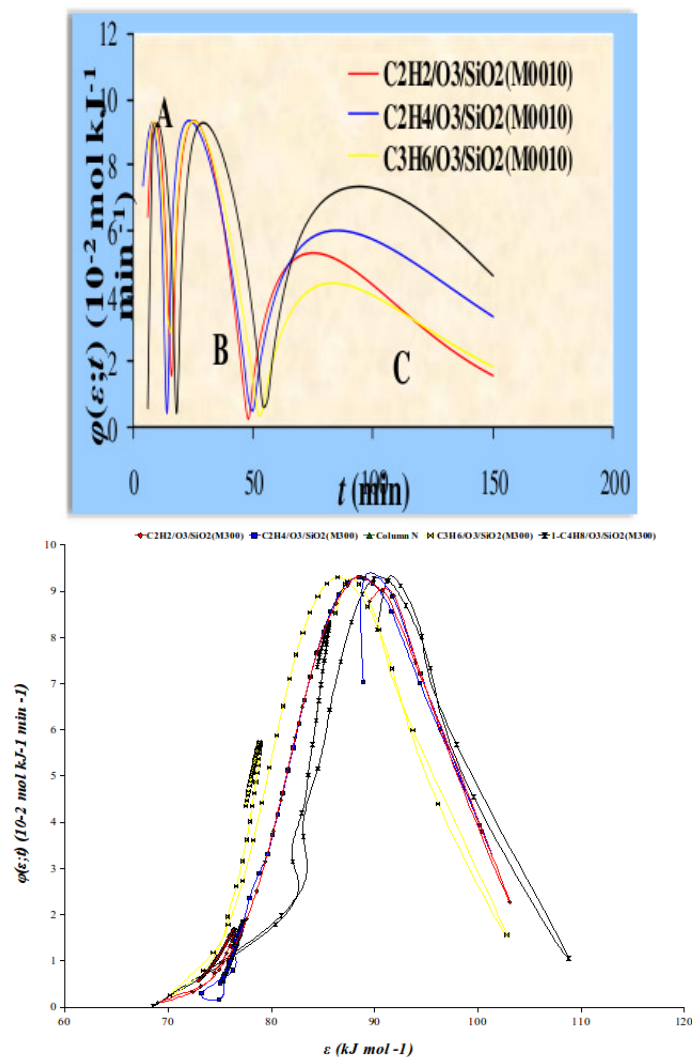
Προκειμένου να αντιληφθούμε τη χρησιμότητα των παραπάνω μεγεθών, αρκεί να παρατηρήσουμε, προσεκτικά, τα παρακάτω γραφήματα, που έχουν ληφθεί για διάφορα πειραματικά συστήματα:



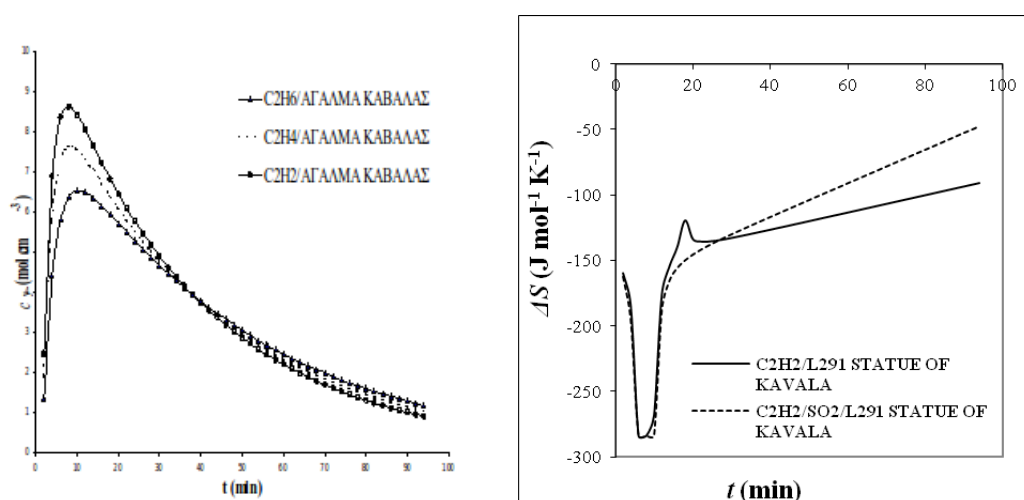
Σχήμα 5.7: Χρονική ανάλυση τοπικών ενεργειών προσρόφησης, για διάφορα συστήματα αερίου/στερεού. Οι παρόμοιας μορφής καμπύλες εμφανίζουν τα μέγιστα και τα ελάχιστα σε διαφορετικές χρονικές στιγμές. Οι χρόνοι εμφάνισης των ελαχίστων συνδέονται με την ανάπτυξη του πρώτου μονοστρώματος. Περαιτέρω, οι περιοχές A, B, C αφορούν σε διαφορετικά είδη ενεργών κέντρων.



