

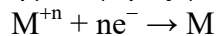
ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΣΤΙΣ ΜΕΣΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΑΠΟΣΥΝΘΕΣΕΩΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

Έννοιες που θα γνωρίσετε: Δομή και δυναμικό ηλεκτρικής διπλής στιβάδας, πολώσιμη και μη πολώσιμη μεσεπιφάνεια, κανονικό και αντιστρεπτό δυναμικό ηλεκτροχημικού στοιχείου, υπέρταση, δυναμικό αποσυνθέσεως, οριακό ρεύμα-διαχύσεως, νόμοι ηλεκτρολύσεως Faraday.

Θέμα ασκήσεως: Πειραματικός προσδιορισμός των δυναμικών αποσυνθέσεως διαλυμάτων ισχυρών ηλεκτρολυτών, θεωρητικός υπολογισμός των αντιστρεπτών δυναμικών ηλεκτρολύτη, εύρεση υπερτάσεων και οριακών ρευμάτων διαχύσεως.

Θεωρία: Κάθε ηλεκτροχημική αντίδραση συνεπάγεται την μεταφορά φορτίου από ή προς το ηλεκτρόδιο σε μία μεσεπιφάνεια ηλεκτροδίου-διαλύματος. **Μεσεπιφάνεια** καλείται η περιοχή που διαχωρίζει δύο φάσεις π.χ. ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη. Όταν ένα ηλεκτρόδιο βυθιζόμενο σε διάλυμα ηλεκτρολύτη, φορτισθεί αρνητικά με ροή ηλεκτρονίων από μία εξωτερική πηγή, τότε η ηλεκτρολυτική πλευρά της μεσεπιφάνειας φορτίζεται με ίσο και αντίθετο φορτίο. Η μεσεπιφάνεια στο σύνολό της είναι ηλεκτρικά ουδέτερη. Ο διαχωρισμός αυτός των φορτίων (όπως ακριβώς σε ένα πυκνωτή) έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη μιας διαφοράς δυναμικού, $\Delta\Phi$, στην μεσεπιφάνεια ηλεκτροδίου-διαλύματος που ονομάζεται **διαφορά δυναμικού Galvani** ή απλά **διαφορά δυναμικού της μεσεπιφάνειας**. Η ηλεκτρολυτική πλευρά της μεσεπιφάνειας σε πρώτη σειρά (**εσωτερική στιβάδα Helmholtz**) καταλαμβάνεται από προσανατολισμένα δίπολα μόρια νερού και από ιόντα που έχουν αποβάλει την στιβάδα εφυδατώσεώς τους. Μία δεύτερη σειρά καταλαμβάνεται από εφυδατωμένα ιόντα (**εξωτερική στιβάδα Helmholtz**), το φορτίο της οποίας δεν είναι ίσο και αντίθετο με εκείνο του μετάλλου, διότι μερικά από τα ιόντα κατανέμονται μέσα στο διάλυμα σε μία **στιβάδα διαχύσεως**. Ο όρος **ηλεκτρική διπλή στιβάδα** χρησιμοποιείται για να περιγράψει την διάταξη φορτίων και τον προσανατολισμό των δίπολων που αποτελούν την μεσεπιφάνεια.

Η μεταφορά φορτίου μπορεί να είναι μια καθοδική πορεία κατά την οποία κάποια φορτισμένα σωματίδια του διαλύματος ανάγονται με την μεταφορά ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο προς αυτά, το ρεύμα δε που διέρχεται από το ηλεκτρόδιο ονομάζεται **καθοδική πυκνότητα ρεύματος (j_c)** (πυκνότητα ρεύματος $j = i/A$, ρεύμα ανά μονάδα επιφάνειας). Επίσης, η μεταφορά φορτίου μπορεί να είναι μία ανοδική πορεία κατά την οποία φορτισμένα είδη οξειδώνονται δια μεταφοράς ηλεκτρονίων από αυτά προς το ηλεκτρόδιο, η δε πυκνότης ρεύματος που διέρχεται ονομάζεται **ανοδική πυκνότητα ρεύματος (j_a)**. Έστω η αντίδραση μεταφοράς φορτίου



Μόνο αντιστρεπτές αντιδράσεις (ηλεκτροχημικές αντιδράσεις όπου όλα τους τα στάδια διεξάγονται χωρίς παρεμπόδιση και η ισορροπία μεταξύ M και M^{+n} αποκαθίσταται ακαριαία) λαμβάνουν χώρα σε δυναμικό ίσο με το δυναμικό ισορροπίας $\Delta\Phi_{e(i \rightarrow 0)} = E_e$ του αντιστοίχου συστήματος ηλεκτροδίου - διαλύματος σύμφωνα με την εξίσωση Nernst.

$$\Delta\Phi_e = \Delta\Phi^* + (RT/zF) \ln(\alpha_{ox} / \alpha_{red}) \quad (1)$$

και
$$E_e = E_e^* + (RT/zF) \ln(\alpha_{ox} / \alpha_{red})$$

όπου $E_e = \Delta\Phi_{e(i \rightarrow 0)}$ η ηλεκτρεγερτική δύναμη ή το αντιστρεπτό δυναμικό του συστήματος ηλεκτροδίου-διαλύματος (ή στοιχείου).

