

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ – ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ**  
**ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ**

**B**

**Επιμέλεια : Ι. Μολίνου – Προβιδάκη  
Β. Χαβρεδάκη**

**ΑΘΗΝΑ 2005**

**I. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΕΡΙΩΝ**

Α. Κούτσελος

**II. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ**

ΓΑΛΒΑΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

I. Μολίνου - Προβιδάκη

ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΣΤΙΣ ΜΕΣΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ

Μ. Παλαιολόγου –Ανδριανοπούλου

**III. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ**

ΙΞΩΔΕΣ

Φ. Αρώνη -Καραγιάννη

ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

Β. Χαβρεδάκη

ΑΡΙΘΜΟΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

Β. Χαβρεδάκη

**IV. ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ**

Φ. Αρώνη -Καραγιάννη

**V. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΡΑΔΙΟΧΗΜΕΙΑΣ**

Θ. Καλογεράκος

**ΠΙΝΑΚΑΣ ΒΑΣΙΚΩΝ ΜΟΝΑΔΩΝ  
ΔΙΕΘΝΟΥΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ (SI)**

<b>Φυσική ποσότητα</b>	<b>Μονάδα</b>	<b>Σύμβολα</b>
Μήκος	μέτρο	m
Μάζα	χιλιόγραμμο	kg
Χρόνος	δευτερόλεπτο	s
Ηλεκτρικό ρεύμα	ampere	A
Θερμοδυναμική θερμοκρασία	kelvin	K
Ποσότητα ουσίας	γραμμομόριο	mol
Φωτεινή ένταση	candela	cd

**ΠΙΝΑΚΑΣ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΜΟΝΑΔΩΝ  
ΤΟΥ ΔΙΕΘΝΟΥΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ (SI)**

<b>Φυσική ποσότητα</b>	<b>Μονάδα</b>	<b>Σύμβολα</b>	<b>Σύμβολα SI</b>
Δύναμη	newton	N	kg m/s <sup>2</sup> = J/m
Ενέργεια	joule	J	kg m <sup>2</sup> /s <sup>2</sup> = AVs
Ηλεκτρική αγωγιμότητα	siemens	S	s <sup>3</sup> A <sup>2</sup> /kg m <sup>2</sup> = Ω <sup>-1</sup>
Ηλεκτρική αντίσταση	ohm	Ω	kg m <sup>2</sup> /s <sup>3</sup> A <sup>2</sup> = V/A
Ηλεκτρική διαφορά δυναμικού	volt	V	kg m <sup>2</sup> /s <sup>2</sup> A = J/As = J/C
Ηλεκτρικό φορτίο	coulomb	C	A s
Ισχύς	watt	W	kg m <sup>2</sup> /s <sup>2</sup> = J/s
Πίεση	pascal	Pa	kg/m s <sup>2</sup> = N/m <sup>2</sup> = J/m <sup>3</sup>

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΣΧΕΤΙΣΜΟΥ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΜΟΝΑΔΩΝ

<b>Φυσική ποσότητα</b>	<b>Μονάδα</b>	<b>Σύμβολα</b>	<b>Συσχετισμός</b>
Διπολική ροπή	debye	D	$3.33564 \cdot 10^{-30}$
Δύναμη	δύνη	dyn	$10^{-5} N = 1 g \cdot cm/s^2$
Ενέργεια	έργιο	erg	$10^{-7} J = 1 g \cdot cm^2/s^2$
	θερμίδα	cal	4.18 J
	ηλεκτρονιοβόλτ	eV	$1.602 \cdot 7732 \cdot 10^{-19} J$
Ιξώδες	poise	P	$g/cm \cdot s = 10^{-1} Pa \cdot s$
Μάζα	pound	lb	0.45359 kg
	τόννος	t	$10^3 kg$
Μήκος	angstrom	Å	$10^{-10} m = 10^{-8} cm = 100 pm$
	inch	in	2.54 cm
	micron	μ	$10^{-6} m$
Ογκος	λίτρο	l	$1 dm^3 = 1000 cm^3 = 10^{-3} m^3$
Πίεση	torr	Torr	$133.3224 Pa \approx 1 mm Hg$
	ατμόσφαιρα	atm	$1.01325 \cdot 10^5 Pa = 760 Torr = 1.01325 bar$
	bar	bar	$10^5 Pa = 10^6 dyn/cm^2$
Συγκέντρωση	molarity	M	$mol/l = mol/dm^3 = 10^{-3} mol/cm^3$

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΣΤΑΘΕΡΩΝ

Ταχύτητα φωτός στο κενό	c	$2.99792458 \cdot 10^8$ m/s
Φορτίο πρωτονίου	e	$1.602176462(63) \cdot 10^{-19}$ C
Σταθερά Faraday	F	$96485.3415(39)$ C/mol
Κανονική επιτάχυνση της βαρύτητας	g <sub>n</sub>	$9.80665$ m/s <sup>2</sup> (ακριβώς)
Σταθερά Planck	h	$6.62606876(52) \cdot 10^{-34}$ J s
Σταθερά Boltzmann	k	$1.3806503(24) \cdot 10^{-23}$ J/K
Σταθερά Avogadro	N <sub>A</sub>	$6.02214199(47) \cdot 10^{23}$ mol <sup>-1</sup>
Σταθερά αερίων	R	$8.314472(15)$ J/mol K
Θερμοκρασία σημείου πάγου	T <sub>i</sub>	273.15 K
Θερμοκρασία τριπλού σημείου ύδατος	T <sub>3</sub>	273.16 K
Ατομική μάζα (m <sub>C12</sub> / 12)	m <sub>u</sub>	$1.66053873(13) \cdot 10^{-27}$ kg
Γραμμομοριακός όγκος ιδανικού αερίου (273.15K, 1atm)	V <sub>m</sub>	$22.413996(39) \cdot 10^{-3}$ m <sup>3</sup> /mol
Κανονική ατμόσφαιρα	atm	101.325 Pa (ακριβώς)
Θερμοχημική θερμίδα	cal	4.184 J
Ηλεκτρονιοβόλτ	eV	$1.602176462(63) \cdot 10^{-19}$ J

( Βιβλιογραφία : P.J.Mohr and B.N.Taylor, Rev.Mod.Phys.,2000, 72(2), 351 )

## ΠΟΛΛΑΠΛΑΣΙΑ ΚΑΙ ΥΠΟΠΟΛΑΠΛΑΣΙΑ ΔΕΚΑΔΙΚΩΝ ΔΥΝΑΜΕΩΝ

Δύναμη	Πρόθεμα	Σύμβολο	Δύναμη	Πρόθεμα	Σύμβολο
10	deca	da	$10^{-1}$	deci	d
$10^2$	ecto	h	$10^{-2}$	centi	c
$10^3$	kilo	k	$10^{-3}$	milli	m
$10^6$	mega	M	$10^{-6}$	micro	μ
$10^9$	giga	G	$10^{-9}$	nano	n
$10^{12}$	tera	T	$10^{-12}$	pico	p
			$10^{-15}$	femto	f
			$10^{-18}$	atto	a

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
<b>I ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΕΡΙΩΝ</b>	
Γενικά περί φασμάτων	1
Μορφή φασμάτων	4
<b>1. ΦΑΣΜΑ ΟΡΑΤΟΥ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΙΩΔΙΟΥ</b>	7
Ερμηνεία φασμάτων ορατού	7
Ενέργεια διασπάσεως μορίου	13
Πείραμα	14
Ανάλυση φάσματος - Υπολογισμοί	15
<b>2. ΦΑΣΜΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΔΙΑΤΟΜΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ</b>	15
Ερμηνεία φασμάτων υπερύθρου	16
Πείραμα	18
Ανάλυση φάσματος - Υπολογισμοί	20
<b>II ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ</b>	
<b>ΓΑΛΒΑΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ</b>	23
Δυναμικό ηλεκτροδίου	23
Ηλεκτρεγερτική δύναμη γαλβανικού στοιχείου	26
Χαρακτηριστικά γαλβανικών στοιχείων	29
Αντιστρεπτά και μη αντιστρεπτά γαλβανικά στοιχεία	32
Έργο και αντιστρεπτά γαλβανικά στοιχεία	33
Εξίσωση Nernst	36
Κανονικό δυναμικό γαλβανικών στοιχείων και ηλεκτροδίων	37
Ηλεκτρόδιο υδρογόνου	39
Είδη ηλεκτροδίων	42
α. ηλεκτρόδια αναφοράς	43
β. ηλεκτρόδια μετρήσεως	46
Θερμοδυναμική γαλβανικών στοιχείων	47
Μελέτη γαλβανικών στοιχείων	49
Ηλεκτροχημικά στοιχεία και εφαρμογές	52
α. Προσδιορισμός σταθεράς ισορροπίας	52
β. Προσδιορισμός κανονικών δυναμικών	54
γ. Προσδιορισμός ενεργότητας και συντελεστών ενεργότητος	56
δ. Προσδιορισμός της σταθεράς γινομένου διαλυτότητας	57
ε. Ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις	58

<b>Ηλεκτροχημικά στοιχεία συγκεντρώσεως</b>	<b>61</b>
Δυναμικό υγρού συνδέσμου	63
Γέφυρα άλατος	66
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 1. Θερμοδυναμική μελέτη γαλβανικών στοιχείων</b>	<b>67</b>
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 2. Ποτενσιομετρικές τπλοδοτήσεις</b>	<b>71</b>
 <b>ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΣΤΙΣ ΜΕΣΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ</b>	<b>76</b>
Ηλεκτρική διπλή στιβάδα	76
Δομή διπλής στιβάδας	78
Σημασία ηλεκτρισμένης μεσεπιφάνειας	79
Δυναμικό εγκάρσια της διπλής στιβάδας	80
Χημικές αντιδράσεις στις διαφασικές περιοχές	83
Πολώσιμη και μη πολώσιμη μεσεπιφάνεια	85
Κινητική των αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια - Ταχύτητα μεταφοράς φορτίου	86
Ελευθέρα ενέργεια ενεργοποιήσεως κατά Gibbs	88
Εξίσωση Butler-Volmer	88
Μορφή και διερεύνηση της σχέσεως Butler-Volmer	92
Μέτρηση της υπερτάσεως η	102
Υπέρταση διαχύσεως ή εκ διαφοράς συγκεντρώσεως	103
Τροφοδοσία της μεσεπιφάνειας σε ιόντα	104
Στοιβάδα διαχύσεως	105
Οριακό ρεύμα διαχύσεως ή οριακή πυκνότητα ρεύματος διαχύσεως	106
Καθοδική πορεία-αποφόρτιση ιόντων $H^+$	109
Καθοδική πορεία-αποφόρτιση μετάλλων	110
Ανοδική πορεία-αποφόρτιση ανιόντων	113
Ηλεκτροχημικό σύστημα παραγωγής ενέργειας (Γαλβανικό στοιχείο)	115
Ηλεκτροχημικό σύστημα παραγωγής ουσιών (Ηλεκτρολυτικό στοιχείο)	117
Πείραμα-Μετρήσεις	122
Υπολογισμοί-Αποτελέσματα	
 <b>III ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ</b>	
 <b>ΙΞΩΔΕΣ</b>	<b>127</b>
Φαινόμενα μεταφοράς	127
Ορισμός συντελεστού ιξώδους	128
Υπολογισμός συντελεστού ιξώδους αραιού αερίου	130
Εξίσωση Poiseuille	133
Πείραμα-Μετρήσεις	136
Προσδιορισμός σχετικού ιξώδους καθαρού υγρού ή διαλύματος με το ιξωδόμετρο Ostwald	136
Αποτελέσματα-Υπολογισμοί	138

<b>ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ</b>	141
Διεργασίες μεταφοράς	141
Ηλεκτρική αγωγμότητα	142
Μέτρηση της αγωγμότητας διαλυμάτων ηλεκτρολυτών	144
Μοριακή και ισοδύναμη αγωγμότητα	147
Αγωγμότητα διαλυμάτων ηλεκτρολυτών	148
Κίνηση ιόντων υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου	150
Αλληλεπιδράσεις ιόντων σε διαλύματα ηλεκτρολυτών	155
Εξάρτηση της μοριακής αγωγμότητας από την συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη	157
Προσδιορισμός μοριακής αγωγμότητας ηλεκτρολύτη σε άπειρη αραίωση	162
Μηχανισμός μεταφοράς πρωτονίων	163
Εξάρτηση της ισοδύναμης αγωγμότητας από την θερμοκρασία	164
Επίδραση πεδίου υψηλής εντάσεως και υψηλών συχνοτήτων επί της αγωγιμότητας	165
Προσδιορισμός της σταθεράς ιονισμού ασθενούς οξέος	165
Προσδιορισμός της σταθεράς ιονισμού ύδατος	167
Προσδιορισμός της διαλυτότητας δυσδιάλυτου όλατος	168
Αγωγιμομετρικές τιτλοδοτήσεις	169
Πείραμα-Μετρήσεις	175
Αποτελέσματα-Υπολογισμοί	177
<b>ΑΡΙΘΜΟΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ</b>	180
Μεταφορά ιόντων σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα	180
Επίδραση της συγκεντρώσεως του ηλεκτρολύτη στους αριθμούς μεταφοράς των ιόντων του	183
Επίδραση της εφυδατώσεως στους αριθμούς μεταφοράς	184
Μέθοδοι προσδιορισμού του αριθμού μεταφοράς ιόντων	185
Μέθοδος Hittorf	185
Μέθοδος της κινούμενης διαχωριστικής στιβάδας	190
Πείραμα-Μετρήσεις	192
Αποτελέσματα-Υπολογισμοί	194
<b>IV ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ</b>	197
Εισαγωγή	197
Μετρήσεις ταχυτήτων	198
Νόμοι ταχυτήτων	202
Ανάλυση κινητικών αποτελεσμάτων	204
i. Διαφορική μέθοδος	204
ii. Μέθοδος ολοκληρώσεως	206

<b>Αντιδράσεις πρώτης τάξεως</b>	<b>207</b>
Αντιδράσεις μηδενικής τάξεως	209
Αντιδράσεις δευτέρας τάξεως	210
Αντιδράσεις τρίτης τάξεως	212
Αντιδράσεις η τάξεως	213
Σύγκριση των μεθόδων, διαφορικής και ολοκληρώσεως	214
Αμφίδρομες αντιδράσεις	214
Αλυσωτές αντιδράσεις	216
Επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα των αντιδράσεών	218
Θεωρίες ταχύτητας αντιδράσεως	220
Θεωρία της μεταβατικής καταστάσεως	223
Πείραμα-Μετρήσεις	229
Υπολογισμοί-Αποτελέσματα	231
<b>V ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΡΑΔΙΟΧΗΜΕΙΑΣ</b>	<b>235</b>
1. Ο πυρήνας του ατόμου	235
2. Φυσική ραδιενέργεια	243
3. Άλληλεπίδραση ραδιενέργειας και ύλης	256
4. Ανίχνευση πυρηνικών ακτινοβολιών	263

Η ερμηνεία των φασμάτων αποτελεί μία από τις κυριώτερες πηγές πληροφοριών για την δομή και τις φυσικές ιδιότητες των μορίων. Ενώ τα μακροσκοπικά θερμοδυναμικά και κινητικά δεδομένα καθορίζουν έμμεσα τα δυναμικά αλληλεπίδρασης των μορίων, οι διάφορες φασματοσκοπίες παρέχουν άμεσα πληροφορίες ακόμη και για ενδομοριακές ιδιότητες όπως η γεωμετρία, η κατανομή φορτίου, η ισχύς δεσμού, οι ηλεκτρικές πολωσιμότητες και πολλές άλλες.

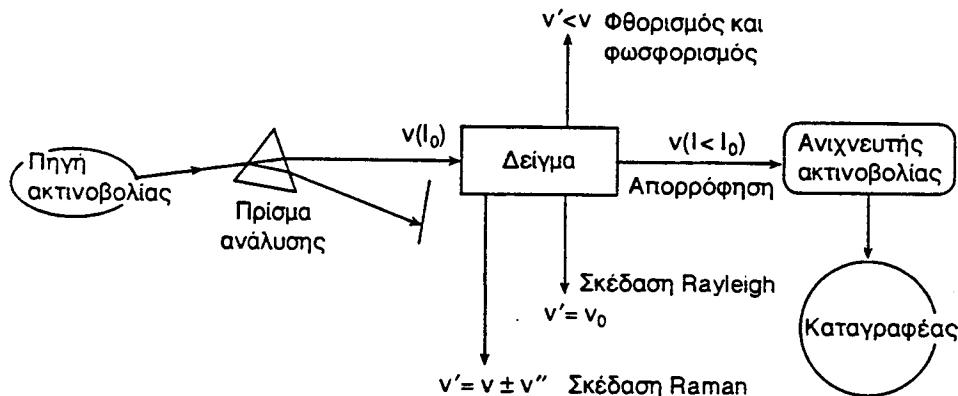
Ανάλογα με την ενέργεια των φωτονίων και τον φυσικό μηχανισμό αλληλεπίδρασης ύλης και ακτινοβολίας, έχουν αναπτυχθεί πολλά είδη φασματοσκοπίας. Το κάθε είδος απαιτεί διαφορετικές πειραματικές τεχνικές και διατάξεις, παρέχει δε διαφορετική μοριακή πληροφορία. Στα επόμενα δύο πειράματα λαμβάνονται και αναλύονται φάσματα ορατού, που φέρουν δονητική υφή και φάσματα υπερύθρου, που φέρουν περιστροφική υφή.

### Γενικά περί φασμάτων

Τα φάσματα των μορίων οφείλονται είτε στην απλή απορρόφηση και απλή εκπομπή φωτονίων, είτε στην σκέδαση ακτινοβολίας. Εδώ θα ασχοληθούμε με την φασματοσκοπία απλής απορρόφησης ορατού και υπερύθρου, που βασίζεται στην διέγερση των ηλεκτρονιακών, δονητικών και περιστροφικών ενεργειακών σταθμών των μορίων. Στο φαινόμενο της σκέδασης βασίζονται η φθορισμομετρία, η φασματοσκοπία Raman κλπ. Στην περίπτωση αυτή το μοριακό σύστημα απορροφά και επανεκπέμπει φωτόνια μεταλλαγμένης συχνότητας.

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται για την λήψη ενός φάσματος απορρόφησης αποτελείται από τέσσερις βασικές μονάδες (σχήμα 1): την πηγή ακτινοβολίας, το πρίσμα που αναλύει τις συχνότητες δέσμης της ακτινοβολίας, το δείγμα, το οποίο απορροφά και διασπείρει μέρος της διερχόμενης δέσμης, και τον ανιχνευτή, ο οποίος μετρά την ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας. Ένα φάσμα λαμβάνεται με την μέτρηση και καταγραφή της έντασης της εξερχόμενης από το δείγμα ακτινοβολίας συναρτήσει της συχνότητας της ακτινοβολίας που εισέρχεται σε αυτό (VIS) ή εξέρχεται (IR\*) από αυτό. Συγκεκριμένα μετρείται η διαπερατότητα, (T), που

\* Η πειραματική διάταξη λήψης φάσματος στο υπέρυθρο, (IR), διαφέρει από αυτή του σχήματος 1, στο ότι η ανάλυση συχνοτήτων της δέσμης γίνεται με φράγμα μετά την διέλευση της ακτινοβολίας από το δείγμα.



**Σχήμα 1.** Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης λήψης φάσματος. Ι και ν είναι η ένταση και η συχνότητα της ακτινοβολίας.

ορίζεται μέσω του λόγου των εντάσεων της διερχόμενης προς την προσπίπτουσα δέσμη,  $T = I/I_0$ . Η σύνδεση του φαινομένου της απορρόφησης με την φύση του σώματος που απορροφά γίνεται βάσει του νόμου Beer-Lambert, ο οποίος διατυπώνεται μέσω του λογαρίθμου της διαπερατότητας ή αλλοιώς απορρόφησης,  $A = -\log_{10} T$ ,

$$A = \epsilon b c, \quad (1)$$

όπου  $\epsilon$  ( $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) είναι η γραμμομοριακή απορροφητικότητα, χαρακτηριστική του σώματος που απορροφά και  $b$  ( $\text{cm}$ ),  $c$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) είναι το πάχος και η συγκέντρωση ομογενούς δείγματος. Ο νόμος αυτός παράγει το ε συναρτήσει της συχνότητας ακτινοβολίας για όλους τους τύπους φασματοσκοπίας απορρόφησης εφοσον η προσπίπτουσα δέσμη είναι μονοχρωματική και οι συγκεντρώσεις του δείγματος είναι σχετικά μικρές ( $< 0.5 \text{ M}$  για υγρά δείγματα).

χαρακτηριστικές ενεργειακές μεταπώσεις των μορίων. Η συχνότητα ν μιας φασματικής γραμμής (κορυφής) είναι ίση με την συχνότητα του αντίστοιχου φωτονίου, που προκαλεί διέγερση του μορίου από μια ενεργειακή στάθμη  $E'$  σε μία άλλη υψηλότερης ενέργειας,  $E''$ ,

$$E'' - E' = h\nu, \quad (2)$$

όπου  $\hbar = 6.626069 * 10^{34} \text{ J s}$  είναι η σταθερά Planck και η συχνότητα ν μετρείται σε  $\text{s}^{-1}$ . Ένας άλλος τρόπος παρουσιασης της συχνότητας, συνηθισμένος στην φασματοσκοπία υπερύθρου, γίνεται μέσω των κυματαριθμών  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) =  $1/\lambda$ , όπου  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος. Επειδή δε  $\lambda\nu = c$ , όπου  $c$  η ταχύτητα του φωτός, ισχύει

$$\tilde{v} = 1/\lambda = (1/c)v = (E'' - E') / hc \quad (3)$$

### Παραδείγματα (μετατροπής μονάδων)

Το μήκος κύματος  $\lambda = 400$  nm ισοδυναμεί σε κυματαριθμούς  $\tilde{v} = 1/(400 \text{ nm}) = 1 / (4 * 10^{-5} \text{ cm}) = 2.50 * 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , ή σε συχνότητα  $v = c/\lambda = 3 * 10^{10} \text{ cm s}^{-1} / (4 * 10^{-5} \text{ cm}) = 7.5 * 10^{14} \text{ s}^{-1}$ . Συνηθίζεται επίσης οι ενεργειακές διαφορές να αναφέρονται σε ποσότητα ενός mole αντιστοίχων φωτών. Για ένα mole φωτονίων μήκους κύματος 700 nm (που αντιστοιχούν σε διαφορά  $E'' - E'$ ) θα ισχύει,  $(E'' - E')N = hcN/\lambda = 2.86 * 10^4 \text{ kcal mol}^{-1}$ . nm/700 nm =  $40.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ , όπου N είναι ο αριθμός Avogadro ίσος με  $6.02 * 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ . Δίνονται οι ακόλουθες χρήσιμες μετατροπές μονάδων:

$$1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm} = 0.1 \text{ nm}$$

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J} = 4.184 * 10^7 \text{ erg}$$

$$1 \text{ eV} = 23.06 \text{ kcal mol}^{-1} = 1.602 * 10^{-19} \text{ J} = 8066 \text{ cm}^{-1}$$

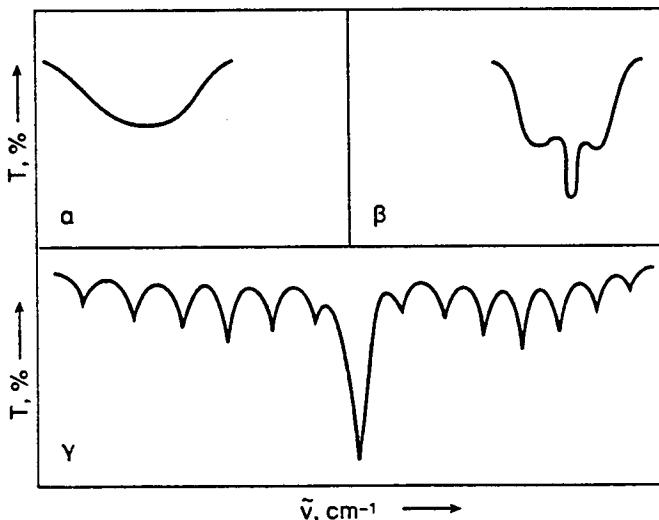
Φωτόνια διαφορετικής ενέργειας διεγείρουν διαφορετικές κινήσεις (βαθμούς ελευθερίας) των μορίων. Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται ορισμένα είδη ενέργειακών μεταπτώσεων και οι αντίστοιχες περιοχές συχνοτήτων της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που τις προκαλεί.