Σχήμα 5.8: Χρονική ανάλυση: Επάνω: της μέγιστης μονοστρωματικής χωρητικότητας, για την προσρόφηση ακετυλενίου σε Πεντελικό μάρμαρο. Κάτω: της τοπικής ισοθέρμου προσρόφησης για την προσρόφηση ακετυλενίου σε δείγμα αρχαίου αγάλματος από το Μουσείο της Καβάλας, απουσία (συμπαγής γραμμή), αλλά και παρουσία διοξειδίου του θείου (διακεκομμένη γραμμή).



Σχήμα 5.9: Επάνω: Χρονική ανάλυση της συνάρτησης κατανομής της πυκνότητας πιθανότητας της ενέργειας προσρόφησης. Το πλήθος των κορυφών που προκύπτουν στο γράφημα αυτό μας δίνει το πλήθος των διαφορετικών ειδών ενεργών κέντρων της επιφάνειας του στερεού προσροφητή/καταλύτη, που δραστηριοποιήθηκαν για την προσρόφηση. Κάτω: Γραφική απεικόνιση της συνάρτησης κατανομής της πυκνότητας πιθανότητας της ενέργειας προσρόφησης ως προς την ενέργεια προσρόφησης (παρατηρούμε ότι προκύπτει περίπου Gaussian καμπύλη - ένα καθαρά πειραματικό εύρημα). Τα γραφήματα του σχήματος 9 αφορούν στα συστήματα προσρόφησης ακετυλενίου, αιθυλενίου και προπενίου σε οξειδίο του πυριτίου, παρουσία όζοντος.



Σχήμα 5.10: Αριστερά: Χρονική ανάλυση της εντροπίας προσρόφησης (Παρατηρούμε ότι κατά τη διάρκεια της προσρόφησης η εντροπία ελαττώνεται και μάλιστα εκεί όπου μεγιστοποιείται η προσρόφηση, ελαχιστοποιείται η εντροπία. Κατά τη διάρκεια της εκρόφησης, η εντροπία αυξάνεται). Δεξιά: Χρονική ανάλυση της μη προσροφημένης συγκέντρωσης ισορροπίας του αερίου (αντιδρώντος). (Παρατηρούμε ότι η μορφή της καμπύλης αυτής είναι παρόμοια με τις μορφή της ζώνης διάχυσης.)