Ο συμβολισμός E_e στην εξίσωση Nernst τονίζει ότι το δυναμικό ισορροπίας ή το αντιστρεπτό δυναμικό αναφέρονται στην κατάσταση δυναμικής ισορροπίας που αποκαθίσταται τάχιστα στην επιφάνεια ηλεκτροδίου μεταξύ της οξειδομένης και της ανηγμένης μορφής.

Στην περίπτωση αυτή το σύστημα ηλεκτροδίου-διαλύματος αποτελεί ένα ιδανικά

μη πολωμένο ηλεκτρόδιο. Ιδανικά μη πολωμένο ηλεκτρόδιο (π.χ. ηλεκτρόδιο καλομέλανος) είναι εκείνο που επιτρέπει την ελεύθερη και ανεμπόδιστη ανταλλαγή φορτίου μέσα από την μεσεπιφάνεια ηλεκτροδίου-διαλύματος. Οι ηλεκτροχημικές μεταβολές κατά την μεταφορά φορτίου σε μία τέτοια μεσεπιφάνεια γίνονται τόσο γρήγορα ώστε η ισορροπία μεταξύ του ηλεκτροδίου και των ιόντων του διαλύματος να αποκαθίσταται ακαριαία. Το δυναμικό ενός τέτοιου ηλεκτροδίου παραμένει σταθερό, όταν διέρχονται μικρά ρεύματα. Τα αντιστρεπτά ηλεκτρόδια (π.χ. ηλεκτρόδιο Ag / Ag^+) πλησιάζουν σε συμπεριφορά τα μη πολωμένα ηλεκτρόδια.

Ιδανικά πολωμένο ηλεκτρόδιο είναι εκείνο που δεν επιτρέπει την μετακίνηση φορτίων μέσα από την μεσεπιφάνεια ηλεκτροδίου-διαλύματος, με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται το δυναμικό του (π.χ. ηλεκτρόδιο καθαρού υδραργύρου σε υδατικό διάλυμα KCl).

Στο δυναμικό ισορροπίας οι ταχύτητες των δύο αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου, αναγωγής και οξείδωσης είναι ίσες, οπότε οι πυκνότητες των αντιστοιχών ρευμάτων καθοδικού και ανοδικού γίνονται ίσες

$$j_c = j_a = j_0 \quad (2)$$

όπου j_0 είναι η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής που χαρακτηρίζει κάθε μεσεπιφάνεια ηλεκτροδίου-διαλύματος σε ισορροπία. Στην κατάσταση ισορροπίας δεν υπάρχει καθαρή πυκνότητα ρεύματος προς ή από το ηλεκτρόδιο. Στις περισσότερες όμως ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, όταν κάποιο στάδιο παρεμποδίζεται στην διεξαγωγή του, το εφαρμοζόμενο δυναμικό στο ηλεκτρόδιο πρέπει να υπερβεί λίγο ή πολύ το αντίστοιχο δυναμικό ισορροπίας $\Delta\Phi_e$, για να διεξαχθεί τελικά η αντίδραση μεταφοράς φορτίου και να περάσει ρεύμα από την μεσεπιφάνεια ηλεκτροδίου-διαλύματος. Στο ηλεκτρόδιο διεξάγεται μία μη αντιστρεπτή αντίδραση, ενώ η διαφορά του δυναμικού ισορροπίας του ηλεκτροδίου, $\Delta\Phi_e$, από το εφαρμοζόμενο ελάχιστο δυναμικό, $\Delta\Phi$, που είναι απαραίτητο για να αρχίσει η διεξαγωγή της ηλεκτροχημικής αντίδρασης ονομάζεται **υπέρταση η**

$$\eta = \Delta\Phi - \Delta\Phi_e = E - E_e \quad (3)$$

$(i \rightarrow 0)$

Σε συνθήκες μη ισορροπίας ($j_c \neq j_a$), από το ηλεκτρόδιο θα διέρχεται καθαρό ρεύμα που δίνεται από την διαφορά μεταξύ της πυκνότητας του ρεύματος οξείδωσης j_a και της πυκνότητας του ρεύματος αναγωγής j_c οπότε:

$$j = j_a - j_c \quad (4)$$

Η πυκνότητα του καθαρού ρεύματος, j , συνδέεται με την υπέρταση, η , μέσω της εξίσωσης **Butler-Volmer (B-V)**:

$$j = j_0 \left(e^{\frac{(1-a)zF}{RT}(E-E_e)} - e^{-\frac{azF\eta}{RT}(E-E_e)} \right) \quad (5)$$

Η υπέρταση, δηλαδή η απομάκρυνση του δυναμικού από το δυναμικό ισορροπίας ηλεκτροδίου-διαλύματος, αυξάνει το ρεύμα προς την μία κατεύθυνση και το μειώνει προς την άλλη.

Το a ονομάζεται συντελεστής μεταφοράς, παίρνει τιμές από 0 έως 1 και είναι χαρακτηριστικό μέγεθος μιας δεδομένης αντίδρασης μεταφοράς φορτίου σε δεδομένη μεσεπιφάνεια. Το a ορίζει τι κλάσμα της υπερτάσεως επηρεάζει την ταχύτητα της καθοδικής (αναγωγικής) μεταφοράς φορτίου και το $(1-a)$ της ανοδικής (οξειδωτικής) μεταφοράς φορτίου μέσα από την μεσεπιφάνεια.