Πίνακας 1

Περιοχή	$\lambda$		$\tilde{v}$	$\Delta E$	$v$	Κίνηση που επηρεάζεται κατά την απορρόφηση ακτινοβολίας
	Å	nm	cm <sup>-1</sup>	kcal/mol	sec <sup>-1</sup>	
Υπεριώδες	2,000	200	50,000	143.0	$15 * 10^{15}$	Τροχιακή κίνηση ηλεκτρονίων
	2,500	250	40,000	114.4	$12 * 10^{15}$	
	3,000	300	33,333	95.3	$1.0 * 10^{15}$	
	3,500	350	28,571	81.7	$8.7 * 10^{14}$	
	4,000	400	25,000	71.5	$7.5 * 10^{14}$	
	4,500	450	22,222	63.5	$6.6 * 10^{14}$	
	5,000	500	20,000	57.2	$6.0 * 10^{14}$	
	5,500	550	18,182	52.0	$5.4 * 10^{14}$	
	6,000	600	16,666	47.7	$5.0 * 10^{14}$	
	6,500	650	15,385	44.0	$4.6 * 10^{14}$	
ορατό	7,000	700	14,286	40.8	$4.2 * 10^{14}$	Δονητική κίνηση πυρήνων
	10,000	1,000	10,000	28.6	$3 * 10^{14}$	
	50,000	5,000	2,000	5.8	$6 * 10^{13}$	
	100,000	10,000	1,000	2.86	$3 * 10^{13}$	
μικροκύματα	$10^8$	$10^7$	10	$3 * 10^{-2}$	$3 * 10^{11}$	Μεταπτωτική κίνηση ηλεκτρονιακού spin
	$10^{10}$	$10^9$	0.1	$3 * 10^{-4}$	$3 * 10^9$	Μεταπτωτική κίνηση πυρηνικού spin
ραδιοκύματα	$10^{12}$	$10^{11}$	0.001	$3 * 10^{-6}$	$3 * 10^7$	Μεταπτωτική κίνηση πυρηνικού spin

## Μορφή φασμάτων

Επειδή απορρόφηση ακτινοβολίας δεν γίνεται μόνο για συχνότητες που ικανοποιούν την σχέση (2) αλλά και για συχνότητες παραπλήσιες της ν, τα φάσματα δεν είναι απλές γραμμές, αλλά έχουν εύρος, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα (2).



**Σχήμα 2.** Ενδεικτική μορφή φασματικής γραμμής υπερύθρου, που λαμβάνεται με (α) χαμηλή, (β) μεσαία και (γ) υψηλή διακριτικότητα στο φασματοφωτόμετρο.

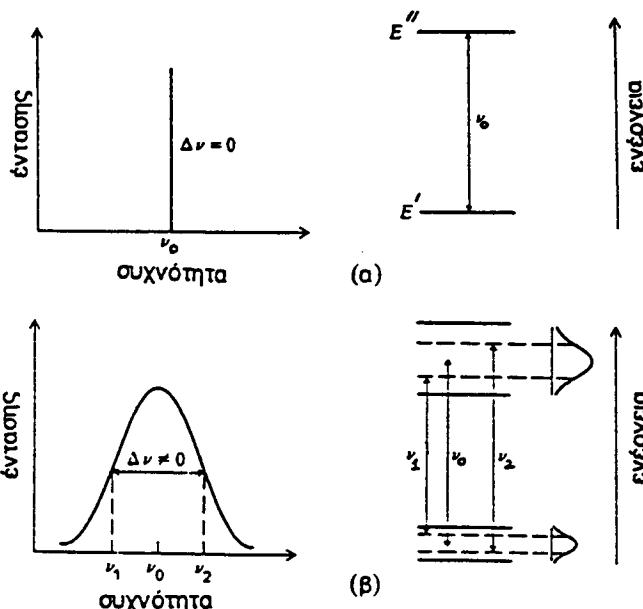
Επί πλέον, οι φασματικές γραμμές ενίστε φέρουν υφή που διακρίνεται μόνο μετά από κατάλληλη ανάπτυξη του φάσματος (σχήμα 2). Η υφή αυτή οφείλεται συνήθως σε σύγχρονες και διαφορετικής φύσης ενεργειακές μεταπτώσεις των μορίων, όπως οι ηλεκτρονιακές, δονητικές και περιστροφικές μεταπτώσεις. Τέτοια φάσματα αναλύονται στα δύο πειράματα που ακολουθούν.

Η μορφή κάθε απλής καμπύλης απορρόφησης καθορίζεται από μικροσκοπικούς παράγοντες, όπως η κβαντική φύση του φαινομένου απορρόφησης ακτινοβολίας, όσο και από μακροσκοπικούς παράγοντες, που καθορίζουν την μέση διαμοριακή δομή των μοριακών συστημάτων.

Η κβαντική μηχανική προβλέπει ότι οι ενέργειες των διηγερμένων καταστάσεων των μορίων δεν είναι πλήρως καθορισμένες, ακολουθούν δε κατανομή Lorentz,

$$g(E) = (h/\tau) / ((E - E')^2 + (h/2\tau)^2), \quad (4)$$

όπου η σταθερά τ χαρακτηρίζει τον "χρόνο ζωής" της κατάστασης και  $E''$  είναι η περισσότερο πιθανή τιμή της ενέργειας της διηγερμένης κατάστασης. Η αναπόφευκτη ασάφεια στην ενέργεια μιας διηγερμένης κατάστασης ενός μορίου σχετίζεται με την αρχή της αποπροσδιοριστίας σε ενεργειακή έκδοση. Συγκεκριμένα από την κατανομή Lorentz ευρίσκεται ότι το εύρος της καμπύλης,  $\Delta E$ , στο μισό του ύψους της ικανοποιεί την σχέση  $\Delta E \cdot \tau = h$ . Το αντίστοιχο φασματικό εύρος,  $\Delta\nu = \Delta E/hc$ , ονομάζεται φυσικό εύρος φασματικής γραμμής (σχήμα 3).



**Σχήμα 3.** Αναπαράσταση προέλευσης φυσικού εύρους φασματικής γραμμής.  
 (α)  $\Delta E' = \Delta E'' = 0$ , (β)  $\Delta E' \neq 0$ ,  $\Delta E'' \neq 0$ .

Το εύρος αυτό είναι εν γένει πολύ μικρό. Παραδείγματος χάριν, για την δονητική μετάπτωση των  $2989 \text{ cm}^{-1}$  του HCl ισχύει  $\Delta\nu = 5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ . Η τιμή αυτή είναι κατά πολύ μικρότερη των παρατηρούμενων ευρών της τάξης των  $1-5 \text{ cm}^{-1}$ .

Μεγαλύτερη συνεισφορά στην διαμόρφωση των γραμμών απορρόφησης έχει το φαινόμενο Doppler. Σύμφωνα με το φαινόμενο αυτό, οι παρατηρούμενες συχνότητες διεγέρσεως των μορίων διαφέρουν από τις πραγματικές κατά διαδικασίας ταχύτητας των μορίων,  $v$ ,

$$\delta\nu = (u/c)v, \quad (5)$$

όπου ν είναι η πραγματική συχνότητα διεγέρσεως του μοριακού συστήματος και  $c$  η ταχύτητα του φωτός. Επειδή οι ταχύτητες των μορίων ακολουθούν την κατανομή Maxwell,  $f(u) = A \exp(-mu^2/2kT)$ , όταν το φαινόμενο Doppler είναι σημαντικό, οι καμπύλες απορρόφησης προσομοιάζουν με καμπύλες Gauss,  $\exp(-mc^2(\delta v/v)^2/2kT)$ . Εύκολα υπολογίζεται το εύρος μιας τέτοιας καμπύλης στο μισό του ύψους της.

$$\Delta v = (2v/c) * \{(2kT/m) \ln 2\}^{1/2}, \quad (6)$$

όπου  $k$  είναι η σταθερά Boltzmann και  $m$  είναι η μάζα του μορίου. Εξετάζοντας πάλι την δονητική μετάπτωση του HCl σε θερμοκρασία 300 K ευρίσκουμε ότι  $\Delta v = 0.003 \text{ cm}^{-1}$ . Επομένως ούτε αυτός ο παράγοντας διαμορφώνει κύρια τη μορφή των γραμμών απορρόφησης στο υπέρυθρο. Επειδή όμως το εύρος  $\Delta v$  είναι ανάλογο της συχνότητας,  $v$ , το φαινόμενο Doppler θα επηρεάζει σημαντικά τις φασματικές γραμμές που οφεύλονται σε ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις, (κύρια στο ορατό).

Η μορφή των φασματικών γραμμών υπερύθρου και χαμηλότερων συχνοτήτων επηρεάζεται κύρια από τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Μέσω της στατιστικής μηχανικής προβλέπεται ότι η απορρόφηση έχει μορφή καμπύλης Lorentz,

$$A(v) = A_0 (N' - N'') v \Delta v / \{(v - v_T)^2 + (\Delta v)^2\}, \quad (7)$$

όπου  $\Delta v = 1/2\pi$  είναι το εύρος της καμπύλης απορρόφησης,  $v$  είναι ο μέσος χρόνος μεταξύ συγκρούσεων των μορίων,  $hv_T$  είναι η ακριβής ενέργεια διεγέρσεως και  $N'$ ,  $N''$  είναι οι πληθυσμοί της αρχικής και τελικής κατάστασης των μορίων κατά την συγκεκριμένη μετάπτωση. Ο χρόνος της προσεγγίζεται μέσω της κινητικής θεωρίας από την σχέση  $\tau = 1/\pi \sigma^2 u N$ , όπου  $\sigma$  είναι η ενεργή διάμετρος μορίου,  $u$  είναι η μέση μοριακή ταχύτητα και  $N$  είναι η συγκέντρωση των μορίων. Για ένα μόριο με  $\sigma = 0.4 \text{ nm}$ ,  $u = 100 \text{ m s}^{-1}$ , και πίεση 0.1 Torr, προκύπτει ότι  $\Delta v = 0.1 \text{ cm}^{-1}$ . Η τιμή αυτή υποδεικνύει ότι οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις επηρεάζουν κατά κύριο λόγο την μορφή των φασματικών γραμμών που οφεύλονται σε περιστροφικές μεταπτώσεις. Γι' αυτό, καλυτέρευση του διαχωρισμού τέτοιων γραμμών επιτυγχάνεται με την ελάττωση της πίεσης των δειγμάτων.

Το ύψος των καμπυλών απορρόφησης, ειδικά στο υπέρυθρο, είναι ανάλογο της διαφοράς των πληθυσμών της αρχικής και της τελικής κατάστασης της μετάπτωσης, σχέση (7). Επειδή οι πληθυσμοί ακολουθούν την κατανομή Boltzmann, για ένα δείγμα θερμοκρασίας  $T$ , θα ισχύει

$$N' - N'' = N' (1 - N''/N') = N' (1 - \exp(-hv/kT)) \quad (8)$$

Επομένως, μπορούμε αλλοιώς να παραπορήσουμε ότι η απορρόφηση εξαρτάται από τον πληθυσμό της αρχικής κατάστασης, N', και από την διαφορά ενεργειών της αρχικής και της τελικής κατάστασης.

Δύο επίσης χαρακτηριστικά των οργάνων επηρεάζουν την μορφή των φασμάτων. Πρώτον, η ταχύτητα λήψης του φάσματος, διότι απαιτεί κατάλληλη ρύθμιση του εύρους συχνοτήτων της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο δείγμα κατά την διάρκεια λήψης του φάσματος. Μεγάλες ταχύτητες απαιτούν μεγάλα εύρη και συνεπώς μικρή διακριτική ικανότητα στο δργανο (σχήμα 2). Ένας δεύτερος παράγοντας είναι ο λόγος σήματος προς θόρυβο. Πάντα σε κάθε ηλεκτρονικό δργανο υπάρχουν τυχαίες μεταπτώσεις στα σήματα των στοιχείων του με συνέπεια τα φάσματα να φέρουν θόρυβο. Η επίδραση του τυχαίου θορύβου μπορεί να ελαττωθεί με την λήψη και διθροισμή πολλών φασμάτων μαζί.

## ΦΑΣΜΑ ΟΡΑΤΟΥ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΙΩΔΙΟΥ

Η απορρόφηση ακτινοβολίας στο ορατό τμήμα του φάσματος του φωτός του I<sub>2</sub> (490-650 nm) αποδίδεται στην ηλεκτρονιακή μετάπτωση από την θεμελιώδη, X<sup>1</sup> Σg, στην B<sup>3</sup> Π<sub>0+u</sub> ενεργειακή κατάσταση του μορίου (σχήμα 4a). Παράλληλα όμως επιτρέπονται και λαμβάνουν χώρα δονητικές και περιστροφικές μεταπτώσεις όπως διακρίνεται στην υφή του φάσματος. Στο συγκεκριμένο πείραμα αναλύεται η υφή του φάσματος και προσδιορίζονται τα αντίστοιχα δυναμικά αλληλεπίδρασης των ατόμων ιωδίου.

## Ερμηνεία φασμάτων ορατού

Κατά την αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης λαμβάνουν χώρα πολλών ειδών ενεργειακές μεταπτώσεις. Το κάθε είδος μετάπτωσης προκύπτει από διαφορετικό τρόπο σύζευξης του ηλεκτρικού και του μαγνητικού πεδίου της ακτινοβολίας με το μοριακό σύστημα. Εδώ θα ασχοληθούμε με ηλεκτρικές διπολικές μεταπτώσεις, δηλαδή με μεταπτώσεις που οφείλονται στην αλληλεπίδραση μόνον του ηλεκτρικού πεδίου της ακτινοβολίας με τα "στιγμαία" δίπολα των μορίων.

Η κβαντική μηχανική προβλέπει ότι μία μετάπτωση από την A στην B ενεργειακή κατάσταση ενός μορίου είναι εφικτή, (επιτρεπτή), όταν η διπολική ροπή μετάπτωσης, D<sub>BA</sub>, διαφέρει από το μηδέν,

$$D_{BA} = \int \Psi_B^* d\Psi_A dr \neq 0, \quad (9)$$

όπου  $d = -\sum_e e r_e + \sum_n e Z_n R_n$  είναι ο τελεστής διπολικής ροπής του μορίου και  $r_e, R_n$  είναι τα ανύσματα θέσης των ηλεκτρονίων και των πυρήνων αντίστοιχα. Το διαφορικό dr περιλαμβάνει όλους τους βαθμούς ελευθερίας του μορίου. Στην αντίθετη περίπτωση η μετάπτωση χαρακτηρίζεται ως απαγορευ-

μένη. Σχέσεις αυτού του είδους ονομάζονται κανόνες επιλογής, επειδή υποδεικνύουν τις καταστάσεις που μπορούν επιλεκτικά να συνδεθούν κατά μία ενεργειακή μετάπτωση. Οι συμμετρίες των κυματοσυναρτήσεων  $\Psi_{A,B}$  πρέπει να ταιριάζουν κατάλληλα με τη συμμετρία του τελεστή της διπολικής ροπής, προκειμένου η διπολική ροπή μεταπτώσεως να μην μηδενίζεται. Επειδή η συμμετρία μιας κυματοσυνάρτησης υποδεικνύεται από τους κβαντικούς αριθμούς που την χαρακτηρίζουν, οι κανόνες επιλογής διατυπώνονται σαν σχέσεις μεταξύ κβαντικών αριθμών των καταστάσεων του μοριακού συστήματος. Η δυσκολία προσδιορισμού των κατάλληλων κβαντικών αριθμών, που χαρακτηρίζουν τις κυματοσυναρτήσεις των μορίων, μας επιβάλλει να στηρίξουμε μια γενική ανάλυση σε ειδικά μοντέλα. Συνήθως θεωρούμε μοντέλο διατομικού μορίου, το οποίο χαρακτηρίζεται από τρεις στροφορμές (επιπλέον δεν εξετάζουμε το spin των πυρήνων):

- a. το spin των τηλεκτρονίων  $S$  (καθώς και η προβολή στον άξονα του μορίου  $S_Z$ ) με αντίστοιχο κβαντικό αριθμό  $S$  ( $\Sigma$ ).
- b. η τροχιακή στροφορμή των τηλεκτρονίων  $L$  (καθώς και η προβολή στον άξονα του μορίου  $L_Z$ ) με αντίστοιχο κβαντικό αριθμό  $L$  ( $\Lambda$ ) και
- c. η συνολική στροφορμή  $J$ , που περιλαμβάνει την στροφορμή λόγω περιστροφής του πυρηνικού στελέχους του μορίου και την συνολική στροφορμή των ηλεκτρονίων (καθώς και η προβολή στον άξονα του μορίου  $J_Z$ , που εμπεριέχει μόνο την προβολή της συνολικής στροφορμής των ηλεκτρονίων) με αντίστοιχο κβαντικό αριθμό  $J$  ( $\Omega$ ).

Βάσει των κβαντικών αριθμών των στροφορμών διατυπώνονται οι κανόνες επιλογής για τηλεκτρονιακές μεταπτώσεις (οι πυρήνες θεωρούνται ακίνητοι),

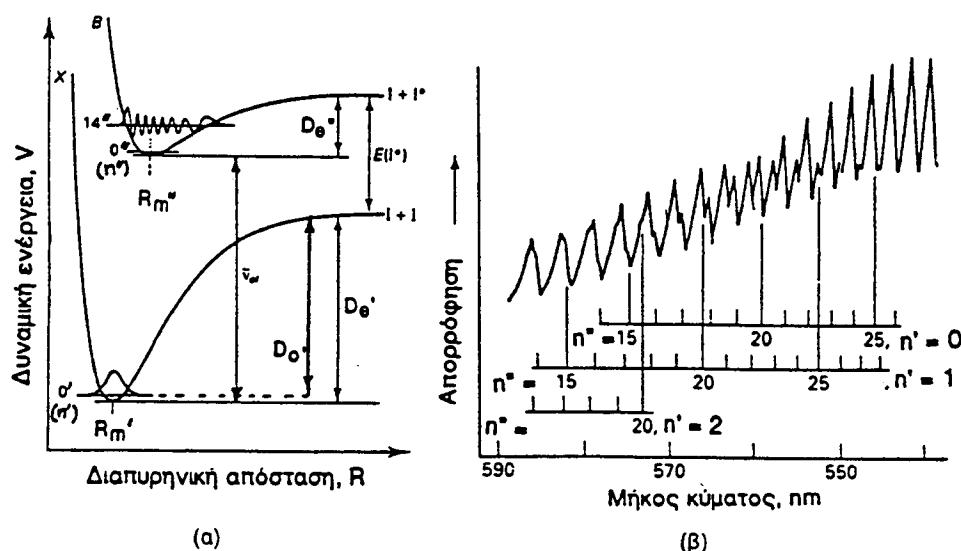
$$\begin{aligned} \Delta S &= 0, \Delta \Sigma = 0 \text{ (για ασθενή σύζευξη τροχιακής στροφορμής και spin),} \\ \Delta \Lambda &= 0, \pm 1, \Delta \Omega = 0, \pm 1, \\ \Delta J &= 0, \pm 1 \text{ (όχι όμως } J = 0 - J = 0 \text{ και } \Omega = 0 - \Omega = 0 \text{ όταν } \Delta J \neq 0\text{),} \\ g &\rightarrow u \text{ (αλλαγή συμμετρίας ως προς κέντρο, parity)} \end{aligned}$$

Η μετάπτωση  $X^1 \Sigma_g - B^3 \Pi_{g+u}$  του  $I_2$  που πρόκειται να μελετηθεί χαρακτηρίζεται βάσει αυτών των κανόνων ως απαγορευμένη, διότι κατ' αυτήν η πολλαπλότητα του spin αλλάζει ( $2S + 1 = 1 - 3$ ). Παρ' όλα αυτά η μετάπτωση λαμβάνει χώρα επειδή σε αυτήν την περίπτωση εμφανίζεται ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ τροχιακής στροφορμής και spin, οπότε ο αντίστοιχος κανόνας επιλογής, που βασίστηκε σε μοντέλο μη σύζευξης  $S$  και  $L$ , χάνει τη ισχύ του.

Στις τηλεκτρονιακές μεταπτώσεις των μοριακών συστημάτων οφείλεται η απορρόφηση του ορατού τμήματος της ακτινοβολίας (VIS). Οι παρατηρούμε-

νες καμπύλες απορρόφησης του ορατού έχουν εν γένει μεγάλα εύρη (- 100 nm), ενίοτε δε εμφανίζουν λεπτή υφή δταν ληφθούν με φασματοφωτόμετρο μεγάλης διακριτικής ικανότητας (- 0.1 nm). Παρατηρείται δηλαδή ένα πλήθος λεπτών κορυφών, (εύρους - 1 nm), να επικάθεται στην κύρια καμπύλη απορρόφησης, (σχήμα 1β), που οφείλεται σε σύγχρονες προς την ηλεκτρονιακή δονητικές και περιστροφικές μεταπτώσεις. Οι σύγχρονες δονητικές μεταπτώσεις αυτού του είδους χαρακτηρίζονται ως επιτρεπτές. Αντίστοιχοι κανόνες επιλογής (περιορισμοί δηλαδή στις μεταπτώσεις) ισχύουν μόνο για μεταπτώσεις κατά τις οποίες η ηλεκτρονιακή δομή του μοριακού συστήματος δεν αλλάζει.