		$k_1 (\text{s}^{-1})$	$k_{-1} (\text{s}^{-1})$	$k_2 (\text{s}^{-1})$
TiO₂	C₂H₆	5,93x10⁻⁵	9,72x10⁻³	1,51x10⁻²
	C₂H₄	1,55x10⁻²	2,16x10⁻³	4,79x10⁻⁴
PbO	C₂H₆	1,81x10⁻²	2,25x10⁻³	3,90x10⁻⁴
	C₂H₄	7,93x10⁻³	2,11x10⁻²	3,37x10⁻⁴
Fe₂O₃	C₂H₆	2,77x10⁻⁶	3,51x10⁻²	3,78x10⁻²
	C₂H₄	7,16x10⁻³	2,01x10⁻²	3,68x10⁻⁴
ZnO	C₂H₆	4,17x10⁻²	1,10x10⁻⁴	1,19x10⁻³
	C₂H₄	1,77x10⁻³	3,06x10⁻³	1,50x10⁻³
Cr₂O₃	C₂H₆	1,46x10⁻³	1,82x10⁻³	4,25x10⁻³
	C₂H₄	2,00x10⁻³	1,98x10⁻³	3,58x10⁻³

Σχήμα 5.11: Προσδιορισμός φυσικοχημικών μεγεθών ανεξαρτήτων του χρόνου

Βιβλιογραφία

1. Masel, R.I. (2001). Chemical Kinetics and Catalysis, Wiley, ISBN: 978-0-471-24197-3, New York.
2. Rudzinski, W. & Everett, D.H. (1992). Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces, Academic Press: New York, London.
3. Thede, R. & Roubani-Kalantzopoulou, F. (1998). Review: Diffusion, Adsorption and Catalytic Studies by Gas Chromatography. Journal of Chromatography A, Vol. 795, pp. 133-184.
4. Metaxa, E.; Agelakopoulou, T.; Bassiotis, I.; Karagianni, Ch. & Kalantzopoulou-Roubani, F. (2009b). Gas Chromatographic Study of Degradation Phenomena Concerning Building and Cultural Heritage Materials. Journal of Hazardous Materials, Vol. 164, pp. 592-599.
5. Pescok, Shields, Cairns, McWilliam (2000). Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση (2η έκδοση), Απόδοση στα Ελληνικά: Σ. Βολιώτης, Εκδόσεις: Γ.Α.Πνευματικός.
6. Tswett, M. (1906). Ber. Dtsch. Botan. Ges., 24, 316–323.
7. Kuhn, R.; Winterstein, A. & Lederer, E. (1931). Hoppe Seylers Z. Physiol. Chem., Vol. 197, 141.
8. Wilson, W.N. (1940). Journal of the American Chemical Society, Vol. 62, 1583.
9. Glueckauf, E. (1947). Journal of Chemical Society, 1302.
10. James, A.T. & Martin, A.J.P. (1952). Journal of Biochemistry, Vol. 50, 679.
11. Knox, J. H. & McLaren, L. (1964). Analytical Chemistry, Vol. 36, 222.
12. Phillips, C.S.G.; Hart-Davis, A.J.; Saul, R.G.L. & Wormald, J. (1967). Journal of Gas Chromatography, Vol. 5, 424.
13. Katsanos, N.A. (1982). Reversed-Flow Gas Chromatography for Studying Heterogeneous Catalysis, Journal of the Chemical Society Faraday Transactions, Vol. 178, pp. 1051.
14. Katsanos, N.A. & Karaiskakis, G. (2004). Time-Resolved Inverse Gas Chromatography and its Practical Applications (1st ed.), HNB Publishing, ISBN: 0-9728061-0-5, New York.