Όταν η υπέρταση έχει μεγάλη αρνητική τιμή $\eta < -0.1 \text{ V}$ ο πρώτος εκθετικός όρος της εξίσωσης B-V γίνεται αμελητέος και η πυκνότητα του καθαρού ρεύματος γίνεται ίση με την πυκνότητα του καθοδικού ρεύματος,

$$j_c = -j_0 e^{-\frac{azF}{RT}(E-E_e)} \quad (6a)$$

με αποτέλεσμα από την μεσεπιφάνεια ηλεκτροδίου-διαλύματος να διέρχεται καθαρό

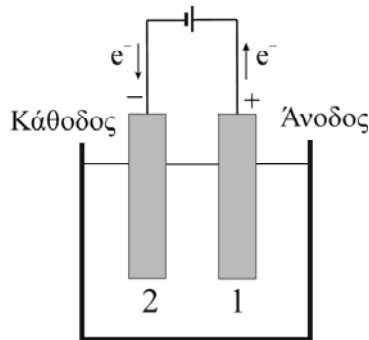
καθοδικό ρεύμα (το ηλεκτρόδιο λειτουργεί ως κάθοδος).

Όταν η υπέρταση έχει μεγάλη θετική τιμή $\eta > 0.1$ V ο δεύτερος εκθετικός όρος της εξίσωσης B-V γίνεται αμελητέος και η πυκνότητα του καθαρού ρεύματος γίνεται ίση με την πυκνότητα του ανοδικού ρεύματος,

$$j_a = j_0 e^{\frac{(1-a)zF}{RT}(E-E_e)} \quad (6\beta)$$

οπότε από την μεσεπιφάνεια ηλεκτροδίου-διαλύματος διέρχεται καθαρό ανοδικό ρεύμα και το ηλεκτρόδιο λειτουργεί σαν δέκτης ηλεκτρονίων (άνοδος).

Η υπέρταση που αναφέρθηκε χαρακτηρίζεται ως υπέρταση ενεργοποίησης η_a της μη αντιστρεπτής ηλεκτροχημικής αντίδρασης, της οποίας το αργό στάδιο είναι η ίδια η αντίδραση μεταφοράς φορτίου στην μεσεπιφάνεια ηλεκτροδίου-διαλύματος και διακρίνεται σε καθοδική (αρνητική), $\eta_a(\text{καθ})$, και ανοδική (θετική), $\eta_a(\text{αν})$, υπέρταση ενεργοποίησης.



Σχήμα 1. Ηλεκτρολυτικό στοιχείο

Σε ηλεκτροχημικό σύστημα παραγωγής ουσιών (ηλεκτρολυτικό στοιχείο, σχήμα 1) δύο ηλεκτρόδια 1 και 2 συνδέονται μέσω εξωτερικής πηγής και χαρακτηρίζονται από δυναμικά ισορροπίας $\Delta\Phi_{e(1)(i \rightarrow o)} = E_{e(1)}$ και $\Delta\Phi_{e(2)(i \rightarrow o)} = E_{e(2)}$ αντίστοιχα. Το ηλεκτρόδιο 2 τροφοδοτείται με ηλεκτρόνια από την πηγή (εφαρμόζεται υπέρταση), άρα στο ηλεκτρόδιο 2 θα υπερισχύσει το φαινόμενο αναγωγής (κάθοδος). Για να διέρχεται καθαρό καθοδικό ρεύμα από το ηλεκτρόδιο πρέπει να γίνει αμελητέος ο πρώτος όρος της εξίσωσης B-V (εξ.5) η οποία για το ηλεκτρόδιο 2 θα είναι

$$j_2 = j_{0(2)} \left(e^{\frac{(1-a_2)zF\eta_2}{RT}} - e^{-\frac{a_2 zF\eta_2}{RT}} \right) \quad (5)$$

Αυτό απαιτεί $\eta_2 < 0$, $j_{c(2)} > j_{a(2)}$ και επειδή $\eta_2 = \Delta\Phi_{(2)} - \Delta\Phi_{e(2)} = E_{(2)} - E_{e(2)}$ έπεται $E_{(2)} < E_{e(2)}$. Το ηλεκτρόδιο 2 που λειτουργεί σαν πηγή e^- (κάθοδος) αποκτά αρνητικότερο δυναμικό. Στο ηλεκτρόδιο 1 με ανάλογο συλλογισμό για να επικρατεί καθαρό ανοδικό ρεύμα (οξειδωση), θα πρέπει $\eta_1 > 0$, οπότε ο δεύτερος όρος της εξίσωσης B-V θα γίνει αμελητέος. Τότε $j_{a(1)} > j_{c(1)}$ και επειδή $\eta_1 = \Delta\Phi_{(1)} - \Delta\Phi_{e(1)} = E_{(1)} - E_{e(1)}$, έπεται $E_{(1)} > E_{e(1)}$. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου 1 που λειτουργεί σαν δέκτης e^- (άνοδος) αυξάνεται. Το δυναμικό ηλεκτρολυτικού στοιχείου αυξάνεται με την αύξηση του ρεύματος.