Σε καθαρά δονητικές και περιστροφικές μεταπτώσεις οφείλεται η απορρόφηση ακτινοβολίας στο υπέρυθρο (IR). Η επόμενη άσκηση ασχολείται με την ανάλυση ενός τέτοιου φάσματος υπερύθρου αερίων. Το  $I_2$  όμως, λόγω συμμετρίας, δεν δίνει απορρόφηση στο υπέρυθρο και ως εκ τούτου η ανάλυση της λεπτής υφής του φάσματος ορατού παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για την δομή του μορίου. Συγκεκριμένα, στην παρούσα άσκηση θα προσδιορισθούν τα δυναμικά αλληλεπίδρασης ατόμων ιωδίου στη θεμελιώδη (X) και διηγερμένη (B) ηλεκτρονιακή κατάσταση του  $I_2$ .



Σχήμα 4. α) Διάγραμμα δυναμικών αλληλεπίδρασης μοριακού ιωδίου.  
β) Τμήμα φάσματος ορατού μοριακού ιωδίου με αντίστοιχη απόδοση των απορροφήσεων σε δονητικές μεταπτώσεις.

Αυτό είναι δυνατό διότι η κβαντική μηχανική μας δίνει τη δυνατότητα συσχέτισης των δυναμικών με τις δονητικές ενεργειακές στάθμες και έμμεσα με την παραπηρούμενη λεπτή υφή των φασμάτων. Αναλυτικότερα, για το μοντέλο του αρμονικού ταλαντωτή,

$$V(R) = \frac{1}{2} K (R - R_m)^2, \quad (10)$$

όπου  $R_m$  είναι η θέση του ελάχιστου του δυναμικού και  $K$  είναι η σταθερά του ελατηρίου, προβλέπονται από την θεωρία διακριτές ενεργειακές στάθμες,

$$G(n) = \tilde{v}_e \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad \text{με } n = 1, 2, \dots, \quad (11)$$

όπου η ενέργεια  $G$  μετρείται σε  $\text{cm}^{-1}$ . Η σταθερά  $\tilde{v}_e$  συνδέεται με την σταθερά του ελατηρίου μέσω της σχέσης

$$K = \mu (2\pi c \tilde{v}_e)^2 = 2.968 \cdot 10^{14} \mu \tilde{v}_e^2. \quad (12)$$

Από την δεύτερη σχέση η  $K$  δίδεται σε  $\text{cm}^{-3}$  όταν η  $\tilde{v}_e$  μετρείται σε  $\text{cm}^{-1}$ .  $\mu = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$  είναι η αντιγμένη μάζα του μορίου σε μονάδες ατομικού βάρους, δηλαδή  $\mu$  είναι ατομικό βάρος, (κλίμακα Aston).

Ένα ακριβέστερο μοντέλο δυναμικού είναι αυτό του Morse,

$$V(R) = D_e (1 - e^{-\beta(R-R_m)})^2 \quad , \quad (13)$$

όπου  $D_e$  και  $R_m$  είναι το βάθος και η θέση του ελαχίστου του δυναμικού. Οι προβλεπόμενες δονητικές ενεργειακές στάθμες δίδονται από μία έκφραση που μοιάζει με αυτή του αρμονικού ταλαντωτή αλλά είναι βελτιωμένη κατά έναν όρο,

$$G(n) = \tilde{v}_e \left( n + \frac{1}{2} \right) - \tilde{v}_e x_e \left( n + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (14)$$

Οι σταθερές  $\tilde{v}_e$  και  $x_e$  (καθαρός αριθμός) συνδέονται με τις σταθερές του δυναμικού μέσω των σχέσεων

$$\hbar D_e = (2\pi^2 c \mu / \beta^2) \tilde{v}_e^2 \quad \text{και} \quad \hbar \beta^2 = (8\pi^2 c \mu) \tilde{v}_e x_e \quad (15)$$

$$D_e = 1.483 \cdot 10^{-2} \mu \tilde{v}_e^2 / \beta^2 \quad \beta^2 = 5.932 \cdot 10^{-2} \mu \tilde{v}_e x_e \quad (15a)$$

Στις σχέσεις 15a,  $\mu$  είναι σε μονάδες ατομικού βάρους,  $\tilde{v}_e$  και  $D_e$  είναι σε  $\text{cm}^{-1}$  και  $\beta$  σε  $\text{A}^{-1}$ .

Εμπειρικά, η εξάρτηση των δονητικών ενεργειακών σταθμών από τον κβαντικό αριθμό ( $n$ ) περιγράφεται με σειρά γενικής μορφής

$$G(n) = \tilde{v}_e \left( n + \frac{1}{2} \right) - \tilde{v}_e x_e \left( n + \frac{1}{2} \right)^2 + \tilde{v}_e y_e \left( n + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (16)$$

όπου οι φασματοσκοπικές σταθερές  $\tilde{v}_e$ ,  $\tilde{v}_e x_e$ ,  $\tilde{v}_e y_e$  κλπ προσδιορίζονται πειραματικά μέσω της ανάλυσης των φασμάτων. Η ομοιότητα των εκφράσεων της  $G(n)$ , (σχέσεις (11), (14) και (16)), μας δίνει την δυνατότητα υπολογισμού των σταθερών  $K$  και  $D_e$ , β., από τις φασματοσκοπικές σταθερές μέσω των σχέσεων (12) και (15), και έτσι έμμεσα τον προσδιορισμό των αντίστοιχων δυναμικών αλληλεπίδρασης.

Τέλος, ο υπολογισμός των φασματοσκοπικών σταθερών βασίζεται στην συσχέτιση των ενεργειών των μορίων πριν και μετά την μετάπτωση, ( $E'$  και  $E''$  αντιστοίχως), με την συχνότητα της απορροφούμενης ακτινοβολίας,

$$v = (E'' - E') / hc . \quad (3)$$

Κατά το παρόν πείραμα αλλάζει συγχρόνως η ηλεκτρονιακή και δονητική κατάσταση ( $n' \rightarrow n''$ ) ενός μορίου, οπότε η ενέργεια  $E$  αναλύεται σε ηλεκτρονιακή,  $T$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), και δονητική μέσω της σχέσης

$$E / hc = T + G(n) \quad (17)$$

Οι περιστροφικές ενεργειακές μεταπτώσεις δεν παρατηρούνται στο προκείμενο πείραμα και γι' αυτό αγνοείται η περιστροφική κίνηση των μορίων.

Ορίζονται την απόσταση των ελαχίστων των δυναμικών με  $v_{el}$ ,

$$v_{el} = T'' - T' ,$$

μπορούμε να εκφράσουμε την συχνότητα μιας μετάπτωσης συναρτήσει των φασματοσκοπικών σταθερών μέσω των σχέσεων (3), (16) και (17),

$$\begin{aligned} \tilde{v}(n'', n') &= T'' + G(n'') - T' - G(n') \\ &= \tilde{v}_{el} + G(n'') - G(n') \\ &= \tilde{v}_{el} + \tilde{v}_e'' (n'' + 1/2) - \tilde{v}_e'' x_e'' (n'' + 1/2)^2 \\ &\quad - \tilde{v}_e' (n' + 1/2) + \tilde{v}_e' x_e' (n' + 1/2)^2 \end{aligned} \quad (18)$$

Εδώ αγνοήθηκε ο τρίτος όρος της σειράς (16) γιατί η συνεισφορά του είναι εν γένει μικρή, αφού διορθώνει την ενέργεια για υψηλής τάξης αναρμονικότητες στο δυναμικό.

Η έκφραση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ερμηνεία των φασμάτων εκλέγοντας κατάλληλα τις σταθερές  $\tilde{v}_e'$ ,  $\tilde{v}_e''x_e'$ ,  $\tilde{v}_e''$ ,  $\tilde{v}_e'''x_e''$ , ούτως ώστε οι φασματικές γραμμές να αναπαράγονται όσο το δυνατόν καλύτερα. Υπάρχει όμως ένας πιο εύκολος τρόπος υπολογισμού των σταθερών αυτών, μέσω της θεώρησης ενεργειακών διαφορών σε σχέση με μία συγκεκριμένη ηλεκτρονιακή στάθμη. Θεωρώντας για μία διηγερμένη κατάσταση το διάγραμμα της καμπύλης (Birge-Sponer),

$$\begin{aligned}\Delta \tilde{v}(n'') &= \tilde{v}(n'' + 1, n') - \tilde{v}(n'', n') \\ &= (\tilde{v}_e'' - 2\tilde{v}_e''x_e'') - (2\tilde{v}_e''x_e'')n''.\end{aligned}\quad (19)$$

παρατηρείται ότι η κλίση της ευθείας ισούται με  $-2\tilde{v}_e''x_e''$  και η τομή με τον άξονα  $\Delta \tilde{v}(n'')$  με  $\tilde{v}_e'' - 2\tilde{v}_e''x_e''$ . Ανάλογη θεώρηση μπορεί να γίνει και για διαφορές

$$\Delta \tilde{v}(n') = \tilde{v}(n'', n') - \tilde{v}(n'', n'+1) = (\tilde{v}_e' - 2\tilde{v}_e'x_e') - (2\tilde{v}_e'x_e')n'. \quad (20)$$

της θεμελιώδους κατάστασης. Η δλη ανάλυση διευκολύνεται με την οργάνωση των φασματικών δεδομένων σε πίνακα Deslandres μέσω του οποίου υπολογίζονται με εποπτικό τρόπο οι διαφορές συχνοτήτων. Στον πίνακα αυτό τοποθετούνται οι συχνότητες απορρόφησης  $\tilde{v}(n'', n')$ , (αναφερόμενες σε διεγέρσεις από την  $n'$  στην  $n''$  ενεργειακή στάθμη), αλλά και οι διαφορές  $\Delta v(n)$ , (σχέσεις 19 και 20), εντός παρενθέσεως όπως διακρίνεται στον πίνακα 2.

Τέλος, μετά τον υπολογισμό των σταθερών  $\tilde{v}_e'$ ,  $\tilde{v}_e''x_e'$  και των δύο ηλεκτρονιακών καταστάσεων, υπολογίζεται εύκολα η ενεργειακή απόσταση των σταθμών,  $\tilde{v}_{el}$ , μέσω της σχέσης (18).

### Ενέργεια Διασπάσεως Μορίου

Η ενέργεια που απαιτείται για την διάσπαση ενός διατομικού μορίου, που βρίσκεται στην θεμελιώδη δονητική στάθμη, συμβολίζεται με  $D_0$  και είναι μικρότερη του βάθους του δυναμικού αλληλεπίδρασης,  $D_e$ , λόγω ύπαρξης ενέργειας μηδενός (σχήμα 4).

$$D_e = D_0 + G(0) = D_0 + (1/2) \tilde{v}_e - (1/4) \tilde{v}_e x_e + \dots \quad (21)$$

Επειδή κβαντισμένες δονητικές στάθμες δεν υπάρχουν πάνω από την ενέργεια διάσπασης, η τιμή της σταθεράς  $D_e$  πρέπει να ισούται με την μέγιστη δυνατή τιμή του όρου  $G(n)$ , δηλαδή  $D_e = G(n_{max})$ . Στο δριό αυτό

## Πίνακας (Deslandres) 2

$n''$	0	1	2	$\langle \Delta v(n'') \rangle$	
$n'$	$a$ (A-a)	$(a-\beta)$	$\beta$ (B-B)	$(\beta-\gamma)$	$\gamma$ ...
...					...
14					
15	$A$ (a-A)	$(A-B)$	$B$ (b-B)	$(B-\Gamma)$	$\Gamma$ ...
16	$a$ ...	...	$b$ ...	...	$c$ ...
$\langle \Delta v(n') \rangle$	...	...	...	...	...

όπου  $a = v(14,0)$ ,  $\beta = v(14,1)$ ,  $\gamma = v(14,2)$  κλπ,  
και  $A = v(15,0)$ ,  $B = v(15,1)$ ,  $\Gamma = v(15,2)$  κλπ.

Μέσα σε παρένθεση παρουσιάζονται οι τιμές  $\Delta v(n'') = A - a$ , ..., και  $\Delta v(n') = a - \beta$ ... Επειδή οι διαφορές  $\Delta v(n'')$ , ανεξάρτητα από τον κβαντικό αριθμό  $n'$ , αναφέρονται στην ίδια ενεργειακή διαφορά (μεταξύ δονητικών καταστάσεων  $n'' + 1$  και  $n''$ ) της B διηγερμένης ηλεκτρονιακής καταστάσης, όλες οι ποσότητες σε παρένθεση κάθε σειράς του πίνακα πρέπει να είναι ίσες (π.χ.  $A - a = B - \beta$  κλπ.). Στην τελευταία στήλη του πίνακα αναγράφεται ο μέσος όρος αυτών των ποσοτήτων, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί στην γραφική παράσταση της  $\Delta v(n'')$  συναρτήσει του  $n''$ . Ανάλογα ισχύουν για τις διαφορές  $\Delta v(n')$ , όπως αυτές παρουσιάζονται στις στήλες του πίνακα (π.χ.  $a - \beta = A - B$  κλπ.).

Οι δονητικές στάθμες πυκνώνουν, με τρόπο ώστε  $\Delta \tilde{v}(n_{max} - 1) = 0$ , οπότε μέσω της σχέσης (19) προβλέπεται

$$\tilde{v}_e - 2\tilde{v}_e x_e (n_{max}) = 0 \quad \text{ή} \quad n_{max} = [\tilde{v}_e / 2\tilde{v}_e x_e], \quad (22)$$

όπου οι αγκύλες δηλώνουν ακέραιο μέρος.

Υπάρχει δηλαδή πεπερασμένος αριθμός δονητικών αριθμών για κάθε ηλεκτρονιακή στάθμη (δυναμικό). Επομένως, μέσω της  $G(n)$  χρησιμοποιώντας μόνο τους δύο πρώτους όρους της σχέσης (16), λαμβάνουμε

$$D_e = G(n_{max}) = \tilde{v}_e (1/x_e - x_e) / 4 \quad (23)$$

οπότε η (21) δίνει,

$$D_0 = D_e - G(0) = D_e - \tilde{v}_e / 2 + \tilde{v}_e x_e / 4 = \tilde{v}_e (1/x_e - 2) / 4 \quad (24)$$

Η αγνόηση υψηλής τάξης αναρμονικοτήτων δεν δημιουργεί προβλήματα για την Β κατάσταση του  $I_2$ , συνήθως όμως οδηγεί σε σφάλματα της τάξης του 10-20%. Μεγάλο σφάλμα δημιουργείται για την X κατάσταση του  $I_2$ , επειδή στην ανάλυση χρησιμοποιούνται δεδομένα που σχετίζονται μόνο με τις  $n = 0,1$  και 2 δονητικές καταστάσεις, αφού αυτές είναι κατειλημμένες ως επί το πλείστον σε θερμοκρασία δωματίου.

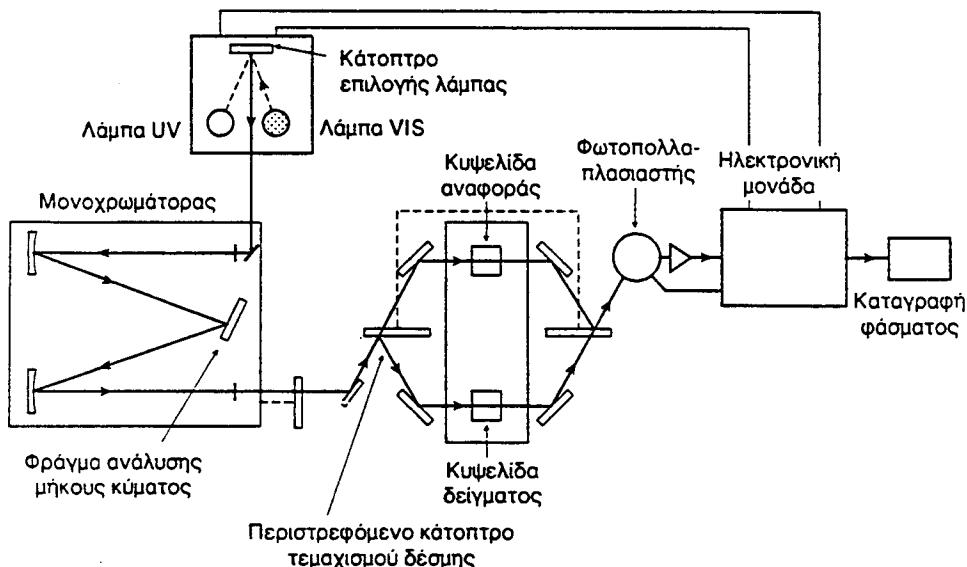
Μία περισσότερο ακριβής τιμή για την  $D_e'$ , προκύπτει από την σχέση

$$D_{e'} = \tilde{v}_{el} + D_{e''} - E(I^*), \quad (25)$$

όπου  $E(I^*)$  είναι η ενεργειακή διαφορά των ατόμων ιωδίου που δημιουργούνται κατά την διάσπαση του  $I_2$  μέσω των καταστάσεων X και B (σχήμα 4a). Η τιμή του  $E(I^*)$  υπολογίζεται μέσω ατομικής φασματοσκοπίας και είναι ίση με  $7603 \text{ cm}^{-1}$ .

### Πείραμα

Το φάσμα ατμών ιωδίου λαμβάνεται με φασματοφωτόμετρο ορατού διακριτικής ικανότητας 0.2 πη. Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι διάφορες μονάδες του οργάνου και η πορεία του φωτός διαμέσου αυτών.



Σχήμα 5. Φασματοφωτόμετρο Varian Techtron 635 UV-VIS.

Επειδή κατά την ανάλυση του φάσματος απαιτείται η γνώση των θέσεων μόνο των κορυφών απορρόφησης, αρκεί η λήψη του φάσματος σε σχετικές τιμές απορρόφησης.

### Ανάλυση φάσματος και υπολογισμοί

1. Αποδώστε τις απορροφήσεις του φάσματος σε δονητικές μεταπτώσεις του μοριακού ιωδίου όπως διακρίνεται στο σχήμα (4β). Εμφανίζονται τριών ειδών αλλεπάλληλες σειρές απορροφήσεων κάθε μία από τις οποίες αντιστοιχεί σε μεταπτώσεις διαφορετικής αρχικής δονητικής στάθμης ( $n' = 0,1$  και  $2$ ). Η συγκεκριμένη απόδοση των κορυφών δεν είναι προφανής, έχει δε καθορισθεί μετά από ανάλυση της κατανομής των εντάσεων απορρόφησης: Ισοτοπικών μετατοπίσεων των συχνοτήτων,  $\text{u} \cdot \omega$ .
2. Κατασκευάστε τον πίνακα Deslandres σαν εποπτικό μέσο για την εντόπιση ασυνεπειών και κακώς προσδιορισμένων τιμών συχνοτήτων.
3. Υπολογίστε τις σταθερές  $\tilde{v}_e$ ,  $\tilde{v}_e^x$ ,  $\tilde{v}_e'$ ,  $\tilde{v}_e^x'$  μέσω των καμπυλών Birge-Sponer, ( $\Delta\tilde{v}(n)$ ), και σχολιάστε πιθανή απόκλιση των καμπυλών από την γραμμικότητα.
4. Υπολογίστε την σταθερά  $\tilde{v}_e$  μέσω της σχέσης (18) καθώς και τις ενέργειες διασπάσεως του μορίου διαμέσου των καταστάσεων X και B, μέσω της σχέσης 24.
5. Συγκρίνετε τα αποτέλεσματά σας με τιμές της βιβλιογραφίας, (πίνακας 3), και αναφέρετε πιθανές αιτίες σφαλμάτων.
6. Υπολογίστε την σταθερά K αρμονικού ταλαντωτή και τις σταθερές  $D_e$ , β δυναμικού Morse και για τις δύο καταστάσεις του I<sub>2</sub>. Υπολογίστε επίσης την βελτιωμένη τιμή του βάθους του δυναμικού της θεμελιώδους καταστάσεως, μέσω της σχέσης (25). Πού οφελεται τυχόν διαφορά από την προηγούμενη τιμή;
7. Σχεδιάστε τα δυναμικά που προσδιορίσατε στο ίδιο διάγραμμα ενέργειας V/D<sub>e</sub>(X) συναρτήσει της σχετικής απόστασης R/R<sub>m</sub>(X), όπου το X υποδείχνει την θεμελιώδη κατάσταση. Δίδονται συμπληρωματικά οι θέσεις των ελαχίστων των δυναμικών,  $R_m(X) = 0.2666$  πμ και  $R_m(B) = 0.3016$  πμ, που υπολογίζονται μέσω ανάλυσης άλλων πειραματικών δεδομένων. Στην θέση της D<sub>e</sub>(X) χρησιμοποιείστε την βελτιωμένη τιμή της σταθεράς.
8. Πάσες δονητικές στάθμες χωρούν σε κάθε ένα από τα προσδιορισθέντα δυναμικά;

### ΦΑΣΜΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΔΙΑΤΟΜΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Το φάσμα υπερύθρου ενός μορίου, όπως HCl, CO κλπ., περιέχει πληροφορία για την δονητική αλλά και την περιστροφική κίνηση του πυρηνικού στελέχους. Οι περιστροφικές μεταπτώσεις συνοδεύουν τις αντίστοιχες δονητικές, δημιουργώντας περιστροφική υφή στα φάσματα

υπερύθρου. 'Όταν η φασματοσκοπική ανάλυση της υφής αυτής είναι δυνατή, όπως συμβαίνει στα πιο πάνω αέρια, προσδιορίζεται η ροπής αδρανείας και εξ αυτής η διαπυρηνική απόσταση κάθε μορίου. Επιπλέον προσδιορίζεται συνδυασμός φασματοσκοπικών σταθερών που χρησιμοποιούνται και στην ερμηνεία φασμάτων ορατού.

### Ερμηνεία Φασμάτων Υπερύθρου

Η ενέργεια των φωτονίων της υπέρυθρης ακτινοβολίας συνήθως προκαλεί δονητικές και περιστροφικές μεταπτώσεις αφήνοντας αδιατάραχτη την τλεκτρονιακή κατάσταση των μορίων. Οι μεταπτώσεις ενδιαφέρουν και συγχρόνως περιστρεφόμενου μορίου υπόκεινται σε κανόνες επιλογής. Θεωρώντας σαν μοντέλα για την κίνηση του μορίου τον αρμονικό ταλαντωτή και τον άκαμπτο περιστροφέα, προβλέπεται αντίστοιχα ότι κατά μία μετάπτωση θα ισχύουν

$$\Delta n = \pm 1 \quad \text{και} \quad \Delta J = \pm 1, \quad (26)$$

όπου  $n$  και  $J$  είναι κραντικοί αριθμοί της δονητικής και της περιστροφικής κατάστασης του μορίου. Για έναν μη-αρμονικό ταλαντωτή επιτρέπονται και οι υπέρτονοι  $\Delta n = \pm 2, \pm 3$  κλπ., οι οποίοι στην πραγματικότητα εμφανίζουν μικρότερες απορροφήσεις. Εδώ θα ασχοληθούμε με την κυρία απορρόφηση ( $\Delta n = 1$ ), δηλαδή με μεταπτώσεις από τυχούσα  $J'$  περιστροφική στάθμη της θεμελιώδους δονητικής στάθμης ( $n' = 0$ ) σε κάποια  $J''$  στάθμη της πρώτης διηγερμένης δονητικής στάθμης ( $n'' = 1$ ).