15. Sotiropoulou, V.; Vassilev, G.P.; Katsanos, N.A.; Metaxa, H. & Roubani-Kalantzopoulou, F. (1995). Simple Determination of Experimental Isotherms Using Diffusion Denuder Tubes. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, Vol. 91, pp. 485-492.
16. Metaxa, E.; Kolliopoulos, A.; Agelakopoulou, T. & Kalantzopoulou-Roubani, F. (2009a). The Role of Surface Heterogeneity and Lateral Interactions in the Adsorption of Volatile Organic Compounds on Rutile Surface. *Applied Surface Science*, Vol. 255, pp. 6468-6478.
17. Roubani-Kalantzopoulou, F. (2004). Review: Determination of Isotherms by Gas-Solid Chromatography Applications. *Journal of Chromatography A*, Vol. 1037, No. 1-2, pp. 191-221.
18. Roubani-Kalantzopoulou, F. (2009). Review: Time-Resolved Chromatographic Analysis and Mechanisms in Adsorption and Catalysis. *Journal of Chromatography A*, Vol. 1216, No. 10, pp. 1567-1606.
19. Alberty R.A., Silbey R.J., *Physical Chemistry*, J. Wiley and Sons Inc., 3rd ed., New York, NY, USA, 2001, ISBN 0-471-38311-2.
20. Berry R.S., Rice S.A., Ross J., *Physical Chemistry*, 2nd ed. Oxford University Press, New York, NY, USA, 2000, ISBN 0-19-51058-3.
21. Noggle J.H., *Physical Chemistry*, 3rd ed., Harper Collins, New York, NY, USA, 1996, ISBN 0-673-52341-1.
22. Kuhn H., Försterling H.D., *Principles of Physical Chemistry*, J. Wiley and Sons Ltd., New York, NY, USA, 2002.
23. Martin A., *Physical Pharmacy*, 4th ed., Lippincott Williams and Wilkins, New York, NY, USA, 1993, ISBN 0-8121-1438-8.
24. Raff L. M., *Principles Of Physical Chemistry*, Prentice Hall, New York, NY, USA, 2001, ISBN 0-13-027805-X.
25. Tinoco I. et al, *Physical Chemistry*, Prentice Hall, New York, NY, USA, 2002, ISBN 0-13-095943-X.
26. Levine I.N., *Physical Chemistry*, 5th Ed., MacGraw-Hill, NY, USA, 2003, ISDN 0-070123213-3.
27. Engel T. Reid P., *Physical Chemistry*, Pearso (Benjamin/Cummings), NY, USA, 2006, ISDN 0-8053-3842-X.

28. Sime R.J., Physical Chemistry Calculations, Pearson (Benjamin/ Cummings), NY, USA, 2006, ISBN 0-8053-3842-X.
29. Κατσάνος Ν.Α., Φυσικοχημεία (Βασική Θεώρηση), Εκδόσεις Παπαζήση, 3η Έκδοση, Αθήνα 1993, ISBN 960 – 02 – 0448 – 9.
30. Καλαντζοπούλου-Ρουμπάνη Φ., Χημική Κινητική, Αθήνα, ΕΜΠ 1992.
31. Πολυμένης Σ. , Φυσικοχημεία ΙΙΙ, Χημική Κινητική, Αθήνα, ΕΜΠ 2013.
32. Ρακιντζής, Ν. Θ., Φυσικοχημεία, Παπασωτηρίου, Αθήνα (1994).
33. Σκουλικίδης, Θ.Ν., Φυσικοχημεία Τόμος ΙΙ,2, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα (1986).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Κινητική μελέτη της ενζυμικής υδρόλυσης της ουρίας

Άσκηση ΦΕ1

Α. Καραντώνης (Επικ. Καθηγητής), Κ. Δελέγκου (ΕΔΙΠ), Κ. Λαμπρόπουλος (ΕΔΙΠ), Δ. Ζουράρης (Υ.Δ.)

6.1 Σκοπός

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

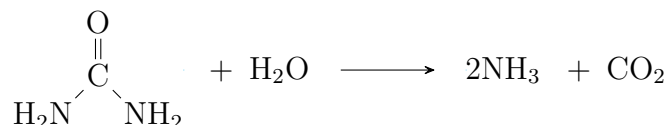
6.2 Θεωρητικό μέρος

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

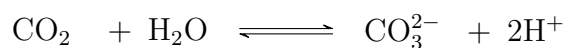
Συχνά ως καταλύτης ονομάζεται μία ουσία που αυξάνει το ρυθμό (ταχύτητα) μίας αντίδρασης συμμετέχοντας στο μηχανισμό της (δηλ. στα διάφορα ενδιάμεσα στάδια) χωρίς το ίδιο με μεταβάλλεται η χημική του σύσταση και η μάζα του μετά το τέλος της αντίδρασης. Μία τέτοιου είδους ομογενής καταλυτική δράση είναι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