Επιπλέον, λόγω των αντιδράσεων αναγωγής και οξειδώσεως που γίνονται σε κάθε ηλεκτρόδιο του ηλεκτρολυτικού στοιχείου μεταβάλλεται η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη στην περιοχή των ηλεκτροδίων σε σχέση με το εσωτερικό του διαλύματος, με αποτέλεσμα να γίνεται διάχυση της ηλεκτρενεργού ουσίας προς το ηλεκτρόδιο ή κάποιου προϊόντος της αντιδράσεως προς το διάλυμα. Η αργή διάχυση δημιουργεί την υπέρταση συγκεντρώσεως η_c οποία διακρίνεται σε ανοδική $\eta_{c(\text{αν})}$ και καθοδική $\eta_{c(\text{καθ})}$.

Όταν η μεταβολή συγκεντρώσεως στην περιοχή των ηλεκτροδίων αναπληρώνεται με διάχυση της ηλεκτρενεργού ουσίας από το εσωτερικό του διαλύματος ή κάποιου

προϊόντος της αντιδράσεως προς το διάλυμα και οι αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια γίνονται τάχιστα, τότε η πυκνότητα του ρεύματος που διέρχεται από τα ηλεκτρόδια παίρνει μια μέγιστη τιμή που ονομάζεται οριακή πυκνότητα ρεύματος διαχύσεως j_L . Το ρεύμα αυτό παραμένει σταθερό ακόμα και όταν αυξάνεται η εφαρμοζόμενη εξωτερική ηλεκτρική τάση στο ηλεκτρόδιο. Τέλος για να λάβει χώρα η ηλεκτρόλυση, θα πρέπει να υπερνικηθεί η εσωτερική αντίσταση R του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Η επιπλέον διαφορά δυναμικού που πρέπει να εφαρμοστεί από την εξωτερική πηγή, είναι ίση με iR και ονομάζεται ωμική τάση του διαλύματος.

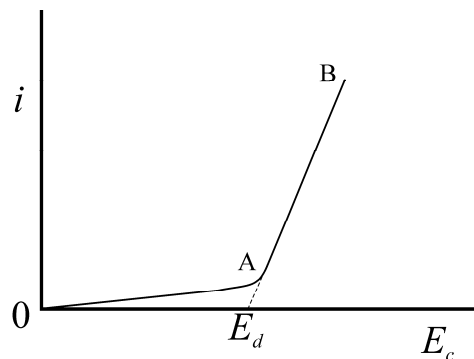
Με βάση τα προηγούμενα, κατά τη διεξαγωγή της ολικής ηλεκτροχημικής αντιδράσεως σε ηλεκτρολυτικό στοιχείο, το δυναμικό του στοιχείου E_c θα είναι:

$$E_c = E_{1(\text{αν})} - E_{2(\text{καθ})} = (E_{e(1)} + \eta_1) - (E_{e(2)} + \eta_2) = E_{e(c)} + \eta_1 - \eta_2 \quad (7)$$

και λαμβάνοντας υπ'όψιν την ωμική πτώση τάσεως iR μέσω του ηλεκτρολύτη, η εξίσωση (7) γίνεται:

$$E_c = E_{e(c)} + \eta_1 - \eta_2 + iR \quad (8)$$

όπου η υπέρταση που εμφανίζεται σε κάθε ηλεκτρόδιο, η_1 και η_2 αντίστοιχα, περιλαμβάνει την υπέρταση ενεργοποίησης η_a και την υπέρταση συγκεντρώσεως η_c είναι δηλαδή $\eta_1 = \eta_a + \eta_c$ και $\eta_2 = \eta_a + \eta_c$



Σχήμα 2. Η μεταβολή του δυναμικού σε ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο με την πυκνότητα ρεύματος.

Ηλεκτροεναπόθεση: Είναι η παραγωγή προϊόντων ηλεκτρολύσεως, όταν σε ηλεκτρολυτικό στοιχείο εφαρμόζεται δυναμικό από εξωτερική πηγή. Ο υπολογισμός των δυναμικών αποθέσεως σε κάθε ηλεκτρόδιο γίνεται αν είναι γνωστά τα προϊόντα της ηλεκτρολύσεως, η κατεύθυνση των αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια και η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη.

Κατά την ηλεκτρόλυση, η αντίδραση μεταφοράς φορτίου που διεξάγεται σε κάθε ηλεκτρόδιο υπακούει τους νόμους του Faraday, οι οποίοι καθορίζουν την ισοδυναμία ανάμεσα στην ποσότητα της ύλης που ανάγεται ή οξειδώνεται στα ηλεκτρόδια και στο αντίστοιχο καθοδικό ή ανοδικό ρεύμα που διέρχεται από αυτά σε ορισμένο χρόνο και που για τον λόγο αυτό ονομάζεται φαρανταϊκό ρεύμα .