Προκειμένου να ερμηνευθούν τα φάσματα, απαιτείται να καθορισθεί μια γενική έκφραση για την ενέργεια των καταστάσεων των μορίων. Κατ' αρχήν διαχωρίζουμε την ενέργεια σε τλεκτρονιακή (T), δονητική (G) και περιστροφική (F),

$$E(n,J)/hc = T + G + F \quad (27)$$

Οπότε για την συχνότητα απορρόφησης θα ισχύει ( $T' = T''$ ),

$$v (\text{cm}^{-1}) = (E'' - E') / hc = (G'' - G') + (F'' - F'), \quad (28)$$

όπου οι απλοί και διπλοί τόνοι συμβολίζουν αρχικές και τελικές καταστάσεις αντιστοίχως.

Αναλυτικότερα, οι δονητικές ενεργειακές διαφορές, όπως διαπιστώνεται και στην προηγούμενη άσκηση, περιγράφονται αρκετά καλά από το μοντέλο του αρμονικού ταλαντωτή, διορθωμένες για αναρμονικότητα από δρους της μορφής

$$G(n) = \tilde{v}_e (n+1/2) - \tilde{v}_e^x e^{(n+1/2)^2} + \dots \quad (29)$$

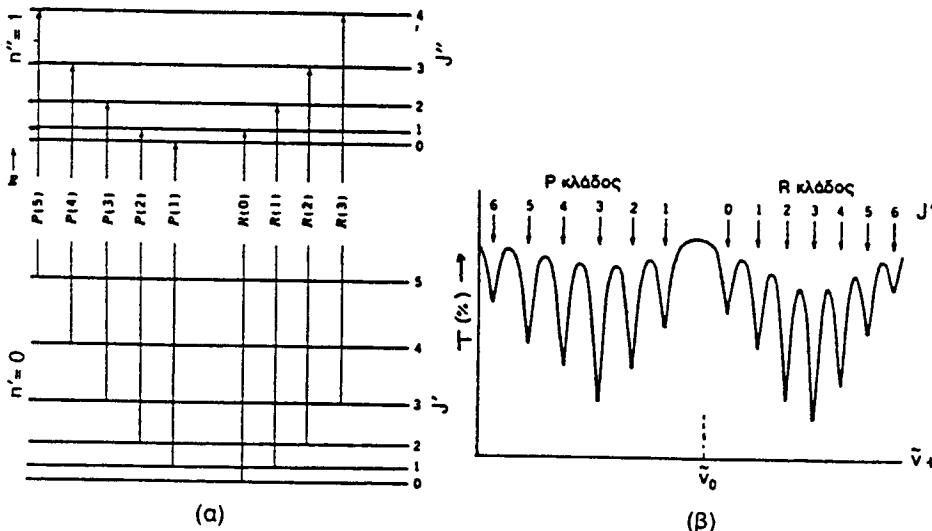
όπου  $\tilde{v}_e$  είναι κυματαριθμός που αντιστοιχεί στην "δύνηση" του μορίου γύρω από θέση ισορροπίας,  $R_m$ .

Ανάλογα, η περιστροφική κίνηση περιγράφεται από τις ενεργειακές στάθμες άκαμπτου περιστροφέα, μήκους  $R_m$ , διορθωμένες για φυγοκεντρική επιψήκυνση του δεσμού και για αλλαγή της ροπής αδρανείας λόγω δύνησης,

$$F(n, J) = B_e J(J+1) - D_e J^2 (J+1)^2 - a_e (n+1/2) J(J+1) + \dots \quad (30)$$

όπου  $B_e = h/8\pi^2 c I_m$ .  $I_m = \mu R_m^2$  είναι η ροπή αδρανείας περιστροφέα μήκους  $R_m$  και ανηγμένης μάζας  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ . Ο δεύτερος όρος, που περιέχει την επίδραση της επιψήκυνσης του δεσμού στην περιστροφική κίνηση, είναι σχετικά μικρός και θα παραλειφθεί στην ακόλουθη ανάλυση.

Επειδή επιτρέπεται  $\Delta J = -1$  ή  $+1$ , στο φάσμα πρέπει να εμφανίζονται δύο κλάδοι γραμμών απορρόφησης, οι οποίες και συμβολίζονται με τα γράμματα  $P$  και  $R$  αντιστοίχως, όπως φαίνεται και στο ακόλουθο σχήμα.



**Σχήμα 6.** α) Αναπαράσταση συγχρόνων περιστροφικών και δυνητικών μεταπτώσεων  
β) Σχηματική αναπαράσταση φάσματος περιστροφής-δύνησης.

(Σε ορισμένες περιπτώσεις επιτρέπονται και μεταπτώσεις με  $\Delta J = 0$ . Οι αντίστοιχοι απορροφήσεων συμβολίζονται με το γράμμα Q).

Από τις σχέσεις (29) και (30), μέσω της (28), προκύπτουν οι συχνότητες των γραμμών απορρόφησης των δύο κλάδων,

$$\tilde{v}_P(J') = E(n=1, J'-1) - E(n=0, J') = \\ \tilde{v}_o - 2(B_e - a_e) J' - a_e J'^2, J' = 1, 2, 3, \dots \text{ και} \quad (31)$$

$$\tilde{v}_R(J') = E(n=1, J'+1) - E(n=0, J') = \\ \tilde{v}_o + (2B_e - 3a_e) + 2(B_e - 2a_e) J' - a_e J'^2, J' = 0, 1, 2, \dots, \quad (32)$$

όπου  $v_o$  είναι η συχνότητα της απαγορευμένης μετάπτωσης ( $\Delta J = 0$ ),

$$\tilde{v}_o = \tilde{v}_e - 2\tilde{v}_e x_e \quad (33)$$

Παρατηρούμε ότι η σταθερά  $a_e$  εισάγει τον δρο δευτέρας τάξεως ως προς  $J'$  στην έκφραση της συχνότητας. Επομένως, όταν η σταθερά αυτή είναι αμελητέα, οι γραμμές της υφής του φάσματος θα ισαπέχουν. Όπως φαίνεται από τις παραπάνω σχέσεις, μέσω της σταθεράς αυτής ερμηνεύεται η απομάκρυνση των γραμμών του κλάδου  $P$  και η σύμπτυξη των γραμμών του κλάδου  $R$  καθώς αυξάνει το  $J$ . Η σταθερά αυτή προσδιορίζεται εύκολα, εάν υπολογισθούν οι διαφορές συχνοτήτων

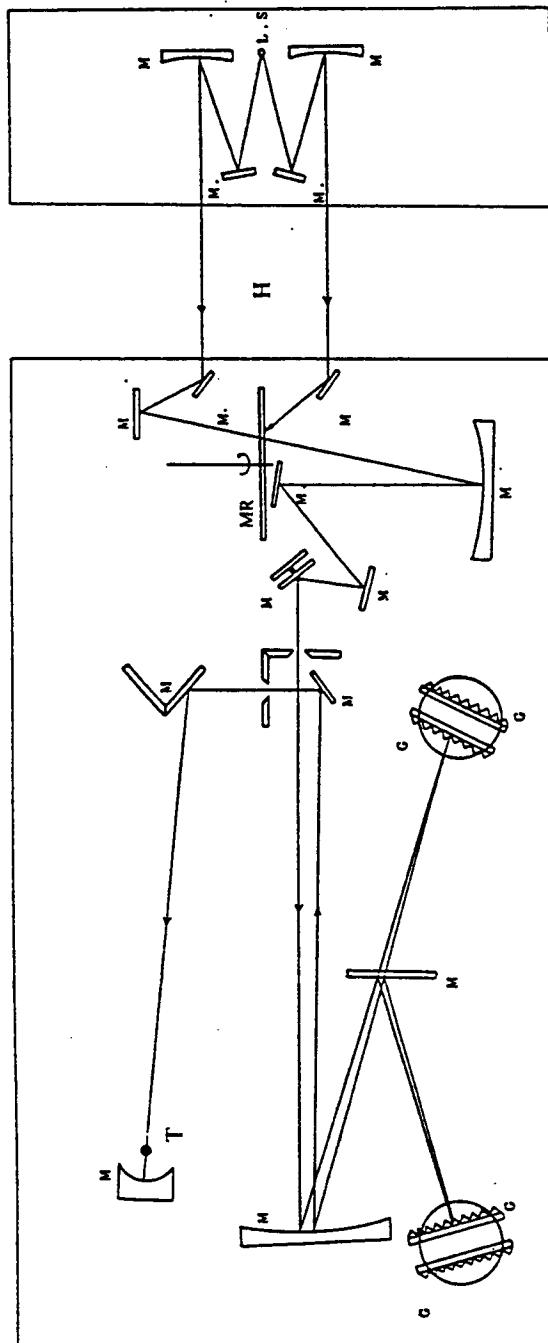
$$\Delta\tilde{v}_P(J') = \tilde{v}_P(J'-1) - \tilde{v}_P(J') = (2B_e - 3a_e) + (2a_e) J', J' = 2, 3, \dots, \text{ και} \quad (34)$$

$$\Delta\tilde{v}_R(J') = \tilde{v}_R(J'+1) - \tilde{v}_R(J') = (2B_e - 5a_e) - (2a_e) J', J' = 0, 1, 2, \dots \quad (35)$$

Από τις γραφικές παταστάσεις  $\Delta\tilde{v}_{P,R}$  συναρτήσει του  $J'$  προσδιορίζονται οι σταθερές  $a_e$  και  $B_e$ . Επιπλέον υπολογίζεται η σταθερά  $\tilde{v}_o$  μέσω των σχέσεων (31, 32).

Το φάσμα διατομικού αερίου λαμβάνεται με φασματοφωτόμετρο υπερύθρου μεγάλης διακριτικής ικανότητας με κυψελίδα KBr. Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα μέρη του οργάνου και οι βασικές του λειτουργίες.

Κατά την λήψη του φάσματος ενδιαφέρει ο ακριβής προσδιορισμός της θέσης (συχνότητος) των απορροφήσεων της λεπτής υφής του φάσματος. Προκειμένου να γίνουν διακριτές οι γραμμές απορρόφησης, απαιτείται ανάπτυξη του φάσματος μέσω ειδικής ρύθμισης του οργάνου. Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται φασματοσκοπικές σταθερές διατομικών αερίων. (CO, HCl, I<sub>2</sub>).



Η Χώρος δειγμάτων  
 G Φρέγματος ανάλυσης μήκους κύματος  
 T Ανιχνευτής  
 L.S Λάμπτα IR  
 M Κατόπτρα  
 MR Περιστρεφόμενο κάτοπτρο τεμαχισμού δεσμης

Σχήμα 7. Φασματοφωτόμετρο IR, JASCO DS-701G.

Πίνακας 3. Φασματοσκοπικές Σταθερές<sup>(1)</sup>.

Σύστημα-Κατάσταση	$\tilde{v}_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$\tilde{v}_k$ (cm <sup>-1</sup> )	$\tilde{v}_e x_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$B_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$a_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$R_m$ (10 <sup>-8</sup> cm)
$C^{12}O^{16}$	$(D_0 = 11.108 \text{ ev})$					
...						
$B^1\Sigma^+$	86948	2082.07		1.961	0.027	1.120
$A^1\Pi$	65074.8	1515.61	17.2505	1.6116	0.02229	1.2351
$X^1\Sigma^+$	0	2170.21	13.461	1.9313	0.01748	1.1281
$H^1 Cl^{35}$	$(D_0 = 4.430 \text{ ev})$					
...						
$C(^1\Pi)$	77612	2710	20			
...						
$X^1\Sigma^+$	0	2989.74	52.05	10.5909	0.3019	1.27460
$I_2^{127}$	$(D_0 = 1.5417 \text{ ev})$					
...						
$B^3\Pi_o+u$	15641.6	128.0	0.834	0.02920	0.00017	3.016
$A^3\Pi_{1u}$	11888	44.0	1.0			
$X^1\Sigma_g^+$	0	214.57	0.6127	0.03735	0.000117	2.666

(1) Molecular Spectra and Molecular Structure, τόμος I, G. Herzberg, D. Van Nostrand Company, Inc. (London 1950).

### Βιβλιογραφία

1. "Experiments in Physical Chemistry", D. Shoemaker, C.W. Garland and J. Nibler. Mc Graw Hill, Int. Ed., 5th ed., 1989.
2. "Molecular Quantum Mechanics", P.W. Atkins, Oxford Univ. Press, 2nd ed., 1990.
3. "Στοιχειώδης Κβαντική Χημεία", Κ.Ν. Πολυδωρόπουλος, τόμος III, Αθήνα, 1971.
4. "Φυσικοχημεία", Ν.Α. Κατσάνος, Εκδ. Παπαζήση, 1990.

## ΓΑΛΒΑΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Όλες οι χημικές διεργασίες αφορούν την μετακίνηση φορτίων - σε ατομικό επίπεδο - οπότε κατά κάποια έννοια, δλη η χημεία "ανήκει" στην ηλεκτροχημεία. Όμως, σε στενώτερη έννοια, ως ηλεκτροχημεία, έχει επικρατήσει να νοείται η μελέτη των φαινομένων που εμφανίζονται όταν εμβαπτίσθούν ηλεκτρόδια σε διαλύματα ηλεκτρολυτών. Η θερμοδυναμική και η κινητική μελέτη των διεργασιών που γίνονται, σε ηλεκτρόδια εμβαπτισμένα σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα και συνδεδεμένα με εξωτερικό αγωγό, είναι το αντικείμενο (του κεφαλαίου αυτού).

Η αντίδραση η οποία γίνεται στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου αφορά τη μεταφορά φορτίου, συνήθως με τη μορφή ηλεκτρονίων, από και προς ουδέτερα μόρια ή ίόντα.

Το ηλεκτρόδιο το οποίο "δέχεται" τα μετακινούμενα ηλεκτρόνια, ονομάζεται **άνοδος**, ενώ το ηλεκτρόδιο το οποίο "παρέχει" ηλεκτρόνια, ονομάζεται **κάθοδος**.

Εάν δύο ηλεκτρόδια βυθισθούν σε ένα ιοντικό διάλυμα και συνδεθούν με κάποιο μεταλλικό αγωγό, τότε σχηματίζεται το ηλεκτροχημικό στοιχείο.

"Ως ηλεκτροχημικό στοιχείο ορίζεται, ένα ετερογενές σύστημα, αγωγήμων φάσεων, σε επαφή η μία με την άλλη, από τις οποίες, η μία τουλάχιστον είναι ηλεκτρολύτης, ενώ οι ακραίες φάσεις είναι φυσικώς και χημικώς όμοιες".

Εάν το στοιχείο χρησιμοποιείται για τη μετατροπή της ελεύθερης ενέργειας (που εμφανίζει μία χημική ή φυσική διεργασία), σε ηλεκτρική, τότε ονομάζεται γαλβανικό στοιχείο.

Εάν το στοιχείο χρησιμοποιεί την ηλεκτρική ενέργεια, που παρέχει εξωτερικό κύκλωμα για την δημιουργία κάποιας χημικής ή φυσικής διεργασίας, τότε ονομάζεται ηλεκτρολυτικό στοιχείο.

### Δυναμικό ηλεκτροδίου

Ως δυναμικό ηλεκτροδίου, νοείται η διαφορά δυναμικού που παρατηρείται μεταξύ του μετάλλου του ηλεκτροδίου και του διαλύματος με το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία.

Στην κλασσική ηλεκτροστατική είναι δυνατός ο ορισμός του δυναμικού σε κάποιο σημείο και χαρακτηρίζεται από το απαιτούμενο έργο για τη μεταφορά ενός προτύπου φορτίου από το άπειρο έως το σημείο αυτό· επίσης είναι πάντοτε δυνατή η μέτρηση του δυναμικού μεταξύ δύο σημείων, στην ίδια

φάση ή μεταξύ δύο τμημάτων της ίδιας χημικής συνθέσεως. Όμως δεν είναι δυνατή η μέτρηση της διαφοράς δυναμικού μεταξύ δύο σημείων σε διαφορετικές φάσεις ή μεταξύ δύο τμημάτων διαφορετικής χημικής συνθέσεως.

Η διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο σημείων, μετρείται με το έργο που απαιτείται για την μεταφορά ενός προτύπου φορτίου από το ένα σημείο έως το άλλο.

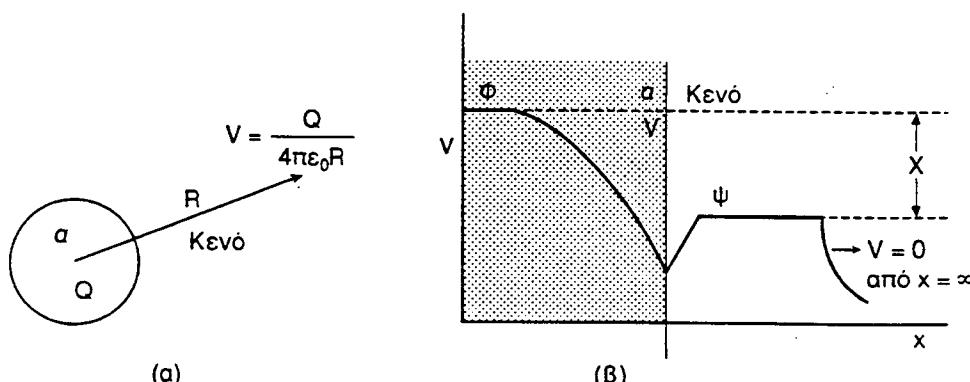
Στην ηλεκτροστατική θεωρία, το έργο προσδιορίζεται από την κατανομή των σημειακών ηλεκτρικών φορτίων μέσα στο μέσο στο οποίο κινείται το πρότυπο φορτίο. Εάν όμως το πρότυπο φορτίο κινείται μεταξύ δύο διαφορετικών φάσεων, τότε το έργο θα επηρεάζεται και από τη διαφορά των χημικών δυναμικών, που προκαλείται από την τοπική αλληλεπίδραση του προτύπου φορτίου, με την χημικώς διαφορετική, κάθε μία φάση.

Από τα ανωτέρω προκύπτει ότι είναι αδύνατος ο διαχωρισμός αυτού του "χημικού έργου" από το "ηλεκτροστατικό έργο", και επομένως είναι αδύνατη η μέτρηση ενός καθαρά ηλεκτροστατικού δυναμικού.

Έχοντας υπ' όψη το συμπέρασμα αυτό, θεωρούμε σφαιρική μάζα ομογενούς υλικού, η οποία βρίσκεται στο κενό, ως φάση α.

Η σφαίρα έχει φορτίο  $Q$ , και το ηλεκτροστατικό δυναμικό  $V$ , για κάθε σημείο εκτός της σφαίρας, που βρίσκεται σε απόσταση  $R$  από το κέντρο της, δίνεται από το πηλίκον  $V = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 R}$ .

Μεταφέρεται ένα μοναδιαίο φορτίο από το άπειρο, όπου  $V = 0$ , έως την επιφάνεια της φορτισμένης φάσεως  $a$ , μέχρι απόσταση  $10^{-6}$  cm. (Στην απόσταση αυτή οποιαδήποτε χημική μεταβολή καθώς και ηλεκτροστατικές δυνάμεις, που οφείλονται στην προσέγγιση του φορτίου, θεωρούνται αμελητέες). Η μεταβολή του δυναμικού  $V$  με την απόσταση, δίνεται στο σχ. 1β.



**Σχήμα 1.** (a) Ηλεκτροστατικό δυναμικό σε κενό, σε απόσταση  $R$ , από φορτισμένη φάση υπό μορφή σφαίρας. (β) Ηλεκτροστατικό δυναμικό μετρούμενο με το εκτελούμενο έργο, επί ενός θετικού φορτίου, το οποίο, μεταφέρθηκε από απόσταση  $x = \infty$  σε κενό, έως το εσωτερικό της φάσεως  $a$ .

Παρατηρείται ότι, το δυναμικό είναι αντιστρόφως ανάλογο της αποστάσεως  $R$ , μέχρι  $10^{-5}$  έως  $10^{-6}$  cm από την επιφάνεια, οπότε κατόπιν αποκτά μια σταθερότητα που οφείλεται στις μικρής εμβέλειας αλληλεπιδράσεις.

Ως εξωτερικό δυναμικό ή δυναμικό Volta  $\psi$ , ορίζεται το έργο το οποίο απαιτείται για να μεταφερθεί ένα πρότυπο φορτίο, από το  $\omega$ , έως απόσταση  $10^{-6}$  cm από την επιφάνεια της φορτισμένης φάσεως.

Το δυναμικό  $\psi$  είναι μετρήσιμο μέγεθος, διότι αφορά την διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού μεταξύ δύο σημείων που βρίσκονται στο ίδιο μέσο, το κενό.

Η επιφάνεια της φάσεως  $a$  εμφανίζει συνήθως διπλή στοιβάδα φορτίων, ο σχηματισμός της οποίας έχει διάφορες αιτιολογίες.

Εάν φάση  $a$  είναι το  $H_2O$ , τα μοριακά δίπολα προσανατολίζονται με τα θετικά άκρα στην επιφάνεια και τα αρνητικά στην εσωτερική πλευρά. Εάν φάση  $a$  είναι μέταλλο τα ενεργά ηλεκτρόνια σχηματίζουν έναν αρνητικό ηλεκτρονιακό υμένα στην επιφάνεια, με τα θετικά ιόντα προς το εσωτερικό. Οι διπολικές αυτές στοιβάδες, δεν εμφανίζουν καθαρό φορτίο, όμως πρέπει να δαπανηθεί έργο, δταν πρόκεται να διέλθει ένα πρότυπο φορτίο διαμέσου μιας τέτοιας στοιβάδος.

Είναι προφανές λοιπόν ότι η μεταφορά ενός προτύπου φορτίου, ευρισκόμενου εκτός της επιφάνειας, προς το εσωτερικό της φάσεως  $a$ , απαιτεί ένα επιπλέον έργο. Η μεταβολή δυναμικού που προκύπτει από την ύπαρξη της επιφανειακής διπολικής στοιβάδας ονομάζεται επιφανειακό δυναμικό,  $x$ . Το άθροισμα του επιφανειακού και του εξωτερικού δυναμικού, σε μία φορτισμένη φάση  $a$ , αποτελεί το εσωτερικό δυναμικό,  $\Phi$  ή δυναμικό Galvani, της φάσεως αυτής και αποτελεί το απαιτούμενο έργο για τη μεταφορά ενός μοναδιαίου φορτίου, από το άπειρο, έως το εσωτερικό της φάσεως. Η διαφορά δυναμικού, Galvani, ισούται ως προς το σημείο και την αριθμητική τιμή, με το ηλεκτρικό δυναμικό μεταλλικού αγωγού, που βρίσκεται δεξιά, μείον την αντίστοιχη τιμή δυναμικού ενός δμοιου αγωγού, που βρίσκεται αριστερά.

$$\Delta\Phi = \Phi_R - \Phi_L \quad (1)$$

(Η έννοια "δεξιά" και "αριστερά" αναφέρεται προφανώς, στον τρόπο γραφής του στοιχείου και όχι στην κατασκευή του). (Το δυναμικό  $\psi$  οφείλεται στο φορτίο  $Q$  και το δυναμικό  $x$ , στα επιφανειακά δίπολα). Τα μεγέθη  $\Phi$  και  $x$  δεν είναι πειραματικώς μετρήσιμα, διότι δταν το πρότυπο φορτίο, βρεθεί στην φάση  $a$  θα προκαλέσει μετατροπή της ηλεκτρονικής δομής του υλικού που αποτελεί την φάση αυτή (χημική μεταβολή) οι δε όροι, οι οποίοι αφορούν το

χημικό έργο, δεν μπορούν να ξεχωρίσουν από αυτούς που οφείλονται στα καθαρώς ηλεκτροστατικά δυναμικά  $x$  και  $\Phi$ .