6.2.1 Υδρόλυση της ουρίας

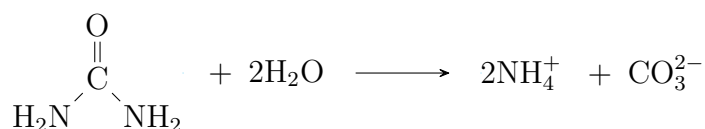
Η αντίδραση της υδρόλυσης της ουρίας, έχει ως προϊόντα την αμμωνία και διοξείδιο του άνθρακα,



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



Συνεπώς, η συνολική αντίδραση υδρόλυσης της ουρίας είναι,



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

6.2.2 Μηχανισμός της καταλυτικής υδρόλυσης της ουρίας

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



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

$$c_E^0 = c_E(t) + c_{\text{ES}}(t) \quad (6.2)$$

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

$$r_1 = k_1 c_E c_S - k_{-1} c_{ES} \quad (6.3)$$

$$r_2 = k_2 c_{ES} \quad (6.4)$$

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

$$k_1 c_E c_S - (k_{-1} + k_2) c_{ES} = 0 \quad (6.5)$$

ή, χρησιμοποιώντας την Εξ. (6.2),

$$c_{ES} = \frac{k_1 c_E^0 c_S}{k_{-1} + k_2 + k_1 c_S} \quad (6.6)$$

Αντικαθιστώντας στην Εξ. (6.4), και υπό συνθήκες στατικής κατάστασης, $r = r_2$, προκύπτει ότι ο ρυθμός της ενζυμικής αντίδρασης είναι,

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

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

$$r = \frac{k_2 c_E^0 c_S}{K_M + c_S} \quad (6.7)$$

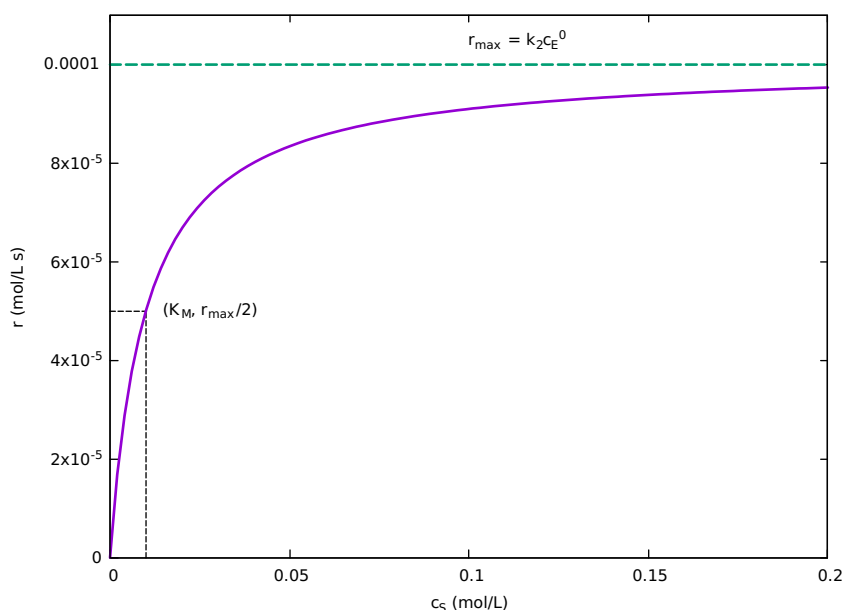
όπου,

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad (6.8)$$

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

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

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



Σχήμα 6.1: Εξάρτηση του ρυθμού από τη συγκέντρωση του υποστρώματος για τον μηχανισμό Michaelis-Menten. Τιμές παραμέτρων: $k_2 = 10^4 \text{ s}^{-1}$, $K_M = 10^{-2} \text{ mol/L}$, $c_E^0 = 10^{-8} \text{ mol/L}$.