Εστω ηλεκτρολυτικό στοιχείο που αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια λευκοχρύσου (Pt) και περιέχει διάλυμα HCl. Οι αντιδράσεις σε κάθε ηλεκτρόδιο θα είναι

Καθοδική αντίδραση: $2\text{H}^+_{(m)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{P})$

$$E_{\text{καθ}} = E_{\text{H}_2} = \left(\frac{RT}{2F} \right) \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}} \right) \quad (9)$$

Ανοδική αντίδραση: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{P}) + 2\text{e}^-$

$$E_{av} = E_{\text{Cl}_2, \text{Cl}^-}^* + \left(\frac{RT}{2F} \right) \ln \left(\frac{P_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2} \right) \quad (10)$$

Αρχικά τα παραγόμενα αέρια στα δύο ηλεκτρόδια διαχέονται μακριά από κάθε ηλεκτρόδιο μέσα στο διάλυμα. Το μικρό ρεύμα που παρατηρείται στο τμήμα ΟΑ της καμπύλης του σχήματος (2) οφείλεται στη φόρτιση των μεσεπιφανειών ηλεκτροδίων-διαλύματος. Τα αδρανή ηλεκτρόδια λευκοχρύσου (Pt) μετατρέπονται σε ηλεκτρόδια H_2 και Cl_2 . Με συνεχιζόμενη αύξηση του εφαρμοζομένου δυναμικού οι ενεργότητες του H_2 και του Cl_2 θα γίνουν ίσες με τις τιμές των αερίων σε πίεση 1 atm και τα ηλεκτρόδια αποκτούν την αντιστρεπτή τους τιμή στο συγκεκριμένο διάλυμα οπότε αρχίζει κανονικά η έκλυση H_2 και Cl_2 στο δυναμικό $E_{e(c)}$. Το αντιστρεπτό δυναμικό του στοιχείου θα είναι

$$\begin{aligned} E_{e(c)} &= E_{(av)} - E_{(καθ)} = E_{\text{Cl}_2, \text{Cl}^-}^* + \left(\frac{RT}{2F} \right) \ln \left(\frac{P_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2} \right) - \left(\frac{RT}{2F} \right) \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}} \right) = \\ &= E_{\text{Cl}_2, \text{Cl}^-}^* - \left(\frac{RT}{F} \right) \ln (a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}) \end{aligned} \quad (11)$$

Εάν όμως το εφαρμοζόμενο δυναμικό πρέπει να καλύψει υπερτάσεις που εμφανίζονται στα ηλεκτρόδια, τότε η ηλεκτρόλυση αρχίζει στο δυναμικό E_d (σχ. 2) το οποίο ονομάζεται δυναμικό αποσυνθέσεως. Πέρα από το σημείο αυτό, η αύξηση του εφαρμοζομένου δυναμικού αντιστοιχεί στην ωμική πτώση δυναμικού μέσω του διαλύματος η οποία είναι

$$E_C - E_d = iR \quad (12)$$

Το τμήμα AB του σχ. 2 είναι γραμμικό.

Συγκρίνοντας τις εξισώσεις και (8) και (12) το δυναμικό αποσυνθέσεως E_d θα περιλαμβάνει το αντιστρεπτό δυναμικό του στοιχείου και τις υπερτάσεις των δύο ηλεκτροδίων

$$E_d = E_{e(c)} + \eta_{(av)} - \eta_{(καθ)} \quad (13)$$

Σε ιδανική περίπτωση, όταν δεν εμφανίζονται υπερτάσεις, ισχύει ότι $E_d = E_{e(c)}$. Γενικά κάθε ηλεκτρόλυση περιλαμβάνει μία καθοδική και μία ανοδική πορεία.

Καθοδική πορεία: Αποφόρτιση ιόντων H^+ ή ιόντων μετάλλων.

Αφού η καθοδική πορεία συνεπάγεται πρόσληψη ηλεκτρονίων, η αποφόρτιση των ιόντων θα γίνεται από θετικότερο (μεγαλύτερο) δυναμικό αναγωγής προς αρνητικότερο (μικρότερο) ή από αρνητικότερο δυναμικό οξειδώσεως προς θετικότερο.

Τα περισσότερα μέταλλα αποτίθενται από τα διαλύματα τους σχεδόν με τα αντιστρεπτά τους δυναμικά. Άλλα μέταλλα όμως απαιτούν για την απόθεση τους αξιοσημείωτη υπέρταση. Τα ιόντα H^+ αποφορτίζονται επί επιπλατινωμένου Pt με υπέρταση πλησίον του μηδενός.

Εάν οι συγκεντρώσεις των ιόντων σε ένα διάλυμα είναι μονάδα και δεν εμφανίζουν υπέρταση στα ηλεκτρόδια, η σειρά αποφορτίσεώς τους θα γίνεται σύμφωνα με τα κανονικά δυναμικά αναγωγής τους, E^* . Διαφορετικά θα συγκρίνονται τα δυναμικά αποφορτίσεώς ή αποθέσεως που για το μεταλλικό ιόν θα δίνεται από την εξίσωση

$$E_{\text{M}, \text{M}^{z+}} = E_{\text{M}, \text{M}^{z+}}^* + \left(\frac{RT}{zF} \right) \ln [\text{M}^{z+}] + \eta_{\text{M}^{z+}} \quad (14)$$

Και για τα ιόντα H^+ από την εξίσωση

$$E_{\text{H}_2, \text{H}^+} = \left(\frac{RT}{zF} \right) \ln [\text{H}^+] + \eta_{\text{H}^+} \quad (15)$$

Παράδειγμα : Εξετάζεται η απόθεση καδμίου από διάλυμα 0.1 m άλατος καδμίου σε pH 7 σε ηλεκτρόδιο καδμίου. $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^* = -0.402 \text{ V}$ στους 25°C και η υπέρταση του υδρογόνου επί του καδμίου είναι 0.5 V.