Για τον θερμοδυναμικό υπολογισμό της ηλεκτρικής τάσεως ενός ηλεκτροδίου, είναι πρακτικό, να ορισθεί το ηλεκτροχημικό δυναμικό  $\tilde{\mu}$ .

Το απαιτούμενο έργο για την μετακίνηση ενός προτύπου φορτίου από το άπειρο έως το εσωτερικό της φάσεως  $a$ , είναι μετρήσιμο μέγεθος (αν και δεν είναι δυνατή η χωριστή μέτρηση του χημικού και ηλεκτρικού μέρους του). Το έργο αυτό οδηγεί στον ορισμό του ηλεκτροχημικού δυναμικού  $\tilde{\mu}_i$ , βάση της εξισώσεως:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \Phi \quad (2)$$

Πρέπει να σημειωθεί ότι το σύμβολο  $i$ , προσδίδει χημική ιδιότητα, στο έως τώρα αναφερόμενο "πρότυπο ηλεκτρικό φορτίο".

Είναι δυνατόν να συμβολίζει ένα ιόν  $K^+$  σε διάλυμα  $KCl$  ή  $Zn^{++}$  σε τμήμα μετάλλου  $Zn$  ή και το ηλεκτρόνιο.

Στη φυσική στερεού σώματος το ηλεκτροχημικό δυναμικό ενός ηλεκτρονίου ονομάζεται ενέργεια Fermi.

Σύμφωνα με τα προηγούμενα, "η συνάρτηση, η οποία σε συνδιασμό με το χημικό δυναμικό εκφράζει την συμπεριφορά των φορτισμένων σωματιδίων, ονομάζεται ηλεκτροχημικό δυναμικό".

Η σημασία της εξισώσεως 2 έγκειται στο ότι έχει εφαρμογή σε όλα τα φορτισμένα σωματίδια, περιλαμβανομένων και των ηλεκτρονίων και στο ότι το εσωτερικό δυναμικό μιας φάσεως,  $\Phi$ , μπορεί να χωρισθεί σε δύο παραμέτρους, η μία από τις οποίες ( $\psi$ ) είναι μετρήσιμη.

Η εξίσωση 2 γράφεται ως

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F (\psi + x) \quad (3)$$

### Ηλεκτρεγερτική δύναμη γαλβανικού στοιχείου

Ενα γαλβανικό στοιχείο παριστάνεται σύμφωνα με το σχήμα :



Τα δύο διαλύματα χωρίζονται με πορώδες διάφραγμα το οποίο επιτρέπει την ηλεκτρική επαφή, αλλά εμποδίζει την ανάμειξή τους.

Οι κάθετες γραμμές δηλώνουν τα όρια μεταξύ των φάσεων.

Είναι πάντα δυνατή η μέτρηση της διαφοράς δυναμικού μεταξύ δύο τιμημάτων του ιδίου μετάλλου και αυτός είναι ο λόγος συνδέσεως των ακραίων φάσεων με χάλκινα σύρματα. Οι δύο μεταλλικές φάσεις που βρίσκονται σε επαφή με τα αντίστοιχα διαλύματα των ιόντων τους ονομάζονται ηλεκτρόδια.

Το γαλβανικό στοιχείο που αναφέρθηκε ήδη αποτελείται από έξη φάσεις οι οποίες συμβολίζονται κατά σειρά, από αριστερά προς τα δεξιά ως εξής :

('), (Zn), (I), (II), (Ag), (').

Η συνθήκη ισορροπίας του στοιχείου αυτού προϋποθέτει την ύπαρξη ισορροπίας μεταξύ των ατόμων, των μεταλλικών ιόντων και των ηλεκτρονίων (στις μεταλλικές φάσεις) .

Έχομε επομένως, τις εξής ισορροπίες :

i. Ηλεκτρόνια στο σύρμα χαλκού – ηλεκτρόνια στον μεταλλικό Zn

$$\tilde{\mu}_e^* = \tilde{\mu}_e^{Zn}$$

ii. Ιόντα  $Zn^{+2}$  στον μεταλλικό αγωγό – ιόντα  $Zn^{+2}$  στο διάλυμα (I)

$$\tilde{\mu}_{Zn^{2+}}^{Zn} = \tilde{\mu}_{Zn^{2+}}^I$$

iii. Ιόντα  $Ag^+$  στο διάλυμα (II) - ιόντα  $Ag^+$  στον μεταλλικό αγωγό –

$$\tilde{\mu}_{Ag^+}^{II} = \tilde{\mu}_{Ag^+}^{Ag}$$

iv. Ηλεκτρόνια στον μεταλλικό Ag – ηλεκτρόνια στο σύρμα χαλκού

$$\tilde{\mu}_e^{Ag} = \tilde{\mu}_e^n$$

Συνδιάζοντας τις σχέσεις αυτές με την εξίσωση 2, και δοθέντος ότι οι δύο ακραίες φάσεις του στοιχείου είναι φάσεις της ίδιας σύνθεσης, έχουν άρα την ίδια τιμή χημικού δυναμικού, προκύπτει ότι

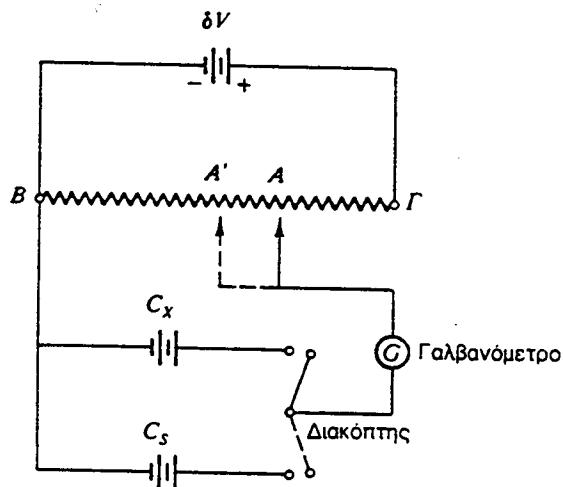
$$\tilde{\mu}_e^n - \tilde{\mu}_e^* = -F(\Phi^n - \Phi^*) = -F\Delta\Phi = -FE \quad (4)$$

όπου ως E ορίζεται η ηλεκτρεγερτική δύναμη (ΗΕΔ) του στοιχείου. Η μεγάλη απλοποίηση που εμφανίζεται από την χρήση των δύο χαλκίνων συρμάτων οφείλεται σε υπόδειξη του Gibbs (1899).

Ως ηλεκτρεγερτική δύναμη ενός γαλβανικού στοιχείου ορίζεται η οριακή τιμή της διαφοράς του ηλεκτρικού δυναμικού ΔΦ, όταν η τιμή του ρεύματος (i) που περνά από το στοιχείο, φθάνει στο μηδέν.

$$E = \Delta\Phi_{(i \rightarrow 0)} \quad (5)$$

Συμπεραίνεται τότε ότι είναι απαραίτητο, η μέτρηση της διαφοράς δυναμικού να γίνεται όταν δεν διέρχεται ρεύμα από τους πόλους του στοιχείου. Η συνθήκη αυτή επιτυγχάνεται με την ποτενσιομετρική διάταξη, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.

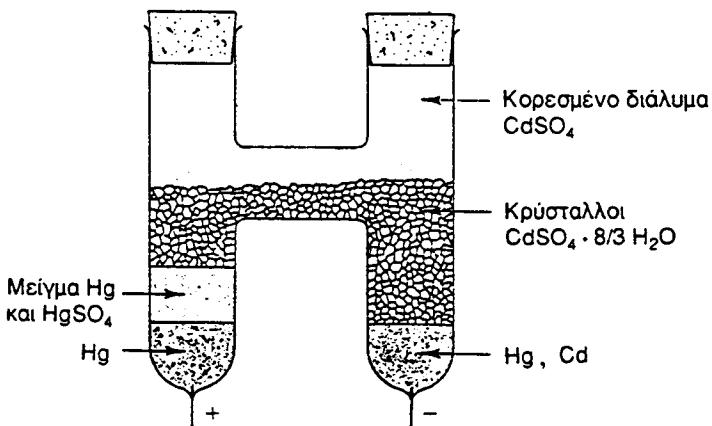


Σχήμα 2. Ποτενσιομετρική διάταξη.

Στην πράξη το ρεύμα που διέρχεται από το στοιχείο μετρήσεως,  $C_x$  είναι τόσο μικρό, ώστε να θεωρείται αμελητέο.

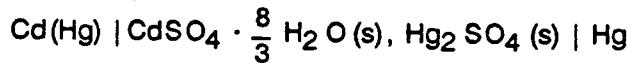
Από την ποτενσιομετρική διάταξη που παρατίθεται στο σχήμα 2, είναι φανερό ότι για την μέτρηση της διαφοράς δυναμικού ενός στοιχείου ( $C_x$ ) είναι απαραίτητη η χρησιμοποίηση ενός προτύπου στοιχείου  $C_s$ . Το στοιχείο αυτό πρέπει να παρασκευάζεται εύκολα και να έχει καθορισμένη ΗΕΔ για κάθε θερμοκρασία.

Το περισσότερο χρησιμοποιούμενο πρότυπο στοιχείο είναι το στοιχείο Weston (σχήμα 3).

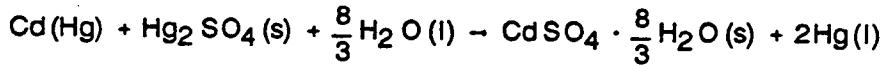


Σχ. 3. Πρότυπο στοιχείο Weston.

Το στοιχείο Weston παριστάνεται:



και η αντίδραση λειτουργίας του είναι,



Η ΗΕΔ του στοιχείου σε volts για θερμοκρασία σε °C είναι:

$$E = 1,01845 - 4,05 \times 10^{-5} (\theta-20) - 9,5 \times 10^{-7} (\theta-20)^2$$

Πλεονεκτήματά του είναι α) η μεγάλη αναπαραγωγιμότητα στις τιμές της ΗΕΔ, β) η σταθερότητα, (γ) ο μικρός θερμικός συντελεστής.

Η ακρίβεια αυτή της μεθόδου περιόριζεται μόνο από την ακρίβεια της τιμής του δυναμικού  $E_s$  και από τις διάφορες αντιστάσεις του κυκλώματος. Καθορίζεται δε, κυρίως, από την ευαισθησία του χρησιμοποιουμένου γαλβανομέτρου και από την ακρίβεια με την οποία έχει μετρηθεί η θερμοκρασία.

Στο κύκλωμα αυτό η εξισορρόπηση επιτυγχάνεται με πολύ μικρή τιμή εντάσεως ρεύματος ( $10^{-12} \text{ A}$ ) και έτσι ικανοποιείται στην πράξη η συνθήκη που έχει τεθεί κατά τον ορισμό της ΗΕΔ. (Μέτρηση της διαφοράς ΔΦ όταν i = 0).

### Χαρακτηριστικά γαλβανικών στοιχείων

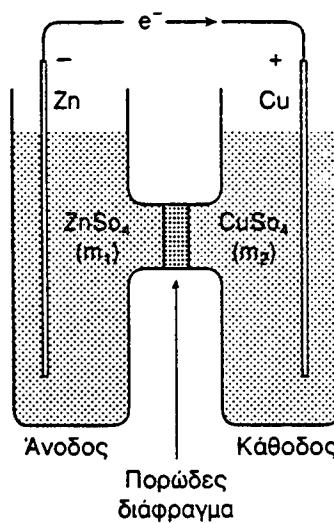
Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία παριστάνονται, κατά παραδοχή, με καθορισμένο τρόπο γραφής.

Τα μεταλλικά ηλεκτρόδια τοποθετούνται στις άκρες των διαγραμμάτων. Δυσδιάλυτα όλατα και αέρια γράφονται δίπλα στις μεταλλικές φάσεις, στη μέση δε του διαγράμματος, γράφονται οι ευδιάλυτες φάσεις. Κάθε διαχωριστική επιφάνεια δύο φάσεων παριστάνεται με κάθετο. Εάν δύο αναμειγνυόμενες φάσεις χωρίζονται με σύνδεσμο, τότε η παράσταση γίνεται με κάθετο διακεκομμένη γραμμή. Με διπλή διακεκομμένη κάθετο χωρίζονται δύο μιγνυόμενες φάσεις, όπου υπάρχει σύνδεσμος, αλλά έχει εξαλειφθεί το δυναμικό υγρού συνδέσμου (βλ. σελ. 58).

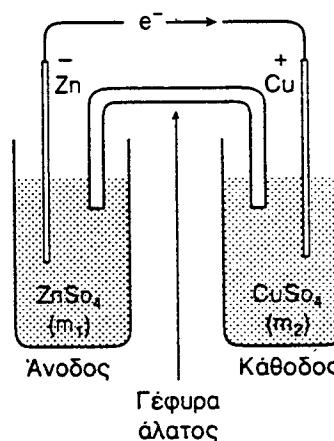
Με κόρμα χωρίζονται τα διάφορα διαλυτά συστατικά κάθε φάσεως και δυνατόν να εμφανίζονται και οι συγκεντρώσεις ή ενεργότητες, πρέπει δε να αναφέρεται και η θερμοκρασία.

Παραδείγματα γαλβανικών στοιχείων, γραμμένων σύμφωνα με τις προηγούμενες παραδοχές

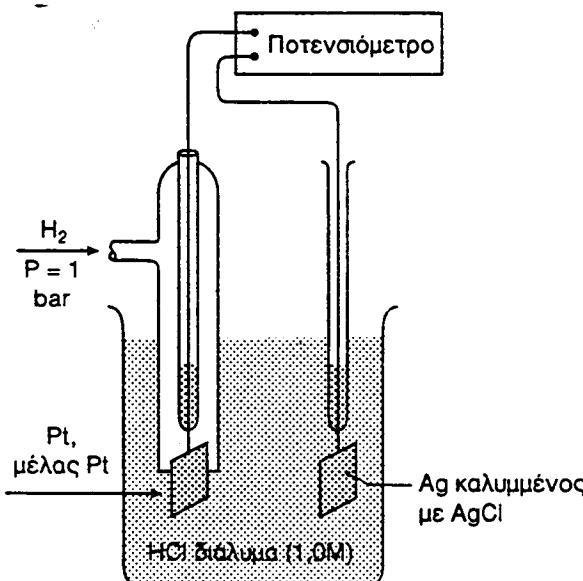
- a)  $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} | \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$   
 b) Pt |  $\text{H}_2$  |  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (aq) |  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  (s) | Hg  
 γ) Ag |  $\text{AgCl}$ (s) |  $\text{FeCl}_2$  (aq),  $\text{FeCl}_3$  (aq) | Pt  
 δ) Pt |  $\text{Sn}^{2+}$  ( $\alpha = 0,10$ ) ,  $\text{Sn}^{4+}$  ( $\alpha = 0,01$ ) |  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\alpha = 0,20$ ) | Fe  
 ε) Pt |  $\text{H}_2(\text{Patm})$  |  $\text{HCl}$ (m) |  $\text{AgCl}$  | Ag



Σχήμα 4. Γαλβανικό στοιχείο όπου υπάρχει δυναμικό υγρού συνδέσμου.



Σχήμα 5. Γαλβανικό στοιχείο όπου έχει εξαλειφθεί το δυναμικό υγρού συνδέσμου (στοιχείο Daniell).



**Σχήμα 6.** Γαλβανικό στοιχείο αποτελούμενο από ηλεκτρόδιο υδρογόνου και ηλεκτρόδιο αργύρου χλωριούχου αργύρου.  
Διάταξη για τον υπολογισμό κανονικού δυναμικού ηλεκτροδίου.

Για να μελετηθεί ένα γαλβανικό στοιχείο πρέπει να έχει ορισθεί η πολικότητας και να είναι γνωστή η χημική αντίδραση λειτουργίας του.

Ο ορισμός της πολικότητας είναι δυνατός όταν το στοιχείο τοποθετηθεί σε παράλληλο σύνδεση με το πρότυπο στοιχείο Weston και εξισορροπιθούν οι δύο ηλεκτρικές τάσεις μέσω του δρομέως, σύμφωνα με την διάταξη του σχήματος 2. Μόνο με παράλληλο σύνδεση θα υπάρξει εξισορρόπηση οπότε έτσι είναι δυνατός ο καθορισμός της πολικότητας του γαλβανικού στοιχείου.

Όταν έχει ορισθεί ο αρνητικός (άνοδος) και ο θετικός (κάθοδος) πόλος, του γαλβανικού στοιχείου, είναι εύκολο να γραφούν και οι χημικές αντιδράσεις των ηλεκτροδίων, το άθροισμα των οποίων δίνει την αντίδραση λειτουργίας του στοιχείου.

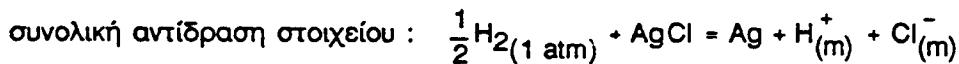
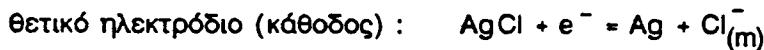
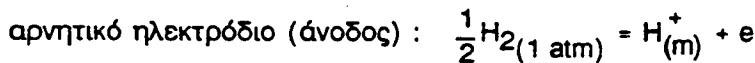
**Άσκηση:** Να αναφερθεί η διαδικασία εργασιών για την μελέτη του γαλβανικού στοιχείου:



**Απάντηση:** Το γαλβανικό στοιχείο συνδέεται σε ποτενσιομετρική διάταξη με το πρότυπο στοιχείο Weston. Όταν υπάρξει ισορροπία (ένδειξη

γαλβανομέτρου μηδέν), τότε ορίζονται και οι πόλοι, οι οποίοι πρέπει να είναι σε παράλληλο διάταξη με το πρότυπο στοιχείο.

Το ηλεκτρόδιο υδρογόνου, αποτελεί τον αρνητικό πόλο, παροχή ηλεκτρονίων και αντίδραση οξειδώσεως και το ηλεκτρόδιο αργύρου - χλωριούχου αργύρου τον θετικό πόλο (αντίδραση αναγωγής).



Η συνολική αντίδραση του στοιχείου αποτελεί την αντίδραση αυθορμήτου λειτουργίας του.

Από την προηγούμενη διερεύνηση, εξάγεται η εξής παρατήρηση.

Αν και η κατασκευή του γαλβανικού στοιχείου είναι τέτοια, ώστε να παρεμποδίζεται η απ' ευθείας χημική αντίδραση των συστατικών που το αποτελούν, εν τούτοις η αντίδραση αυτή θα γίνει αυθόρμητα, όταν τα δύο ηλεκτρόδια συνδεθούν εξωτερικά. Και αυτό το τελευταίο είναι ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των γαλβανικών στοιχείων. Η αντίδραση του στοιχείου πρέπει να είναι αυθόρμητη, κατά τη μία ή την άλλη κατεύθυνση, το στοιχείο όμως πρέπει να έχει έτσι σχεδιασθεί, ώστε να εμποδίζεται η πραγματοποίηση, απ' ευθείας, της χημικής του αντιδράσεως. Έτσι, στο στοιχείο του προηγούμενου παραδείγματος, τα αντιδρώντα ( $\text{H}_2$  και  $\text{AgCl}$ ) βρίσκονται απομονωμένα σε χωριστά ηλεκτρόδια. Σε άλλες περιπτώσεις, τα αντιδρώντα συστατικά χωρίζονται με ένα πορώδες διάφραγμα, το οποίο επιτρέπει μεν την ηλεκτρική επαφή, εμποδίζει όμως, την ουσιαστική ανάμειξη, που θα οδηγούσε σε χημική αντίδραση.

Μία ακόμη προϋπόθεση για την χρησιμοποίηση των γαλβανικών στοιχείων, σε μετρήσεις ακριβείας, είναι να λειτουργούν αντιστρεπτά.

### Αντιστρεπτά και μη αντιστρεπτά γαλβανικά στοιχεία

Όταν πρόκειται να μετρηθεί η ΗΕΔ ενός στοιχείου, πρέπει ο τρόπος που θα γίνει η μέτρηση, να μη προκαλεί σημαντική απομάκρυνση από τις συνθήκες ισορροπίας. Η μέτρηση με την χρήση ποτενσιομέτρου, εξασφαλίζει την προϋπόθεση αυτή.

Ο έλεγχος της αντιστρεπτότητας ενός στοιχείου (ή ηλεκτροδίου), είναι δυνατός ως εξής:

Μετρείται η ΗΕΔ ενός στοιχείου όταν διέρχεται (α) ένα μικρό ρεύμα κατά μια κατεύθυνση, (β) ένα ανεπαίσθητης ροής ρεύμα και (γ) ένα μικρό ρεύμα αντιθέτου ροής. Εάν το στοιχείο λειτουργεί αντιστρεπτά η τιμή της ΗΕΔ

του αλλάζει ελάχιστα σε όλη την πορεία και δεν υπάρχει ασυνέχεια στις τιμές της ΗΕΔ στο σημείο της εξισορροπήσεως.

Η έννοια της αντιστρεπτότητας προυποθέτει ότι κάθε χημική αντίδραση η οποία καθορίζει την λειτουργία του γαλβανικού στοιχείου, μπορεί να γίνει και κατά τις δύο κατευθύνσεις, ανάλογα προς την φορά του διερχομένου ρεύματος. Στο σημείο ισορροπίας, το εμφανιζόμενο δυναμικό αντισταθμίζεται από την ΗΕΔ του ποτενσιομέτρου και ως αντιστρεπτό γαλβανικό στοιχείο θεωρείται εκείνο το οποίο μπορεί να κρατηθεί σε κατάσταση δυναμικής ισορροπίας, με την εφαρμογή εξωτερικού δυναμικού ίσου με την ΗΕΔ του στοιχείου.

Ο τρόπος μέτρησης της ΗΕΔ, όπως ορίσθηκε στην αρχή του κεφαλαίου ορίζει την τιμή  $E$  ως την αντιστρεπτή ΗΕΔ του στοιχείου. Όταν το ρεύμα περνά μέσα από το στοιχείο με τις συνθήκες αντιστρεπτής λειτουργίας, τότε το έργο που γίνεται, είναι το αντιστρεπτό.