6.2.3 Οριακές περιπτώσεις του ρυθμού της ενζυμικής αντίδρασης

Στην Εξ. (6.7), διαπιστώνουμε δύο οριακές περιπτώσεις. Όταν η συγκέντρωση της ουρίας είναι μικρή, $c_S \ll K_M$, τότε,

$$r = \frac{k_2 c_E^0}{K_M} c_S \quad (6.9)$$

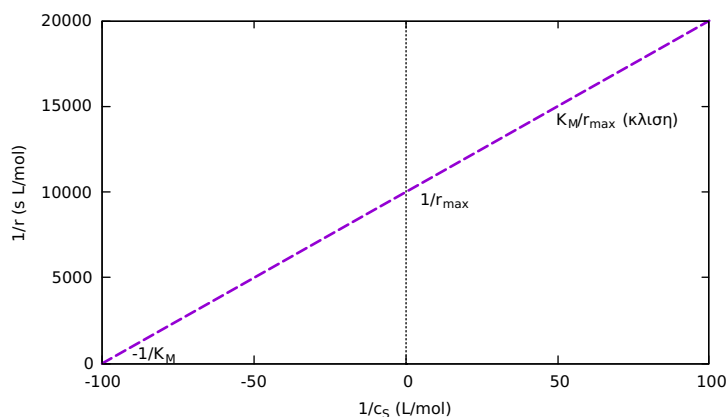
και η κινητική είναι πρώτης τάξης ως προς την ουρία. Όταν $c_S \gg K_M$ τότε η Εξ. (6.7) γράφεται,

$$r = k_2 c_E^0 \quad (6.10)$$

και η κινητική είναι μηδενικής τάξης ως προς την ουρία.

Η εξάρτηση του ρυθμού από τη συγκέντρωση του υποστρώματος παρουσιάζεται στο Σχ. 6.1 για $k_2 = 10^4 \text{ s}^{-1}$, $K_M = 10^{-2} \text{ mol/L}$, $c_E^0 = 10^{-8} \text{ mol/L}$. Παρατηρούμε ότι, για μικρές τιμές της c_S η κινητική είναι πρώτης τάξης ενώ για μεγάλες τιμές είναι μηδενικής τάξης. Ο μέγιστος ρυθμός είναι,

$$r_{\max} = k_2 c_E^0 \quad (6.11)$$



Σχήμα 6.2: Διάγραμμα Lineweaver-Burk. Τιμές παραμέτρων: $r_{\max} = 10^{-4} \text{ mol/L s}$ και $K_M = 10^{-2} \text{ mol/L}$.

συνεπώς, ο ρυθμός της ενζυμικής δράσης μπορεί να γραφεί,

$$r = \frac{r_{\max} c_S}{K_M + c_S} \quad (6.12)$$

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

6.2.4 Προσδιορισμός των κινητικών σταθερών

Ο προσδιορισμός των σταθερών της ενζυμικής δράσης μπορεί να γίνει βάσει του διαγράμματος Lineweaver-Burk. Σύμφωνα με τη μεθοδολογία αυτή, η Εξ. (6.12) γράφεται,

$$\frac{1}{r} = \frac{K_M}{r_{\max} c_S} + \frac{1}{r_{\max}} \quad (6.13)$$

Αν γίνει γραφική παράσταση του αντίστροφου του ρυθμού ως προς το αντίστροφο της συγκέντρωσης του υποστρώματος, τότε από την κλίση και τις αποτέμονουσες προκύπτει η $r_{\max}$ (και η k_2 για γνωστή συγκέντρωση ενζύμου) και η K_M , βλ. Σχ. 6.2.