Από τον υπολογισμό των δυναμικών αποφορτίσεως (εξ. 14)

$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0.402 + \frac{0.059}{2} \log 0.1 = -0.432 \text{ V} \quad (\eta_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = 0)$$

$$E_{\text{H}_2, \text{H}^+} = 0 + \frac{0.059}{2} \log [10^{-7}]^2 + \eta_{\text{H}^+} = (-0.414 - 0.5) \text{ V} = -0.914 \text{ V}$$

Εξάγεται ότι προηγείται η απόθεση των ιόντων καδμίου της αποφόρτισης των ιόντων υδρογόνου.

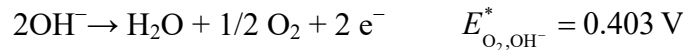
Ανοδική πορεία : Αποφόρτιση ανιόντων ή διάλυση ανόδου.

Η ανοδική πορεία γίνεται από αρνητικότερο προς θετικότερο δυναμικό αναγωγής ή από θετικότερο προς αρνητικότερο δυναμικό οξειδώσεως.

Τα αλογονοίοντα Cl^- , Br^- , και I^- αποφορτίζονται με το αντιστρεπτό τους δυναμικό.

$$E_{(av)} = E_{\text{Cl}_2, \text{Cl}^-}^* + \left(\frac{RT}{2F} \right) \ln \frac{P_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2} \quad (16)$$

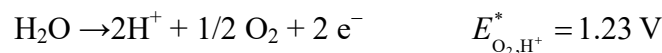
Η έκλυση O_2 στην άνοδο είναι μη αντιστρεπτή πορεία και γίνεται είτε κατά την αποφόρτιση ιόντων OH^- από αλκαλικό ή ουδέτερο διάλυμα σύμφωνα με την αντίδραση



και το δυναμικό αποφορτίσεως των OH^- υπολογίζεται από την εξίσωση

$$E_{\text{O}_2, \text{OH}^-} = E_{\text{O}_2, \text{OH}^-}^* + \left(\frac{RT}{2F} \right) \ln \left(\frac{P_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{HO}^-}^2} \right) + \eta_{\text{O}_2} \quad (17)$$

είτε κατά την ηλεκτρόλυση του νερού σε όξινο διάλυμα σύμφωνα με την αντίδραση



και το δυναμικό εκλύσεως O_2 υπολογίζεται από την εξίσωση

$$E_{\text{O}_2, \text{H}^+} = E_{\text{O}_2, \text{H}^+}^* + \left(\frac{RT}{2F} \right) \ln (a_{\text{H}^+}^2 P_{\text{O}_2}^{1/2}) + \eta_{\text{O}_2} \quad (18)$$

Παράδειγμα: Η υπέρταση του O_2 επί ανόδου Pt είναι 0.72 V. Ποιο ιόν θα αποτεθεί πρώτο από διάλυμα με pH=7 που περιέχει ιόντα Cl^- ενεργότητας $a=0.1$;

$E_{\text{O}_2}^* = 0.403 \text{ V}$, $E_{\text{Cl}_2, \text{Cl}^-}^* = 1.3595 \text{ V}$.

$$E_{\text{O}_2} = 0.403 - 0.059 \log 10^{-7} + \eta_{\text{O}_2} = (0.816 + 0.720) \text{ V} = 1.536 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cl}_2, \text{Cl}^-} = 1.3595 - 0.059 \log 10^{-1} = 1.4185 \text{ V}$$

Αρα προηγείται η αποφόρτιση των ιόντων Cl^- .

Πείραμα Α

Παρασκευάζονται από διάλυμα N/1 οξέος (H_2SO_4 ή HCl) διαλύματα συγκεντρώσεων N/4 και N/16 σε όγκο 50mL το καθένα. Σε ηλεκτρολυτική κυψελίδα με ηλεκτρόδια Pt, αφού εκπλυθεί καλά με απεσταγμένο νερό τοποθετούνται τα 50 mL από το αραιότερο διάλυμα και λαμβάνονται οι τιμές του ρεύματος i για περιοχή τάσεων από 0 μέχρι 2 V. Η αύξηση της τάσεως γίνεται με σταθερή ταχύτητα (0.1 V/min) όταν αρχίσει να παρατηρείται δίοδος ρεύματος. Η ανάγνωση της αντιστοίχου τιμής της εντάσεως γίνεται αφού αυτή λάβει σταθερή τιμή δηλαδή αμέσως πριν την επόμενη αύξηση της τάσεως. Το δοχείο μετρήσεως παραμένει τελείως ακίνητο.

Επαναλαμβάνεται η μέτρηση κατά τον ίδιο τρόπο για τα διαλύματα N/4 και N/16. Παρατηρήσεις. Κατά την ηλεκτρόλυση H_2SO_4 στην άνοδο αποφορτίζονται τα ιόντα OH^- και στην κάθοδο τα ιόντα H^+ , επομένως στην πραγματικότητα ηλεκτρολύεται το νερό, οπότε τα δυναμικά αποσυνθέσεως κατά την ηλεκτρόλυση των διαλυμάτων H_2SO_4 διαφόρων συγκεντρώσεων δεν εξαρτώνται από την συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη. Κατά την ηλεκτρόλυση του HCl , εάν για τις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις προηγείται η αποφόρτιση των ιόντων Cl^- ως προς τα ιόντα OH^- , υπολογίζοντας τα αντιστρεπτά τους δυναμικά, τότε τα δυναμικά αποσυνθέσεως του ηλεκτρολύτη θα εξαρτώνται από την συγκέντρωση. Η μορφή των καμπυλών δυναμικού του στοιχείου-ρεύματος θα είναι όμοια με του σχήματος 2.