Το ηλεκτρικό έργο που γίνεται επί ενός φορτίου  $Q$ , όταν το δυναμικό του μεταβάλλεται κατά  $\Delta\Phi$  είναι  $Q\Delta\Phi$ . Εάν, κατά τη λειτουργία ενός στοιχείου ζ γραμμοϊσοδύναμα αντιδρώντων μετατρέπονται σε προϊόντα, τότε θα περάσουν μέσα από το στοιχείο  $zF$  coulombs ηλεκτρικού φορτίου. Εάν  $E > 0$ , τότε από την εξίσωση 1, προκύπτει ότι  $\Delta\Phi > 0$  και μεταφέρονται μέσω του στοιχείου  $|z|FE$  coulombs από  $\text{L}$  σε  $\text{R}$ , οπότε το ηλεκτρικό έργο που αναφέρεται στο στοιχείο είναι,

$$w_{el} = |zFE| \quad (6)$$

το έργο αυτό ισούται με την ελάττωση της ελεύθερης ενθαλπίας, η οποία αφορά την χημική αντίδραση του στοιχείου, σύμφωνα με την σχέση

$$\Delta G = -w_{el} \quad (7)$$

και είναι το μέγιστο που μπορεί να αποδοθεί από το σύστημα.

Πολλές φορές κατά τη λειτουργία ενός στοιχείου μπορεί να αναπυ-χθούν συνθήκες, οι οποίες οδηγούν σε μη αντιστρεπτήτα, και πρέπει τότε, να αντιμετωπισθούν κατάλληλα. Μία τέτοια περίπτωση είναι όταν εμφανίζεται το δυναμικό υγρού συνδέσμου.

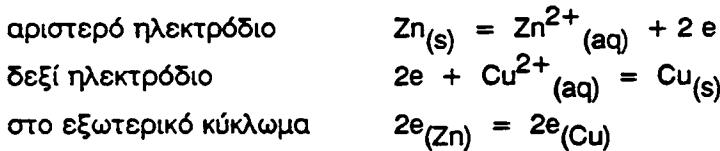
### Έργο και αντιστρεπτά γαλβανικά στοιχεία

Ως ηλεκτρεγερτική δύναμη ενός στοιχείου ορίζεται η διαφορά των ηλεκτροχημικών δυναμικών των ηλεκτροδίων, που το αποτελούν, αφαιρώντας από την τιμή δυναμικού του ηλεκτροδίου που βρίσκεται δεξιά τοποθετημένο, την αντίστοιχη τιμή του ηλεκτροδίου που βρίσκεται αριστερά, σύμφωνα με την εξίσωση 1.

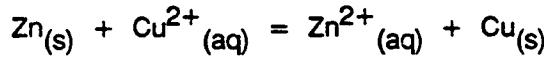
(Πρέπει να σημειώθει ότι η διαφορά είναι μετρήσιμη, διότι οι τελικές φάσεις στις οποίες καταλήγουν τα ηλεκτρόδια, είναι της ίδιας χημικής συνθέσεως).

Θεωρηθείται το στοιχείο Daniell (σχήμα 5), το οποίο αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου, τοποθετημένο αριστερά, ένα ηλεκτρόδιο Cu, τοποθετημένο δεξιά η δε σύνδεσή τους με την πηγή γίνεται με σύρματα λευκοχρύσου. Εάν τα ηλεκτρόδια συνδεθούν εξωτερικώς με ένα αμπερόμετρο και ένα μικρό κινητήρα, θα παρατηρηθούν τα εξής: (i) διάλυση μεταλλικού Zn (ii) απόθεση χαλκού από το διάλυμα, στο ηλεκτρόδιο, (iii) ροή ηλεκτρονίων, μέσω του εξωτερικού κυκλώματος από το ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου προς το ηλεκτρόδιο χαλκού, και (iv) κίνηση του κινητήρα.

Οι αντιδράσεις που γίνονται είναι:



Το άθροισμα των δύο ημιαντιδράσεων των ηλεκτροδίων, αποτελεί την αντίδραση λειτουργίας του γαλβανικού στοιχείου



Η ελεύθερη ενθαλπία της αντιδράσεως αυτής εκφράζεται από την εξίσωση,

$$\Delta G = \Delta G^* + RT \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \quad (8)$$

Το σύστημα κατανάλωσε ηλεκτρικό έργο δια της μετακίνησης ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου στο ηλεκτρόδιο χαλκού.

Η παραγωγή του έργου αυτού (κίνηση κινητήρα, απόδοση στο περιβάλλον) είναι, γενικά, μικρότερη ή ίση με την ελάττωση της ενέργειας Gibbs, η οποία αφορά τη χημική αντίδραση λειτουργίας του στοιχείου

$$W_{el} \leq -\Delta G \quad (9)$$

Όταν η διεργασία γίνεται αντιστρεπτά - δηλαδή περίπτωση των γαλβανικών στοιχείων - τότε ισχύει μόνο η ισότης,  $W_{el} = -\Delta G$  (εξίσωση 7).

Από τους υπολογισμούς αυτούς και τις εξισώσεις 6, 7, προκύπτει ότι,

$$-W_{el} = Q \Delta \Phi = -zFE \quad (10)$$

και άρα, για την προκειμένη περίπτωση όπου  $z = 2$ ,

$$W_{el} = 2FE \quad (10a)$$

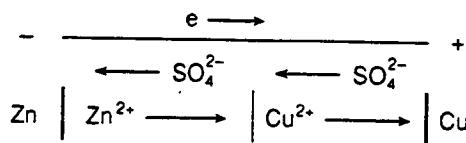
και

$$\Delta G = -2FE \quad (11)$$

η οποία αποτελεί την σύνδεση του αποδιδομένου έργου, από ένα γαλβανικό στοιχείο με την χημική αντίδραση, η οποία γίνεται σ' αυτό. Έτσι για το στοιχείο Daniell το αντιστρεπτό έργο, εάν  $E = 1.1$  v  $m_1 = m_2 = 1$  και  $z = 2$ , είναι:

$$W_{el} = 2(96487) (1.1) = 1.06 \cdot 10^5 \text{ J } (\theta = 25^\circ\text{C})$$

Μία αντίδραση προχωρεί αυθόρμητα, μόνο αν  $\Delta G < 0$  και η συνθήκη αυτή προϋποθέτει, ότι το γαλβανικό στοιχείο, κατά την αυθόρμητη λειτουργία του, θα έχει  $E_c > 0$ . Σπηλ περίπτωση αυτή γίνεται οξείδωση στο αριστερό ηλεκτρόδιο και τα θετικά ιόντα που προκύπτουν οδεύουν μέσω του στοιχείου από αριστερά προς δεξιά. Τα ηλεκτρόνια -μέσω του εξωτερικού κυκλώματος, κινούνται επίσης κατά την δια φορά. Σύμφωνα με αυτά το στοιχείο Daniell, θα εμφανίζει αυτή την εικόνα:



Από τις εξισώσεις, 8, 10 προκύπτει ότι

$$2FE = -2FE^* - RT \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \quad (12)$$

και η εξίσωση 12 γίνεται

$$E = E^* - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \quad (13)$$

Η εξίσωση αυτή ονομάζεται εξίσωση Nernst.

### Εξίσωση Nernst

Η εξίσωση Nernst, είναι η βασική εξίσωση της ηλεκτροχημείας, η οποία συνδέει την ΗΕΔ ενός γαλβανικού στοιχείου με τις ενεργότητες των συστατικών που παίρνουν μέρος στην χημική αντίδραση.

Mία χημική αντίδραση της μορφής:



συνδέεται με την ελεύθερη ενθαλπία Gibbs ως εξής:

Η ελεύθερη ενθαλπία αντιδράσεως δίνεται από την εξίσωση

$$\Delta G = \sum_1^r v_i \mu_i \quad (15)$$

όπου  $v_i$  οι στοιχειομετρικοί συντελεστές (θετικοί των προϊόντων και αρνητικοί των αντιδρώντων)  $\mu_i$  τα χημικά δυναμικά των ειδών i της αντιδράσεως,  $\mu_i^*$ , το χημικό δυναμικό του συστατικού i σε καθαρή κατάσταση. Το χημικό δυναμικό, ως προς την ενεργότητα του συστατικού i εκφράζεται ως,

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i \quad (16)$$

Η ελεύθερη ενθαλπία της αντιδράσεως 14 προκύπτει από συνδιασμό της εξισώσεων 15 και 16

$$\Delta G_r = d\mu_D + c\mu_C - a\mu_A - b\mu_B = c\mu_C^* + d\mu_D^* - a\mu_A^* - b\mu_B^* + RT \ln \frac{\frac{a_C^c}{a_A} \frac{a_D^d}{a_B}}{\frac{a_B^b}{a_A} \frac{a_A^a}{a_B}}$$

και

$$\Delta G = \Delta G^* + RT \ln Q \quad (17)$$

Ως  $Q$  ορίζεται ο λόγος του γινομένου των ενεργοτήτων, των προϊόντων προς το γινόμενο των αντιδρώντων συστατικών

$$Q = \frac{\frac{a_C^c}{a_B^b} \frac{a_D^d}{a_A^a}}{\frac{a_B^b}{a_A^a}} \quad (18)$$

Ο λόγος  $Q$  έχει την ίδια μορφή με τη σταθερά ισορροπίας, αλλά περιέχει τις ενεργότητες - προϊόντων αντιδρώντων - σε τυχαίες τιμές πριν η αντίδραση

φθάσει σε ισορροπία. Η τιμή  $Q$  στη θέση ισορροπίας ταυτίζεται με την σταθερά ισορροπίας.

Στην ισορροπία ισχύει ότι,  $\Delta G = 0$ , οπότε προκύπτει από την εξίσωση 17, ότι

$$\Delta G = -RT \ln K_{th} \quad (19)$$

όπου  $K_{th}$  η θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας. Με συνδιασμό των εξισώσεων 10 και 17 προκύπτει η εξίσωση Nernst:

$$E = E^* - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_B^b a_A^a} \quad (20)$$

είτε

$$E_C = E_C^* - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\text{γινόμενο ενεργοτήτων προϊόντων}}{\text{γινόμενο ενεργοτήτων αντιδρώντων}} \quad (20\beta)$$

### Κανονικό δυναμικό γαλβανικών στοιχείων και ηλεκτροδίων

Όταν οι ενεργότητες όλων των συστατικών είναι ίσες με τη μονάδα, τότε ισχύει η ισότης

$$E^* = -\frac{\Delta G^*}{zF} \quad (21)$$

Η τιμή  $E^*$  ονομάζεται κανονικό δυναμικό του στοιχείου και συνδέεται, πλέον, με τη σταθερά  $K_{th}$  της αντιδράσεως σύμφωνα με την εξίσωση

$$E^* = \frac{RT}{zF} \ln K_{th} \quad (22)$$

Ο προσδιορισμός του κανονικού δυναμικού ενός γαλβανικού στοιχείου, είναι από τα σημαντικότερα αντικείμενα της ηλεκτροχημείας.

Σύμφωνα με την υπόδειξη Gibbs είναι δυνατή η πειραματική μέτρηση της διαφοράς δυναμικού μεταξύ δύο σημείων μόνο εάν αυτά έχουν την ίδια χημική σύνθεση.

Με την προϋπόθεση αυτή μετρείται η ΗΕΔ των γαλβανικών στοιχείων, είναι όμως προφανής η αδυναμία της μετρήσεως του απολύτου δυναμικού ενός εκάστου ηλεκτροδίου. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπισθεί ανάγοντας όλες τις μετρήσεις ΗΕΔ των στοιχείων, ως προς μία, κοινής αποδοχής, τιμή δυναμικού ενός ηλεκτροδίου αναφοράς. Ένα από τα ηλεκτρόδια αναφοράς είναι το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου.

Το ηλεκτρόδιο υδρογόνου, το οποίο παρουσιάζεται στο σχήμα 7, αποτελείται από σύρμα Pt που καταλήγει σε έλασμα Pt επικαλυμμένο με

Το ηλεκτρόδιο υδρογόνου, το οποίο παρουσιάζεται στο σχήμα 7, αποτελείται από σύρμα Pt που καταλήγει σε έλασμα Pt επικαλυμμένο με μέλανα Pt, και εμβαπτισμένο σε διάλυμα ιόντων υδρογόνου ενεργότητος ίσης με την μονάδα. Στο ηλεκτρόδιο διαβιβάζεται συνεχώς, αέριο  $H_2$ , υπό πίεση 1 atm. Η τιμή του κανονικού δυναμικού του ηλεκτροδίου αυτού, έχει εκ παραδοχής, την τιμή μηδέν σε κάθε θερμοκρασία και βάση αυτής έχουν χαρακτηρισθεί και οι τιμές όλων των ηλεκτροδίων. Για τον προσδιορισμό του κανονικού δυναμικού ενός οποιουδήποτε ημιστοιχείου, ακολουθείται η εξής διαδικασία:

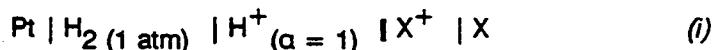
Σχηματίζεται γαλβανικό στοιχείο, που αποτελείται από το ηλεκτρόδιο X και το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Μετρείται η ΗΕΔ του στοιχείου και βρίσκεται η αριθμητική τιμή της [ση, έστω, με A (volts)]. Το πρόσημο, το οποίο θα τεθεί στην τιμή A, θα εξαρτηθεί από την θέση που θα έχει το ηλεκτρόδιο υδρογόνου, στο γαλβανικό στοιχείο. Οι δυνατές περιπτώσεις είναι οι εξής:

- α) Εάν το ηλεκτρόδιο υδρογόνου είναι ο αρνητικός πόλος τότε το δυναμικό του ηλεκτροδίου ισούται με: (-A) v.
- β) Εάν το ηλεκτρόδιο υδρογόνου είναι ο θετικός πόλος, τότε το δυναμικό του ηλεκτροδίου είναι (+A) v.

Τα ανωτέρω συμπεραίνονται έχοντας υπ' όψη τις παραδοχές που αφορούν την μελέτη των γαλβανικών στοιχείων (σελ. 49) και ορίζονται σε συμφωνία με την παραδοχή της Στοκχόλμης.

Σύμφωνα με τον παρακάτω συλλογισμό, διακρίνονται οι περιπτώσεις:

- (α) Εάν το στοιχείο που προκύπτει από συνδιασμό του κανονικού ηλεκτροδίου υδρογόνου με το ηλεκτρόδιο  $X|X^+$ , είναι της μορφής:



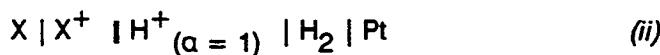
η ΗΕΔ του στοιχείου θα ορίζεται ως η διαφορά των δυναμικών του δεξιού ηλεκτροδίου από το αριστερό, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$E = \Phi_R - \Phi_L = A \text{ (v)} \quad (23)$$

εφ' όσον ισχύει ότι  $\Phi_L = 0$ , έπειτα ότι

$$E = \Phi_R = E_{X^+, X} = A \text{ (v)} \quad (24)$$

(β) Εάν έχει προκύψει το στοιχείο της μορφής,



η ΗΕΔ ορίζεται, αντίστοιχα, ως:

$$E = \Phi_R - \Phi_L = +A \text{ (volts)} \quad (25)$$

και εφόσον  $\Phi_R = 0$ , θα είναι

$$E = \Phi_L = E_X + x = -A \quad (26)$$

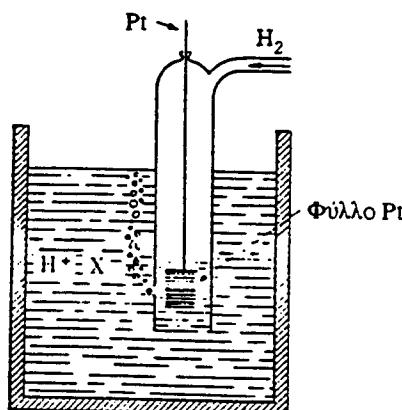
Εφ' όσον στα στοιχεία α και β, οι ενεργότητες του ιόντος  $X^+$  είναι ίσες με την μονάδα, τότε το μετρούμενο δυναμικό του ηλεκτροδίου  $X^+|X$ , είναι το κανονικό.

Οι τιμές των κανονικών δυναμικών, των περισσότερο χρησιμοποιούμενων ηλεκτροδίων, έχουν καταταγεί με βάση το ηλεκτρόδιο υδρογόνου και δίδονται στον πίνακα 1 (σελ. 40).

Η κατάταξή των ημιστοιχείων έγινε με την διαδικασία που αναφέρθηκε στο κεφάλαιο αυτό.

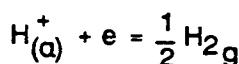
### Ηλεκτρόδιο υδρογόνου

Το ηλεκτρόδιο υδρογόνου παριστάνεται στο σχήμα 7.



Σχήμα 7. Ηλεκτρόδιο υδρογόνου.

Η αντίδραση λειτουργίας του ηλεκτροδίου είναι



και η εξίσωση Nernst που αναφέρεται σ' αυτή την αντίδραση είναι,

## Πίνακας 1. Κανονικά δυναμικά ηλεκτροδίων.

Ηλεκτρόδιο	Αντίδραση ηλεκτροδίου	$E^\circ_{(v)}$
Li   Li <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup> + e ⇌ Li	-3.045
K   K <sup>+</sup>	K <sup>+</sup> + e ⇌ K	-2.925
Cs   Cs <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup> + e ⇌ Cs	-2.923
Ba   Ba <sup>++</sup>	Ba <sup>++</sup> + 2e ⇌ Ba	-2.90
Ca   Ca <sup>++</sup>	Ca <sup>++</sup> + 2e ⇌ Ca	-2.87
Na   Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> + e ⇌ Na	-2.714
Mg   Mg <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup> + 2e ⇌ Mg	-2.37
Al   Al <sup>++</sup>	Al <sup>++</sup> + 3e ⇌ Al	-1.66
Zn   Zn <sup>++</sup>	Zn <sup>++</sup> + 2e ⇌ Zn	-0.763
Fe   Fe <sup>++</sup>	Fe <sup>++</sup> + 2e ⇌ Fe	-0.440
Cd   Cd <sup>++</sup>	Cd <sup>++</sup> + 2e ⇌ Cd	-0.403
Sn   Sn <sup>++</sup>	Sn <sup>++</sup> + 2e ⇌ Sn	-0.136
Pb   Pb <sup>++</sup>	Pb <sup>++</sup> + 2e ⇌ Pb	-0.126
Fe   Fe <sup>+3</sup>	Fe <sup>+3</sup> + 3e ⇌ Fe	-0.036
Pt   D <sub>2</sub>   D <sup>+</sup>	2D <sup>+</sup> + 2e ⇌ D <sub>2</sub>	-0.0034
Pt   H <sub>2</sub>   H <sup>+</sup>	2H <sup>+</sup> + 2e ⇌ H <sub>2</sub>	ZERO
Pt   Sn <sup>++</sup> , Sn <sup>+4</sup>	Sn <sup>++</sup> + 2e ⇌ Sn <sup>+4</sup>	+0.15
Pt   Cu <sup>+</sup> , Cu <sup>++</sup>	Cu <sup>++</sup> + e ⇌ Cu <sup>+</sup>	+0.153
Pt   S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> + 2e ⇌ 2S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+0.17
Cu   Cu <sup>++</sup>	Cu <sup>++</sup> + 2e ⇌ Cu	+0.337
Pt   I <sub>2</sub>   I <sup>-</sup>	I <sub>2</sub> + 2e ⇌ 2I <sup>-</sup>	+0.5355
Pt   Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> + e ⇌ Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	+0.69
Pt   Fe <sup>+3</sup> , Fe <sup>+2</sup>	Fe <sup>+3</sup> = e ⇌ Fe <sup>+2</sup>	+0.771
Ag   Ag <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup> + e ⇌ Ag	+0.7991
Hg   Hg <sup>++</sup>	Hg <sup>++</sup> + 2e ⇌ Hg	+0.854
Pt   Hg <sub>2</sub> <sup>++</sup> , Hg <sup>++</sup>	2Hg <sup>++</sup> + 2e ⇌ Hg <sub>2</sub> <sup>++</sup>	+0.92
Pt   Br <sub>2</sub>   Br <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub> + 2e ⇌ 2Br <sup>-</sup>	+1.0652
Pt   MnO <sub>2</sub>   Mn <sup>++</sup> , H <sup>+</sup>	MnO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e ⇌ Mn <sup>++</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+1.23
Pt   Cr <sup>++</sup> , Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> , H <sup>+</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14H <sup>+</sup> + 6e ⇌ 2Cr <sup>++</sup> + 7H <sub>2</sub> O	+1.33
Pt   Cl <sub>2</sub>   Cl <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub> + 2e ⇌ 2Cl <sup>-</sup>	+1.3595
Pt   Ce <sup>+3</sup> , Ce <sup>+4</sup>	Ce <sup>+4</sup> + e ⇌ Ce <sup>+3</sup>	+1.61
Pt   Co <sup>++</sup> , Co <sup>+3</sup>	Co <sup>+3</sup> + e ⇌ Co <sup>++</sup>	+1.82
Pt   SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> + 2e ⇌ 2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+1.98
Pt   Ca   Ca(OH) <sub>2</sub>   OH <sup>-</sup>	Ca(OH) <sub>2</sub> + 2e ⇌ 2OH <sup>-</sup> + Ca	-3.03
Pt   H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2e ⇌ H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 3OH <sup>-</sup>	-1.57
Zn   ZnO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup>	ZnO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sub>2</sub> O + 2e ⇌ Zn + 4OH <sup>-</sup>	-1.216
Pt   SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O + 2e ⇌ SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 2OH <sup>-</sup>	-0.93
Pt   H <sub>2</sub>   OH <sup>-</sup>	2H <sub>2</sub> O + 2e ⇌ H <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>	-0.828
Ni   Ni(OH) <sub>2</sub>   OH <sup>-</sup>	Ni(OH) <sub>2</sub> + 2e ⇌ Ni + 2OH <sup>-</sup>	-0.72
Pb   PbCO <sub>3</sub>   CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	PbCO <sub>3</sub> + 2e ⇌ Pb + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-0.506
Pt   OH <sup>-</sup> , HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O + 2e ⇌ 3OH <sup>-</sup>	+0.88

$$E_{H^+, H_2} = E_{H^+, H_2}^* - \frac{RT}{F} \ln \frac{P^{1/2}}{a_{H^+}} \quad (27)$$

Εφ' όσον ισχύει ότι

$$E_{Pt, H^*, H_2}^* = 0$$

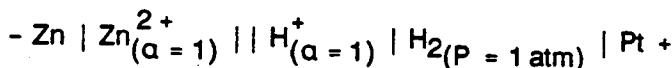
τελικά η εξίσωση 27 γίνεται,

$$E_{H^+, H_2} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{P^{1/2}}{a_{H^+}} \quad (28)$$

Από την εξίσωση 28, είναι δυνατός ο υπολογισμός της τιμής του δυναμικού του ηλεκτροδίου υδρογόνου για οποιεσδήποτε τιμές  $a_{H^+}$  και  $P_{H_2}$ .

'Ασκηση: Να υπολογισθούν τα κανονικά δυναμικά των ηλεκτροδίων (a)  $Zn | Zn^{2+}$  και (β)  $Cu | Cu^{2+}$ , χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρόδιο αναφοράς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου.