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

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

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

$$r = \frac{dc_P}{dt} \approx \frac{c_P(t_2) - c_P(t_1)}{(t_2 - t_1)} \quad (6.14)$$

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

$$r \approx \frac{\sigma(t_2) - \sigma(t_1)}{(t_2 - t_1)} \quad (6.15)$$

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

6.3 Πειραματικό μέρος

6.3.1 Αντιδραστήρια και διατάξεις

Για το πείραμα θα χρειαστούν τα παρακάτω αντιδραστήρια:

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

Επίσης, θα χρειαστούν:

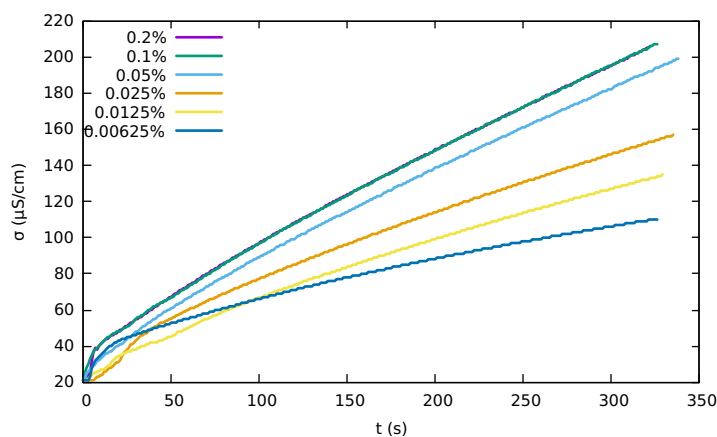
- Αγωγιμόμετρο
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Κωνικές φιάλες
- Δοχείο ζέσεως
- Υδατόλουτρο
- Προχωϊδες
- Ζυγός και υλικά ζύγισης

6.3.2 Πειραματική διαδικασία

1. Παρασκευάζεται υδατικό διάλυμα ουρίας περιεκτικότητας 0.2% w/v προσθέτοντας 0.2 g ουρίας σε 100 mL απεσταγμένου νερού.
2. Πραγματοποιούνται διαδοχικές αραίώσεις ώστε να προκύψουν διαλύματα ουρίας με περιεκτικότητες 0.1, 0.05, 0.025, 0.0125 και 0.00625%.
3. Αν χρειάζεται, βαθμονομείται το αγωγιμόμετρο.
4. Σε δοχείο ζέσεως τοποθετούνται 5 mL διαλύματος ουρίας 0.2%. Στο δοχείο ζέσεως τοποθετείται μαγνήτης ανάδευσης. Το υδατόλουτρο τοποθετείται πάνω στον μαγνητικό αναδευτήρα και το δοχείο ζέσεως τοποθετείται εντός του υδατόλουτρου.
5. Το αγωγιμόμετρο τοποθετείται εντός του διαλύματος ουρίας, έτσι ώστε τα ηλεκτρόδια του να είναι εμβαπτισμένα.
6. Εντός του διαλύματος ουρίας και υπό συνθήκες ανάδευσης προστίθενται 50 μL ουρεάσης και ταυτόχρονα αρχίζει να καταγράφεται η αγωγιμότητα ως προς τον χρόνο για 150 s περίπου.
7. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται από το βήμα 4 για τα υπόλοιπα διαλύματα.

6.3.3 Ανάλυση των αποτελεσμάτων

1. Καταγράφονται τα διαγράμματα ειδικής αγωγιμότητας ($\mu\text{S cm}^{-1}$)-χρόνου (s) για τις διάφορες συγκεντρώσεις ουρίας (σε ένα διάγραμμα), βλ. Σχ. 6.3.