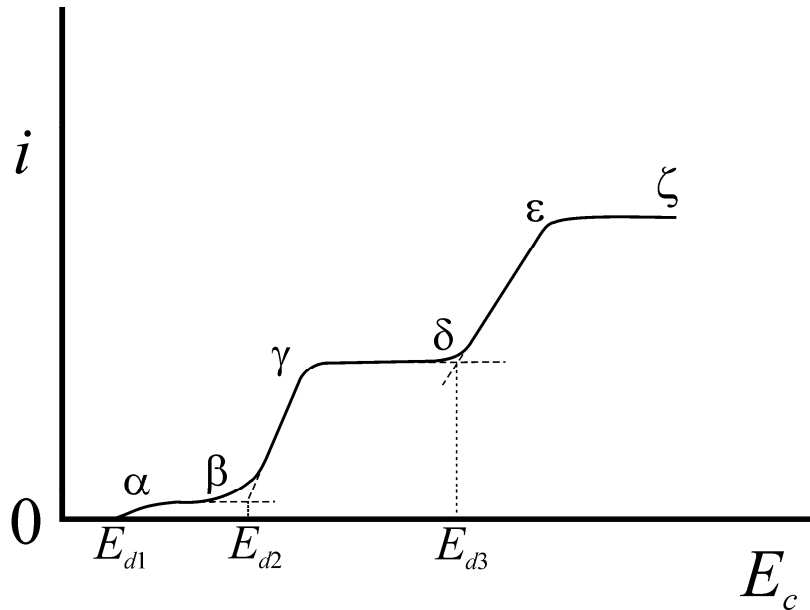
Πείραμα Β

Παρασκευάζονται τα εξής διαλύματα:

1. 5mL N/10 KBr + 45mL N/1 οξύ
2. 10mL N/10 KBr + 40mL N/1 οξύ
3. 5mL N/10 KBr + 5mL N/10 KI + 40mL N/1 οξύ

Λαμβάνονται μετρήσεις εντάσεως-τάσεως για κάθε διάλυμα σύμφωνα με τον τρόπο που περιγράφεται στο πείραμα Α.

Παρατηρήσεις. Κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος που αποτελείται από μίγμα δύο ηλεκτρολυτών, περίπτωση 1 και 2, στο διάλυμα θα υπάρχουν τα κατιόντα H^+ και K^+ και τα ανιόντα Br^- , OH^- και SO_4^{2-} . Σύμφωνα με τα αντιστρεπτά τους δυναμικά στην κάθοδο αποφορτίζονται τα ιόντα H^+ ενώ στην άνοδο πρώτα τα ιόντα Br^- , οπότε το δυναμικό αποσυνθέσεως του στοιχείου αντιστοιχεί στο $E_{d,2}$ και στη συνέχεια αποφορτίζονται τα ιόντα OH^- , δηλαδή ηλεκτρολύεται το νερό στο δυναμικό αποσυνθέσεως $E_{d,3}$ (σχήμα 3). Στο διάλυμα 3 θα υπάρχουν επί πλέον ιόντα I^- και σύμφωνα με το αντιστρεπτό τους δυναμικό θα αποφορτίζονται πριν από τα ιόντα Br^- οπότε το δυναμικό αποσυνθέσεως του στοιχείου αντιστοιχεί στο $E_{d,1}$ (σχήμα 3). Τα τμήματα α β, γ δ και εζ της καμπύλης του σχήματος 3 αντιστοιχούν στα οριακά ρεύματα διαχύσεως κάθε ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 3

Πείραμα Γ

Λαμβάνονται μετρήσεις εντάσεως-τάσεως για διάλυμα CuSO_4 N/100, σε **κυψελίδα με ηλεκτρόδια Cu** σύμφωνα με τον τρόπο που περιγράφεται στο πείραμα Α.

Παρατήρηση. Κατά την ηλεκτρόλυση CuSO_4 με ηλεκτρόδια Cu αφού στην κάθοδο αποφορτίζονται τα ιόντα Cu^{2+} και διαλύεται η άνοδος ($E_{\text{Cu}^{2+},\text{Cu}}^* = 0.34 \text{ V}$) το αντιστρεπτό δυναμικό του στοιχείου θα είναι μηδέν ($E_{e(c)} = 0$), οπότε η καμπύλη $i = f(E)$. αντίστοιχη του σχήματος 2, θα διέρχεται από το σημείο (0,0). Εφόσον για το στοιχείο $\eta_1 = \eta_2$ η εξίσωση 8 θα γίνει $E_c = 2\eta_1 + iR$.