Λύση: α) Κατασκευάζεται το αντίστοιχο στοιχείο και βρίσκεται με ποτενσιόμετρο η πολικότητα και η αριθμητική τιμή της ΗΕΔ ίση με +0,763 v. Το στοιχείο γράφεται



Η αυθόρμητη λειτουργία προϋποθέτει ότι ισχύει

$$E_C^* = E_R^* - E_L^* = E_{Pt, H_2}^* - E_{Zn, Zn^{2+}}$$

όμως

$$E_{Pt, H_2, H^+}^* = 0$$

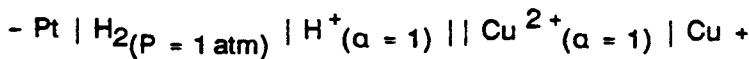
και έχει μετρηθεί ότι  $E_C^* = 0,763$  v.

'Αρα

$$E_{Zn^{2+}, Zn}^* = -0,763 v$$

β) Κατασκευάζεται το αντίστοιχο στοιχείο, μετρείται με ποτενσιόμετρο η αριθμητική τιμή της ΗΕΔ ίση προς +0,337 v και καθορίζεται η πολικότητα.

*To στοιχείο είναι*



*Στην περίπτωση αυτή αρνητικός πόλος είναι το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου.*

$$E_C = E_R^* - E_L^* = E_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^* - E_{\text{Pt}, \text{H}_2, \text{H}^+}^*$$

*όμως*

$$E_{\text{Pt}, \text{H}_2, \text{H}^+}^* = 0$$

*οπότε*

$$E_C^* = 0,337 \text{ V}$$

*άρα*

$$E_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^* = +0,337 \text{ V}$$

Στον πίνακα 1, παρατίθενται τα κανονικά δυναμικά ηλεκτροδίων. Εκ παραδοχής, σημειώνονται δλες οι ημιαντιδράσεις, ως αντιδράσεις αναγωγής. Η διατύπωση αυτή έχει την έννοια ότι η κάθε τιμή  $E^*$  είναι η ΗΕΔ ενός στοιχείου, δημοσίευσης η οποία είναι το συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο και η άνοδος το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου.

### **Είδη ηλεκτροδίων**

Τα ηλεκτρόδια χωρίζονται, ανάλογα με την χρήση τους σε,

- a) ηλεκτρόδια αναφοράς
- β) ηλεκτρόδια μετρήσεως.

ανάλογα με την κατασκευή τους και με το είδος των αγωγίμων φάσεων που εμφανίζονται σε,

- i) Ηλεκτρόδια μετάλλου σε επαφή με διάλυμα ιόντων τους
- ii) ηλεκτρόδια αντιστρεπτά σε ανιόντα
- iii) ηλεκτρόδια μετάλλου σε επαφή με δυσδιάλυτο άλας και με άλλο άλας κοινού ανιόντος
- iv) ηλεκτρόδια από ευγενές μέταλλο σε διάλυμα ιόντος με δύο καταστάσεις σθένους.

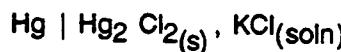
### a. Ηλεκτρόδια αναφοράς

Προκειμένου να μετρηθεί το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου είναι απαραίτητος ο συνδιασμός του ηλεκτροδίου αυτού, με ένα άλλο αναφοράς, το δυναμικό του οποίου, δεν θα επηρεάζεται από το ίόν στο οποίο είναι αντιστρεπτό το ηλεκτρόδιο. Η χρήση του ηλεκτροδίου υδρογόνου ως ηλεκτροδίου αναφοράς δεν ενδείκνυται, δεδομένων των τεχνικών δυσκολιών που συνοδεύουν την κατασκευή του.

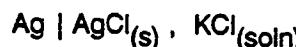
Σαν ηλεκτρόδιο αναφοράς θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί οποιοδήποτε, δύμας στην πράξη ενδιαφέρει η αναπαραγωγιμότης των τιμών της ΗΕΔ. Έτσι η δυνατότητα επιλογής περιορίζεται.

Τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα ηλεκτρόδια αναφοράς είναι:

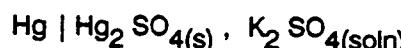
A) το ηλεκτρόδιο καλομέλανος



B) το ηλεκτρόδιο αργύρου-χλωριούχου αργύρου



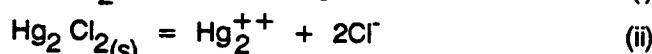
Γ) Το ηλεκτρόδιο υδραργύρου-θειϊκού υδραργύρου



#### (a) Ηλεκτρόδιο καλομέλανος

Στο ηλεκτρόδιο αυτό το διάλυμα KCl, μπορεί να είναι είτε κορεσμένο, είτε συγκεντρώσεων 0,1 ή 0,01 N (η συγκέντρωση του KCl καθορίζει και το δυναμικό του ηλεκτροδίου, όπως φαίνεται και στον πίνακα 1).

Η αντίδραση του ηλεκτροδίου είναι:



η αντίδραση (i) αφορά το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου  $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2^{++}$ .

Το δυναμικό του ηλεκτροδίου αυτού δίνεται από την εξίσωση:

$$E_{\text{Hg}, \text{Hg}_2^{++}} = E_{\text{Hg}, \text{Hg}_2^{++}}^* + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Hg}_2^{++}} \quad (29)$$

Εφ' όσον η ενεργότητα του στερεού  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  είναι ίση με 1, από την αντίδραση (ii) έπειται ότι,

$$K_{sp} = a_{Hg_2^{++}} a_{Cl^-}^2 \quad (30)$$

οπότε η εξίσωση 29, γίνεται

$$E_{Hg, Hg_2^{++}} = E_{Hg, Hg_2^{++}}^* + \frac{RT}{2F} \ln K_{sp} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (31)$$

τελικά το δυναμικό του ηλεκτροδίου καλομέλανο είναι:

$$E_{cal} = E_{cal}^* - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (32)$$

όπου

$$E_{cal}^* = E_{Hg, Hg_2^{++}}^* + \frac{RT}{2F} \ln K_{sp} \quad (33)$$

το ηλεκτρόδιο καλομέλανος συμπεριφέρεται σαν ηλεκτρόδιο αντιστρεπτό στα ιόντα  $Cl^-$ , δηλαδή φαίνεται από την εξίσωση 32 και το κανονικό δυναμικό του εξαρτάται από την συγκέντρωση, σύμφωνα με την εξίσωση 33.

Οι τιμές του ηλεκτροδίου καλομέλανος ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε °C δίδονται:

$$KCl \quad 0,1 \text{ N} \quad E_{cal} = 0,3335 - 0,00007 (\theta - 25) \text{ volt}$$

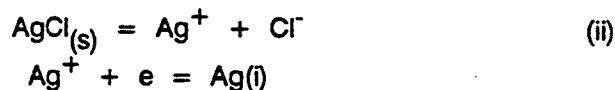
$$KCl \quad 1,0 \text{ N} \quad E_{cal} = 0,2810 - 0,00024 (\theta - 25) \text{ volt}$$

$$KCl \quad (\text{κορεσμ.}) \quad E_{cal} = 0,2420 - 0,00076 (\theta - 25)$$

### (β) Ηλεκτρόδιο αργύρου - χλωριούχου αργύρου

Το ηλεκτρόδιο αυτό αποτελείται από έλασμα μεταλλικού αργύρου, καλυμμένου εν μέρει από ίζημα  $AgCl$ , και βυθισμένο σε διάλυμα ιόντων χλωρίου.

Η αντίδραση του ηλεκτροδίου είναι:



Το δυναμικό εκφράζεται από την εξίσωση

$$E_{Ag^+, Ag} = E_{Ag^+, Ag}^* + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} \quad (34)$$

Εφ' όσον η ενεργότητα του στερεού  $AgCl$  είναι ίση με 1, από την αντιδραση (ii) προκύπτει:

$$K_{sp} = a_{Ag^+} a_{Cl^-} \quad (35)$$

και η εξίσωση 34 γίνεται

$$E_{Ag^+, Ag} = E_{Ag^+, Ag}^* + \frac{RT}{F} \ln K_{sp} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (36)$$

Εάν ορισθεί η σταθερά  $E_{Ag, AgCl}^*$  ως,

$$E_{Ag, AgCl}^* = E_{Ag^+, Ag}^* + \frac{RT}{F} \ln K_{sp} \quad (37)$$

(όρος που εξαρτάται από την συγκέντρωση των  $Cl^-$  και τη θερμοκρασία), προκύπτει τελικά ότι,

$$E_{Ag, AgCl} = E_{Ag, AgCl}^* - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (38)$$

και το ηλεκτρόδιο αυτό είναι αντιστρεπτό στα  $Cl^-$ .

Οι τελικές εξισώσεις λειτουργίας (38), για το ηλεκτρόδιο  $Ag, AgCl$  και (33) για το ηλεκτρόδιο καλομέλανος θα προέκυπταν και με τους εξής συλλογισμούς.

Για το ηλεκτρόδιο  $Ag|AgCl$  εάν είχε ληφθεί το άθροισμα των αντιδράσεων (i) και (ii), οπότε η συνολική αντιδραση θα ήταν,



και το δυναμικό βάσει της εξίσωσης 20,

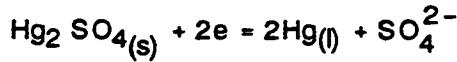
$$E_{Ag, AgCl} = E_{Ag, AgCl}^* + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ag} a_{Cl^-}}{a_{Ag}^* a_{Cl^-}^*} \quad (39)$$

εφ' όσον  $a_{AgCl} = a_{Ag} = 1$ , η εξίσωση 39 γίνεται η ίδια με την εξίσωση 38

$$E_{Ag, AgCl} = E_{Ag, AgCl}^* - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (iv)$$

**γ) Ηλεκτρόδιο υδραργύρου - θειϊκού υδραργύρου**

Το ηλεκτρόδιο αυτό αποτελείται από μία ποσότητα υδραργύρου καλυμμένη με πάστα θειϊκού υδραργύρου και διάλυμα ιόντων  $\text{SO}_4^{2-}$ . Η αντίδραση του ηλεκτροδίου είναι



με ανάλογους συλλογισμούς προκύπτει η εξίσωση λειτουργίας

$$E_{\text{Hg}} | \text{Hg}_2 \text{SO}_4 = E^* - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (40)$$

**B. Ηλεκτρόδια μετρήσεως**

**(a) Ηλεκτρόδια μετάλλου σε διάλυμα ιόντων τους**

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν ηλεκτρόδια της μορφής



**β) Ηλεκτρόδια αντιστρεπτά σε ανιόντα**

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν:

**(i) ηλεκτρόδια αερίου.**

Όπως ηλεκτρόδιο χλωρίου, ηλεκτρόδιο υδρογόνου



Αποτελούνται από ευγενές μέταλλο, που βρίσκεται σε ατμόσφαιρα αερίου και έχει εμβαπτισθεί σε διάλυμα ιόντων του αερίου αυτού.

**(ii) ηλεκτρόδια που αποτελούνται από μέταλλο με το δυσδιάλυτο άλας του και ευδιάλυτο άλας κοινού ανιόντος.**

Όπως το ηλεκτρόδιο καλομέλανος, το ηλεκτρόδιο  $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{Cl}^-$ . Τα ηλεκτρόδια αυτά είναι από τα πλέον σημαντικά, γιατί είναι αντιστρεπτά, ως προς ανιόν, επί πλέον παρασκευάζονται εύκολα και είναι πολύ εύχρηστα.

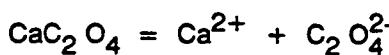
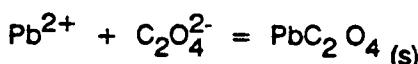
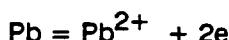
**iii) Ηλεκτρόδια μετάλλου, με δυσδιάλυτο άλας και άλας κοινού ιόντος.**

Ένα ηλεκτρόδιο της κατηγορίας αυτής είναι, το ηλεκτρόδιο μολύβδου οξαλικού μολύβδου με δυσδιάλυτα άλατα, το οποίο παριστάνεται



Η αντίδραση του ηλεκτροδίου αυτού συνίσταται στη διάλυση του μετάλλου, στον σχηματισμό του δυσδιαλύτου όλατος και στη διάλυση του  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , ώστε να ικανοποιηθεί η τιμή του γινομένου διαλυτότητος, η οποία είχε μεταβληθεί με τη δέσμευση των  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  (από τον  $\text{Pb}^{2+}$ ).

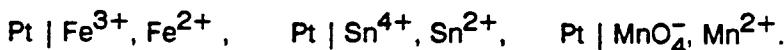
Οι διεργασίες αυτές γίνονται σύμφωνα με τις αντιδράσεις



Το ηλεκτρόδιο αυτό είναι αντιστρεπτό στα ιόντα  $\text{Ca}^{2+}$  και είναι ενδιαφέρον, διότι για πρακτικούς λόγους το ηλεκτρόδιο  $\text{Ca} \mid \text{Ca}^{2+}$  δεν είναι δυνατόν να κατασκευασθεί σαν ηλεκτρόδιο της κατηγορίας (i).

iv) Ηλεκτρόδια ευγενούς μετάλλου σε διάλυμα ιόντος με δύο καταστάσεις σθένους

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν ηλεκτρόδια της μορφής



Τα ηλεκτρόδια αυτά αναφέρονται συχνά και ως ηλεκτρόδια οξειδοαναγωγής, δρος, όμως όχι επιτυχής εφ' όσον όλες οι διεργασίες στην περιοχή των ηλεκτροδίων πάντοτε είναι οξειδοαναγωγικές.

### Θερμοδυναμική των γαλβανικών στοιχείων

Η αντιστρεπτή ΗΕΔ που μετρείται σε κάθε γαλβανικό στοιχείο, δίνει το αντιστρεπτό έργο το οποίο αντιστοιχεί στην αντίδραση λειτουργίας του στοιχείου. Εφ' όσον η πίεση και η θερμοκρασία διαπηρούνται σταθερές, το έργο ισοδυναμεί με την μεταβολή της ελεύθερης ενθαλπίας και αντιστοιχεί στο μέγιστο έργο

$$\Delta G = -zFE$$

'Όμως από την εξίσωση Gibbs-Helmholtz ισχύει ότι,

$$\Delta S = - \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = zF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad (41)$$

η παράγωγος  $\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$  ονομάζεται θερμικός συντελεστής του στοιχείου. Από την εξίσωση 41 προκύπτει

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta S}{zF} \quad (42)$$

Όμως,

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (43)$$

και με συνδιασμό των ανωτέρω εξισώσεων

$$\Delta H = -zFE + zFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad (44)$$

ή

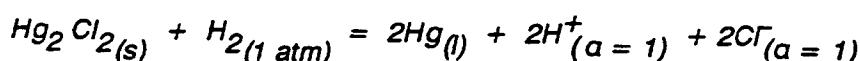
$$\Delta H = -zF \left[ E - T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \right] \quad (44a)$$

(Πρέπει να σημειωθεί ότι η θερμότης που απορροφάται από την αντίδραση σε αντιστρεπτό στοιχείο, είναι  $T\Delta S$  και όχι  $\Delta H$ ).

Εάν το στοιχείο δεν περιέχει αέριο ηλεκτρόδιο τότε, εφ' όσον οι εντροπικές μεταβολές κατά τις αντιδράσεις διαλυμάτων, είναι συνήθως μάλλον μικρές, (μικρότερες των  $50 \text{ JK}^{-1}$ ), τότε ο θερμικός συντελεστής είναι της τάξεως  $10^{-5}$  έως  $10^{-4} \text{ vK}^{-1}$ .

Από την εξίσωση 41, ο θερμικός συντελεστής δίνει την τιμή  $\Delta S$ . Από την τιμή αυτή καθώς και την τιμή της  $E$  του στοιχείου για κάθε θερμοκρασία, μπορεί να υπολογισθεί (εξίσωση 44a) η θερμότης  $\Delta H$  της αντιδράσεως. Ενδιαφέρον συμπέρασμα είναι ότι, από μετρήσεις της ΗΕΔ ενός στοιχείου σε διαφορετικές θερμοκρασίες, είναι δυνατός ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων της αντιδράσεως του στοιχείου αυτού.

*Άσκηση:* Να υπολογισθούν τα μεγέθη  $\Delta G^*$ ,  $\Delta H^*$ ,  $\Delta S^*$  για την αντίδραση



η οποία γίνεται σε γαλβανικό στοιχείο όπου ισχύει ότι,

$$E^* = 0,2676 \text{ V} \quad \text{και} \quad \left( \frac{\partial E^*}{\partial T} \right)_P = -3,19 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1} \text{ (για } 25^\circ\text{C})$$

**Απάντηση:**

$$\Delta G^* = -zFE = -51.64 \text{ KJ mol}^{-1}$$

Από την εξίσωση 44α προκύπτει,

$$\Delta H^* = -69.99 \text{ KJ mol}^{-1}$$

και

$$\Delta S^* = zF \left( \frac{\partial E^*}{\partial T} \right)_P = -61.6 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Πρέπει να σημειωθούν τα εξής:

Εάν η προηγούμενη αντίδραση είχε γίνει μη αντιστρεπτά, (με απλή ανάμειξη των συστατικών), τότε η τιμή  $\Delta H^*$  θα ήταν η θερμότητα, η οποία απορροφάται από το σύστημα κατά την μεταβολή αυτή, και δίζεται από την εξίσωση,  $\Delta H = q$ . Στην περίπτωση όμως που η αντίδραση έχει γίνει αντιστρεπτά, στο στοιχείο παράγεται ηλεκτρικό έργο  $W_{el}$ , και για ισόθερμη αντιστρεπτή μεταβολή, ισχύει ότι  $\Delta S = q_{rev} / T$ . Θέτοντας την τιμή  $\Delta S$ , από το προηγούμενο παράδειγμα, προκύπτει ότι

$$q_{rev} = 298 (-61.6) = -18.350 \text{ J mol}^{-1}$$

Άρα, κατά τη λειτουργία του στοιχείου, αντιστρεπτά, μόνο 18,35 KJ mol<sup>-1</sup>, θερμότητας έχουν χαθεί στο περιβάλλον. Εάν όμως τα συστατικά έχουν αναμειχθεί απ' ευθείας, χωρίς συνθήκες αντιστρεπτότητας, τότε στο περιβάλλον περνούν 69.99 KJ mol<sup>-1</sup>.

Η τιμή της  $\Delta H^*$  για τη μεταβολή είναι πάντα -69.99 KJ mol<sup>-1</sup> και είναι ανεξάρτητη του τρόπου με τον οποίο έγινε η αντίδραση.

### Μελέτη γαλβανικών στοιχείων

A. Όταν πρόκειται να μελετηθεί ένα γαλβανικό στοιχείο, ακολουθείται η εξής πορεία

- 1) Προσδιορίζεται η αριθμητική τιμή και η πολικότητα.
- 2) Παριστάνεται το στοιχείο σε ευθεία γραμμή με το θετικό πόλο δεξιά.

- 3) Γράφεται η αντίδραση κάθε τηλεκτροδίου έχοντας υπ' όψη ότι στο αρνητικό γίνεται οξείδωση και στο θετικό αναγωγή.  
 4) Γράφεται η τελική αντίδραση ως άθροισμα των δύο ημιαντιδράσεων.  
 5) Ορίζεται η ΗΕΔ του στοιχείου ως η διαφορά  $E_C = E_R - E_L$ .

**Σημείωση:** Είναι δυνατόν οι αντιδράσεις να γραφούν ως αντιδράσεις αναγωγής και η τελική αντίδραση να προκύψει, ως διαφορά των δύο ημιαντιδράσεων.

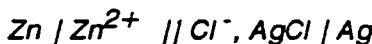
B. 'Όταν πρόκειται να καθορισθεί η αυθόρυμη αντίδραση ενός στοιχείου, ακολουθείται η εξής πορεία.

- 1) Δεδομένης της αντιδράσεως λειτουργίας του στοιχείου, καθορίζονται ποιά είναι τα ιόντα που οξειδώνονται ή ανάγονται.
- 2) Χωρίζονται οι ημιαντιδράσεις των τηλεκτροδίων, ώστε η αναγωγή να αφορά το δεξί τηλεκτρόδιο και η οξείδωση το αριστερό.
- 3) Υπολογίζεται η ΗΕΔ του στοιχείου από τον κανόνα  $E_C = E_R - E_L$ . Εάν προκύψει ότι  $E_C > 0$ , τότε η αυθόρυμη αντίδραση οδεύει από αριστερά, προς δεξιά. Εάν προκύψει  $E_C < 0$ , τότε η φορά της είναι αντίθετος.

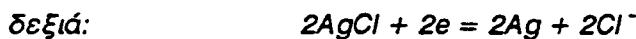
**Άσκηση:** Δίδονται τα τηλεκτρόδια  $Ag/AgCl, Cl^-$  και  $Zn/Zn^{2+}$ . Να σχηματίσθεί και να μελετηθεί το γαλβανικό στοιχείο που σχηματίζουν, εάν η ενεργότητας των ιόντων  $Zn^{2+}$  είναι, ίση με 1.

**Απάντηση:** Όταν μετρηθεί η ΗΕΔ του στοιχείου, ευρίσκεται ότι αρνητικός πόλος είναι το τηλεκτρόδιο ψευδαργύρου, και η ΗΕΔ του στοιχείου είναι  $E_C = 0,987$  V.

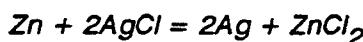
Το στοιχείο γράφεται



και οι ημιαντιδράσεις



άρα η αντίδραση του στοιχείου είναι



Δεδομένης της τιμής του κανονικού δυναμικού του τηλεκτροδίου  $Ag / AgCl, Cl^-$ ,  $E^* = 0,224$  V, υπολογίζεται και η τιμή  $E_{Zn, Zn^{2+}}^*$ , ως εξής:

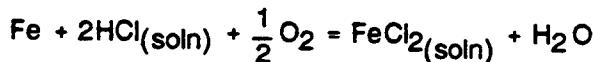
$$E_C^* = E_R^* - E_L^* - 0,987 = 0,224 - E_{Zn, Zn^{2+}}^*$$

$$E_{Zn, Zn^{2+}}^* = 0,224 - 0,987 = -0,763 \text{ V}$$

**Παρατηρήσεις:** A) Τα δυναμικά είναι όλα κανονικά, εφ' όσον ισχύει η ειδική περίπτωση ότι  $a = 1$ .

B) Η αντίδραση αναγωγής, έχει πολλαπλασιασθεί επί 2, ώστε να υπάρχει ισοδυναμία φορτίων, όμως κατά τον υπολογισμό της τελικής αντίδρασης, δεν πολλαπλασιάσθηκε αντίστοιχα και η ΗΕΔ του ηλεκτροδίου στην ανά Faraday μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, και με το σκεπτικό αυτό, δλες οι τιμές της ΗΕΔ είναι πάντα στην ίδια βάση.