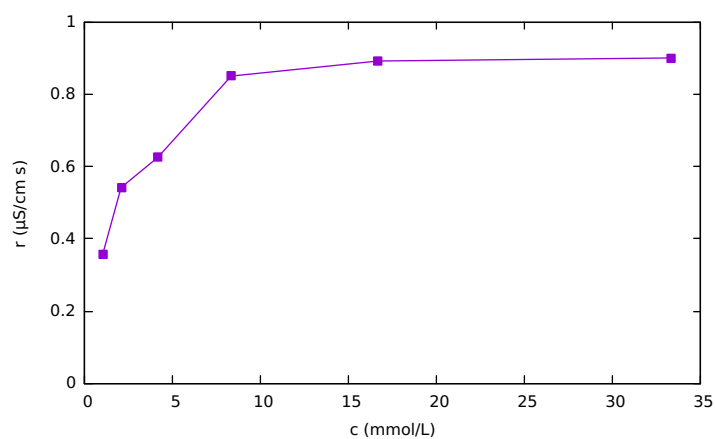


Σχήμα 6.3: Χρονική εξέλιξη της ειδικής αγωγιμότητας για διάφορες συγκεντρώσεις ουρίας.

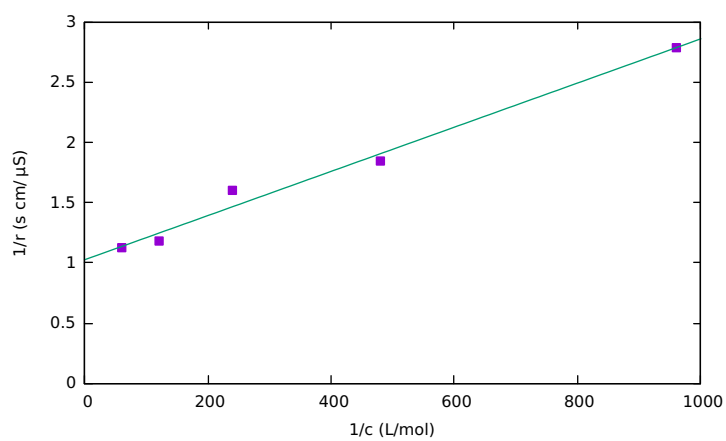
2. Από την κλίση των διαγραμμάτων ειδικής αγωγιμότητας - χρόνου προσδιορίζεται ο μέσος ρυθμός της αντίδρασης (σε $\mu\text{S cm}^{-1} \text{s}^{-1}$) για κάθε συγκέντρωση ουρίας (mmol L^{-1}). Ο προσδιορισμός γίνεται καταγράφοντας τις τιμές αγωγιμότητας στα 200 και 320 s και διαιρώντας τη διαφορά τους με το χρονικό διάστημα των 120 s.
3. Καταγράφεται το διάγραμμα ρυθμού ($\mu\text{S cm}^{-1} \text{s}^{-1}$) ως προς συγκέντρωση ουρίας (mmol L^{-1}), βλ. Σχ. 6.4.
4. Καταγράφεται το διάγραμμα Lineweaver-Burk και προσδιορίζεται ο μέγιστος ρυθμός r_{max} και η σταθερά Michaelis, βλ. Σχ. 6.5. Η αποτέμνουσα στον άξονα y είναι ίση με $1/r_{\text{max}}$ και η κλίση ίση με $K_{\text{M}}/r_{\text{max}}$. Στο συγκεκριμένο διάγραμμα η αποτέμνουσα είναι 1.024 και η κλίση 0.00183 άρα $r_{\text{max}} = 0.976 \mu\text{S/cm s}$ και $K_{\text{M}} = 1.73 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Βιβλιογραφία

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



Σχήμα 6.4: Εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης από τη συγκέντρωση της ουρίας.



Σχήμα 6.5: Διάγραμμα Lineweaver-Burk για τον προσδιορισμό των κινητικών σταθερών.