Υπολογισμοί - Αποτελέσματα**Α. Καμπύλες εντάσεως ρεύματος- τάσεως διαλυμάτων οξέος**

1. Αναγράφονται οι μετρήσεις $E(\text{V}) - i$ (mA) για κάθε διάλυμα στον πίνακα I.
2. Σχεδιάζονται οι γραφικές παραστάσεις $i = f(E)$ για κάθε διάλυμα στο ίδιο διάγραμμα. Σημειώνεται στον άξονα του δυναμικού, το δυναμικό αποσυνθέσεως (σχήμα 2 της θεωρίας) για κάθε καμπύλη και σχολιάζεται η εξάρτηση της τιμής E_d από την συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη.
3. Γράφονται οι αντιδράσεις που γίνονται σε κάθε ηλεκτρόδιο του στοιχείου και υπολογίζεται το αντιστρεπτό δυναμικό, $E_{e(c)}$, του σχηματιζομένου στοιχείου.
4. Υπολογίζεται η υπέρταση του στοιχείου και βάση της θεωρίας συμπεραίνεται σε ποιο ηλεκτρόδιο οφείλεται η υπέρταση. Δίνονται:

$$E_{\text{Pt}|\text{Cl}_2,\text{Cl}^-}^* = 1.3595 \text{ V} \quad E_{\text{Pt}|\text{H}_2,\text{H}^+}^* = 0.0 \text{ V}$$

$$E_{\text{Pt}|\text{O}_2,\text{OH}^-}^* = 0.403 \text{ V} \quad E_{\text{Pt}|\text{O}_2,\text{H}^+}^* = 1.23 \text{ V}$$

5. Συμπληρώνονται οι πίνακες I και II

Πίνακας I

Οξύ : HCl ή H ₂ SO ₄					
N/1		N/4		N/16	
<i>E</i> (V)	<i>i</i> (mA)	<i>E</i> (V)	<i>i</i> (mA)	<i>E</i> (V)	<i>i</i> (mA)
0.0		0.0		0.0	
...		
2.0		2.0		2.0	

Πίνακας II

Συγκέντρωση (H ₂ SO ₄ ή HCl)	Προϊόντα ηλεκτρολύσεως	Αντιστρεπτό δυναμικό <i>E</i> _{c(c)} (V)	Δυναμικό αποσυνθέσεως <i>E</i> _d (V)	Υπέρταση $\eta = E_d - E_{c(c)}$ (V)
N/1				
N/4				
N/16				

B. Καμπύλες εντάσεως ρεύματος-τάσεως μειγμάτων αλάτων - οξέος

1. Αναγράφονται οι μετρήσεις *E*(V) - *i* (mA) για κάθε διάλυμα σε πίνακα αντίστοιχο του I.
2. Σχεδιάζονται οι γραφικές παραστάσεις $i = f(E)$ για κάθε διάλυμα στο ίδιο διάγραμμα. Σημειώνεται στον άξονα του δυναμικού το δυναμικό αποσυνθέσεως (σχήμα 3) των στοιχείων που δημιουργούνται κατά την ηλεκτρόλυση κάθε διαλύματος.
3. Από τις γραφικές παραστάσεις $i = f(E)$ για τα διαλύματα 1 και 2 ευρίσκονται τα οριακά ρεύματα διαχύσεως, *i*_{op} και συγκρίνονται μεταξύ τους.
4. Υπολογίζονται τα αντιστρεπτά δυναμικά *E*_{c(c)} των σχηματιζόμενων στοιχείων κατά την ηλεκτρόλυση κάθε διαλύματος από τις αντιδράσεις αποφορτίσεως που γίνονται σε κάθε ηλεκτρόδιο. Δίνονται:

$$E_{\text{Pt|Cl}_2, \text{Cl}^-}^* = 1.3595 \text{ V} \quad E_{\text{Pt|Br}_2, \text{Br}^-}^* = 1.0659 \text{ V}$$

$$E_{\text{Pt|I}_2, \text{I}^-}^* = 0.5355 \text{ V}$$

5. Συμπληρώνεται ο πίνακας III.

Πίνακας III

Διάλυμα	Ηλεκτρολύτης	Προϊόντα ηλεκτρολύσεως	Αντιστρεπτό δυναμικό <i>E</i> _{c(c)} (V)	Δυναμικό αποσυνθέσεως <i>E</i> _d (V)	Υπέρταση $\eta = E_d - E_{c(c)}$ (V)
(1)					
(2)					
(3)					

6. Σχολιάζονται οι παρατηρούμενες τιμές των υπερτάσεων.

Γ. Καμπύλη εντάσεως ρεύματος - τάσεως διαλύματος CuSO₄ (N/100)

1. Κατασκευάζεται πίνακας με τις μετρήσεις $E(V)$ - $i(mA)$ για το διάλυμα.
2. Σχεδιάζεται η γραφική παράσταση $i=f(E)$ και σημειώνεται το E_d του στοιχείου.
3. Υπολογίζεται το αντιστρεπτό δυναμικό E_d του στοιχείου από τις αντιδράσεις που γίνονται σε κάθε ηλεκτρόδιο.
4. Συγκρίνεται το $E_{e(c)}$ με το E_d του στοιχείου και σχολιάζεται η μορφή της καμπύλης $i=f(E)$. $E_{Cu,Cu^{2+}}^* = 0.334 V$

Πίνακας IV

Διάλυμα	Ηλεκτρολύτης	Προϊόντα ηλεκτρολύσεως	Αντιστρεπτό δυναμικό $E_{e(c)}(V)$	Δυναμικό αποσυνθέσεως $E_d (V)$	Υπέρταση $\eta = E_d - E_{e(c)} (V)$