**Άσκηση:** Η διάβρωση του μεταλλικού σιδήρου σε δξινο περιβάλλον παριστάνεται από την αντίδραση:



Ποιά είναι η αυθόρμητη αντίδραση όταν οι ενεργότητες των ιόντων  $\text{Fe}^{2+}$  είναι ίσες με τη μονάδα;

**Απάντηση:** Οι αντιδράσεις των ηλεκτροδίων, θα καθορισθούν ως εξής: Από την δεδομένη αντίδραση, φαίνεται ότι ο μεταλλικός σίδηρος οξειδώνεται προς  $\text{Fe}^{2+}$  ενώ το αέριο  $\text{O}_2$  ανάγεται προς  $\text{OH}^-$ .

Επομένως η πρώτη αντίδραση (οξειδωση) αφορά το αριστερό ηλεκτρόδιο, ενώ η δεύτερη το δεξιό. Αναφέρονται και οι αντίστοιχες τιμές των κανονικών δυναμικών,

$$\text{αριστερά: } \frac{1}{2}\text{Fe} = \frac{1}{2}\text{Fe}^{2+} + e \quad E_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}}^* = -0,440 \text{ V}$$

$$\text{δεξιά: } \text{H}^+ + e + \frac{1}{4}\text{O}_2 = \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \quad E_{\text{O}_2, \text{H}^+}^* = 1,229 \text{ V}$$

Το γαλβανικό στοιχείο, το οποίο θα λειπουργούσε κατά την δοθείσα αντίδραση, θα αποτελείτο από ηλεκτρόδιο οξυγόνου και ηλεκτρόδιο σιδήρου, σύμφωνα με το σχήμα:



Εφ' όσον οι θέσεις των ηλεκτροδίων είναι γνωστές, η ΗΕΔ του στοιχείου θα είναι,

$$E_C^* = E_R^* - E_L^* = E_{O_2, H^+}^* - E_{Fe^{2+}, Fe}^* = 1,669 V$$

$E_C > 0$ , árra η αντίδραση - με τις συνθήκες που έχουν δοθεί - προχωρεί κατά την διεύθυνση που έχει γραφεί.

Παρατήρηση: Η αντίδραση θα γίνεται μέχρι του σημείου όπου οι ενεργότητες των ιόντων  $Fe^{2+}$  και  $H^+$  θα έχουν τέτοιες τιμές, ώστε να μην είναι δυνατή από θερμοδυναμική άποψη η πορεία προς την κατεύθυνση αυτή, τότε  $E_C = 0$ , οπότε η αντίδραση θα σταματήσει.

## Ηλεκτροχημικά στοιχεία και εφαρμογές

### α) Προσδιορισμός σταθεράς ισορροπίας χημικής αντιδράσεως

Κάθε χημική αντίδραση μπορεί να χωρισθεί σε δύο ημιαντιδράσεις, και με τον τρόπο αυτό, να συνδεθεί με μετρήσεις ΗΕΔ. Οι μετρήσεις αυτές μπορεύνα να οδηγήσουν σε ακριβή υπολογισμό των θερμοδυναμικών μεγεθών  $\Delta G^*$ ,  $\Delta H^*$ ,  $\Delta S^*$ , καθώς και στον προσδιορισμό της σταθεράς ισορροπίας της αντιδράσεως αυτής.

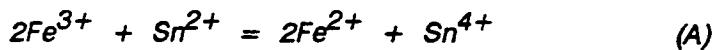
Εφ' δοσον η ΗΕΔ συνδέεται με τη συνάρτηση Gibbs από την εξίσωση  $\Delta G = -zFE$  και οι συνθήκες ισορροπίας ορίζονται για κάθε αντίδραση από την εξίσωση  $\Delta G^* = -RT \ln K$  προκύπτει διτι

$$\log K = \frac{zE^*}{2.3 RT/F} \quad (45)$$

Επομένως, η σταθερά ισορροπίας μιας αντιδράσεως υπολογίζεται από τις τιμές των κανονικών δυναμικών των ηλεκτροδίων που λειτουργούν σύμφωνα με την κάθε ημιαντίδραση. Οι τιμές των κανονικών δυναμικών δίνονται από πίνακες.

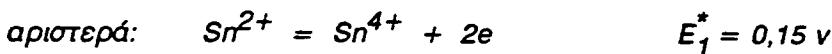
Ο τρόπος αυτός προσδιορισμού της  $K$ , είναι πολύ σημαντικός και μπορεί να εφαρμοσθεί σε αντιδράσεις οιασδήποτε πολυπλοκότητος.

Άσκηση: Να υπολογισθεί η σταθερά ισορροπίας, σε  $25^\circ C$ , της αντιδράσεως:



Απάντηση

Οι αντιδράσεις που γίνονται σε κάθε ηλεκτρόδιο πρέπει να είναι:



$$\text{δεξιά: } 2\text{Fe}^{3+} + 2e = 2\text{Fe}^{2+} \quad E_2^* = 0,771 \text{ V}$$

Λαμβάνοντας το δυναμικό κάθε τηλεκτροδίου χωριστά, βάσει των αντιδράσεων αναγωγής, θα ισχύουν οι εξισώσεις Nernst:

$$E_1 = E_1^* + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}} \quad (46)$$

$$E_2 = E_2^* + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{Fe}^{3+}})^2}{(a_{\text{Fe}^{2+}})^2} \quad (47)$$

Εφόσον η αντιδραση λεπουργίας του στοιχείου προκύπτει είτε δια προσθέσεως των ήμιαντιδράσεων οξειδώσεως και αναγωγής, είτε δια αφαιρέσεως των δύο ήμιαντιδράσεων αναγωγής, τότε με αντίστοιχο σκεπτικό προκύπτει και η εξίσωση Nernst του στοιχείου, όπως φαίνεται εν συνεχείᾳ.

$$E_C = E_R - E_L = E_2 - E_1 = E_2^* + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{Fe}^{3+}})^2}{(a_{\text{Fe}^{2+}})^2} - E_1^* - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}} \quad (48)$$

$$E_C = E_2^* - E_1^* + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{Fe}^{3+}})^2 a_{\text{Sn}^{2+}}}{(a_{\text{Fe}^{2+}})^2 a_{\text{Sn}^{4+}}} \quad (49)$$

Η ίδια αντιδραση θα είχε προκύψει, αν λαμβάνονταν οι ενεργότητες των ιόντων, από την αντιδραση λεπουργίας σύμφωνα με την εξίσωση (20β). Στην θέση ισορροπίας, όπου  $E_C = 0$  ισχύει

$$\frac{(a_{\text{Fe}^{2+}})^2 a_{\text{Sn}^{4+}}}{(a_{\text{Fe}^{3+}})^2 a_{\text{Sn}^{2+}}} = K \quad (50)$$

άρα

$$E_c^* = E_2^* - E_1^* = \frac{RT}{2F} \ln K \quad (51)$$

$$Ec = 0,771 - 0,15 = 0,62 \text{ V}$$

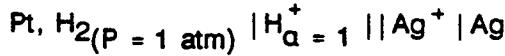
$$\log K = \frac{2 \times 0,62}{0,05916} = 21 \text{ και } K = 10^{21}$$

### β) Προσδιορισμός κανονικών δυναμικών ηλεκτροδίων

Εφ' όσον ο προσδιορισμός της αριθμητικής τιμής της σταθεράς ισορροπίας μιας αντιδράσεως εξαρτάται από τις τιμές των κανονικών δυναμικών, είναι προφανές ότι έχει μεγάλη σημασία ο τρόπος μετρήσεως των δυναμικών αυτών.

Για τον καθορισμό της τιμής  $E^*$  ενός ηλεκτροδίου έστω, του  $\text{Ag} | \text{Ag}^+$  σχηματίζεται ένα στοιχείο με το ηλεκτρόδιο αυτό και με ένα ηλεκτρόδιο γνωστής ΗΕΔ.

Εάν επιλεγεί το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου, τότε το στοιχείο θα παριστάνεται:



και η αντίδραση λειτουργίας του είναι:



και η ΗΕΔ του στοιχείου θα δίνεται, εφ' όσον  $E_{\text{Pt, H}_2, \text{H}^+} = 0$

$$E_c = E_{\text{Ag, Ag}^+} - E_{\text{Pt, H}_2, \text{H}^+} = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} \quad (52)$$

$$E_c = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^* + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (53)$$

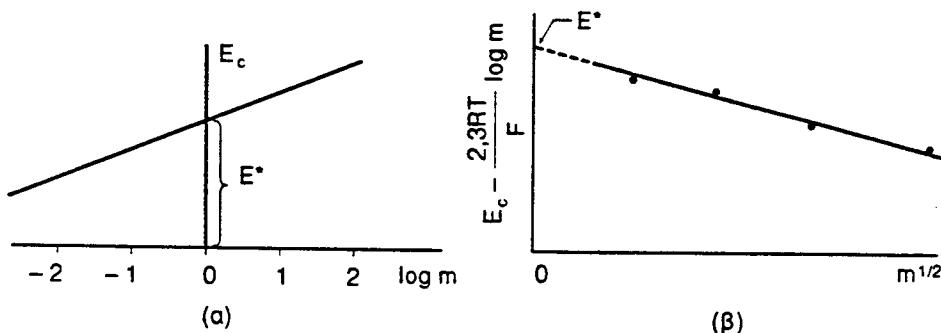
Εάν το διάλυμα θεωρηθεί ιδανικό, τότε τίθεται

$$a_{\text{Ag}^+} = m_{\text{Ag}^+} = m$$

και η εξίσωση 53 γίνεται

$$E = E^*_{Ag^+, Ag} + \frac{2,3 RT}{F} \log m_{Ag^+} \quad (54)$$

Η γραφική παράσταση  $E_c = f(\log m)$ , δίνει την τιμή  $E_c^* = E^*_{Ag^+, Ag}$  ως τεταγμένη επί την αρχή (Σχ. 8a).



Σχ. 8. Υπολογισμός κανονικού δυναμικού.

Η αντικατάσταση όμως της ενεργότητος  $a_{Ag^+}$  από την τιμή  $m$ , δεν παρέχει ουσιαστικά ακρίβεια.

Σε ιοντικό διάλυμα η ενεργότητας ιόντος, αντικαθίσταται από τη μέση ιοντική ενεργότητα σύμφωνα με τη σχέση

$$a_{\pm} = m_{\pm} \gamma_{\pm} \quad (55)$$

Η εξίσωση Nernst, γίνεται για την περίπτωση αυτή

$$E = E^*_{Ag^+/Ag} + \frac{2,3 RT}{F} \log m_{\pm} + \frac{2,3 RT}{F} \log \gamma_{\pm} \quad (56)$$

Από τον νόμο Debye-Hückel, ισχύει ότι

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-|^{1/2}, \quad \log \gamma_{\pm} = -A m^{1/2} \quad (\text{όπου } A = 0,509 \text{ v kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1})$$

και η εξίσωση 56 γίνεται

$$E_c - \frac{2,3 RT}{F} \log m = E^*_{Ag^+/Ag} - \frac{2,3 RT}{F} A m^{1/2} \quad (57)$$

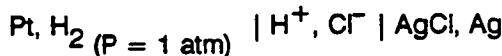
Ο αριστερός όρος υπολογίζεται πειραματικά, από μετρήσεις της  $E_c$  και της συγκεντρώσεως  $m$ . Η γραφική παράσταση

$$E_C - \frac{2.3RT}{F} \log m = f(m^{1/2})$$

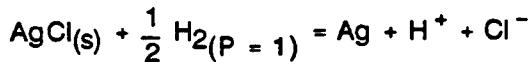
δίνει, με προέκταση στην τιμή  $m^{1/2} = 0$ , το κανονικό δυναμικό τηλεκτροδίου  $E_{Ag^+ / Ag}^*$  (σχήμα 8β). Η μέθοδος αυτή παρέχει με ακρίβεια τις τιμές  $E^*$ , από μετρήσεις του δυναμικού κάθε ηλεκτροδίου.

### γ) Προσδιορισμός ενεργότητος και συντελεστών ενεργότητος

Όταν υπολογισθεί με ακρίβεια το κανονικό δυναμικό ενός στοιχείου, είναι δυνατός ο υπολογισμός της ενεργότητας των συντελεστών καθώς και της ενεργότητος των συστατικών που παίρνουν μέρος στην αντίδραση, από την εξίσωση 56. Στο στοιχείο



του οποίου η αντίδραση είναι



το δυναμικό δίνεται

$$E_C = E_C^* - \frac{RT}{F} \ln (a_H + a_{Cl^-}) \quad (58)$$

$$\text{Θέτοντας } a_H + a_{Cl^-} = a_{\pm}^2.$$

Εφ' δύο για το HCl ισχύει ότι  $a_{\pm} = m$ , έπειτα ότι  $a_{\pm}^2 = (m\gamma_{\pm})^2$  και η εξίσωση 58 γίνεται

$$E_C = E_C^* - \frac{2.3RT}{F} \log m - \frac{2.3RT}{F} \log \gamma_{\pm} \quad (59)$$

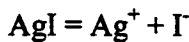
Όταν υπολογισθεί η τιμή  $E_C^*$  είναι δυνατός ο προσδιορισμός του μέσου συντελεστή ενεργότητος  $\gamma_{\pm}$  για κάθε ζεύγος τιμών  $E_C$  και  $m$ , από την εξίσωση 59.

Οι μετρήσεις δυναμικών των γαλβανικών στοιχείων, είναι από τις σημαντικότερες και ακριβέστερες μεθόδους προσδιορισμού των συντελεστών ενεργότητος (και της ενεργότητος) των ηλεκτρολυτών. Είναι ευκολώτερος τρόπος από τον αντίστοιχο προσδιορισμό μέσω προσθετικών ιδιοτήτων, παρουσιάζει επί πλέον το πλεονέκτημα, ότι μπορούν να γίνουν μετρήσεις σε ευρεία κλίμακα θερμοκρασιών.

**δ) Προσδιορισμός της σταθεράς γινομένου διαλυτότητος**

Η διαλυτότης ενός άλατος μπορεί να προσδιορισθεί από μετρήσεις της ΗΕΔ ενός γαλβανικού στοιχείου. Η μέθοδος δίνει τη δυνατότητα μετρήσεως του μεγέθους αυτού ακόμη και σε περιπτώσεις που η αριθμητική τιμή είναι εξαιρετικά χαμηλή και που ο απ' ευθείας προσδιορισμός θα ήταν ιδιαίτερα δύσκολος. Ο προσδιορισμός της σταθεράς  $K_{sp}$  του γινομένου διαλυτότητος, προκύπτει από την τιμή των κανονικών δυναμικών των ηλεκτροδίων ενός γαλβανικού στοιχείου, που έχει επιλεγεί έτσι ώστε η συνολική αντίδραση λειτουργίας του να είναι η αντίδραση διαλυτότητος.

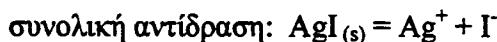
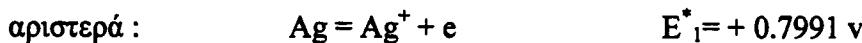
Εάν θεωρηθεί το δυσδιάλυτο άλας  $AgI$ , η αντίδραση διαλύσεώς του θα είναι



και η σταθερά του γινομένου διαλυτότητας

$$K_{sp} = (\alpha_{Ag^+})(\alpha_{I^-})$$

Το στοιχείο που αντιστοιχεί στην αντίδραση διαλύσεως του  $AgI$  προκύπτει από τον συλλογισμό, ότι οι αντιδράσεις των ηλεκτροδίων είναι :



Το στοιχείο πρέπει επομένως να αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο



Ισχύει επίσης ότι ,

$$E_C = E_R - E_L = E_{Ag / AgI, I^-} - E_{Ag^+ / Ag}^* \quad (60)$$

και θεωρώντας τα κανονικά δυναμικά ,

$$E_C^* = E_R^* - E_L^* = E_{Ag / AgI, I^-}^* - E_{Ag^+ / Ag}^* \quad (60')$$

Θεωρώντας την συνολική αντίδραση προκύπτει ότι

$$E_C = E_2^* - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{I^-} - \left( E_1^* - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{Ag^+} \right) \quad (61)$$

( Η εξίσωση Nernst κάθε ηλεκτροδίου αφορά την αντίδραση αναγωγής και η εξίσωση που αντιστοιχεί στην αντίδραση λειτουργίας του στοιχείου προκύπτει δι' αφαιρέσεως ) .

Η εξίσωση 61 γίνεται

$$E_C = E_C^* - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{I^-} - \ln \alpha_{Ag^+} \quad (62)$$

Στη θέση ισορροπίας της αντιδράσεως του στοιχείου ισχύει ότι  $E_C = 0$  οπότε η εξίσωση 62 γίνεται,

$$E_C^* = \frac{RT}{F} \ln K_{sp} \quad (63)$$

από την εξίσωση 60α προκύπτει ότι

$$E_C^* = -0,1518 - 0,7991 = -0,9509 \text{ V}$$

και

$$\log K_{sp} = \frac{-0,9509}{0,059} = -16,07$$

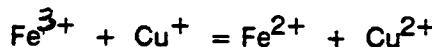
Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε διαλυτότητα  $2,17 \times 10^{-6} \text{ g dm}^{-3}$ .

### *ε) Ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις*

#### *i) Οξειδοαναγωγικές τιτλοδοτήσεις*

Στην περίπτωση των οξειδοαναγωγικών τιτλοδοτήσεων τα ιόντα, στα οποία είναι αντιστρεπτό το ηλεκτρόδιο μετρήσεως, βρίσκονται μέσα στο διάλυμα.

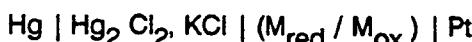
Η αντίδραση



προϋποθέτει ότι τα ζεύγη  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$  και  $Cu^{2+} / Cu^+$  βρίσκονται στο διάλυμα και το ζεύγος  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$  οδηγεί στην εμφάνιση ενός δυναμικού  $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$  σε ένα ηλεκτρόδιο Pt βυθισμένο στο διάλυμα και αντίστοιχα το ζεύγος  $Cu^{2+} / Cu^+$  οδηγεί στην εμφάνιση ενός δυναμικού  $E_{Cu^{2+}/Cu^+}$  επίσης στο ίδιο ηλεκτρόδιο.

Είναι προφανές ότι για τη μέτρηση του δυναμικού Ε στο ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου, πρέπει να χρησιμοποιηθεί και ένα δεύτερο ηλεκτρόδιο (αναφοράς) συνδεδεμένο με το διάλυμα, με γέφυρα άλατος.

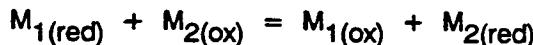
Στοιχεία της μορφής αυτής θα παριστάνονται



όπου  $M_{red}$ ,  $M_{ox}$  η ανηγμένη και οξειδωμένη μορφή του ιόντος.

Τα στοιχεία αυτά δεν χρησιμοποιούνται μόνο για το προσδιορισμό του δυναμικού οξειδοαναγωγής ζευγών μεταλλικών ιόντων αλλά και για μελέτη πολλών οργανικών συστημάτων καθώς και ανοργάνων συμπλόκων ενώσεων.

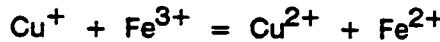
Κατά την οξειδοαναγωγική τιτλοδότηση βρίσκεται αρχικά στο διάλυμα το ίόν με την αντιγμένη μορφή ( $M_1$ ), και προστίθεται σταδιακά ένα οξειδωτικό ίόν ( $M_2$ ) σύμφωνα με το σχήμα



Η αντίδραση θεωρείται τόσο ταχεία, ώστε σε κάθε στάδιο τιτλοδοτήσεως να έχει αποκατασταθεί η ισορροπία. Εφ' όσον μόνο ένα δυναμικό εκδηλώνεται στο ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου, τότε από την εξίσωση Nernst προκύπτει ότι ισχύει

$$\frac{a_{M_{1(\text{ox})}}}{a_{M_{1(\text{red})}}} = \frac{a_{M_{2(\text{ox})}}}{a_{M_{2(\text{red})}}}$$

Εάν θεωρηθεί η τιτλοδότηση των ιόντων  $Cu^+$  από τα ιόντα  $Fe^{3+}$ , σύμφωνα με την αντίδραση



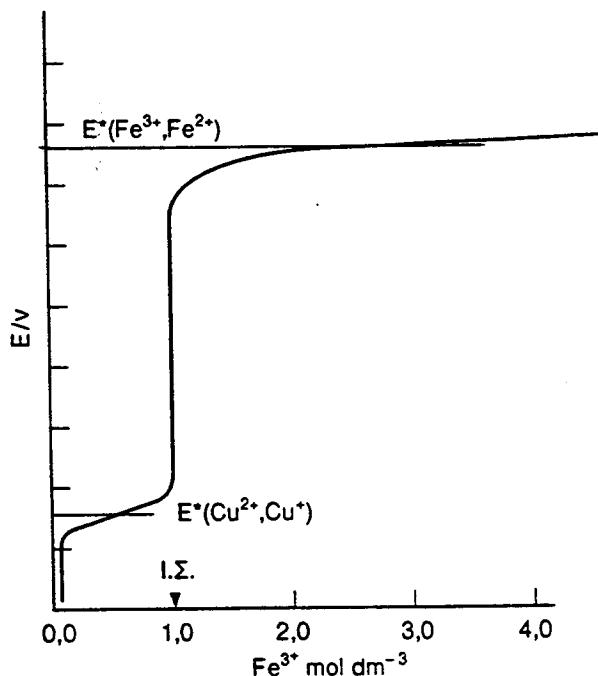
η πορεία της τιτλοδοτήσεως, μπορεί να ερευνηθεί, θεωρώντας - αρχικά - τις δύο ημιαντιδράσεις



Στον λευκόχρυσο θα εκδηλώνονται τα δυναμικά του συστήματος  $Cu^{2+} | Cu^+$  και  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$  θα ισχύουν δε οι εξισώσεις

$$E_{Fe^{2+}, Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^* + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \quad (64)$$

$$E_{Cu^{2+}, Cu^+} = E_{Cu^{2+}, Cu^+}^* + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu^+}} \quad (65)$$



Σχ. 9. Μεταβολές της ΗΕΔ κατά την τιτλοδότηση  $\text{Cu}^+$  από  $\text{Fe}^{3+}$ . Το ισοδύναμο σημείο αναγνωρίζεται από την απότομη μεταβολή της τιμής του κανονικού δυναμικού του ζεύγους  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ , στην τιμή του κανονικού δυναμικού του ζεύγους  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .

Εάν δεν έχει προστεθεί καθόλου σίδηρος, το δυναμικό του ηλεκτροδίου Pt, θα είναι χαρακτηριστικό του ζεύγους  $\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+$ , ενώ όταν κατά την πορεία της τιτλοδοτήσεως, αρχίσει να υπάρχει περίσσεια  $\text{Fe}^{3+}$ , τότε το δυναμικό του ηλεκτροδίου Pt, θα είναι χαρακτηριστικό του ζεύγους  $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ .

Το ισοδύναμο σημείο κατά την τιτλοδότηση αυτή είναι εκείνο κατά το οποίο έχει οξειδωθεί όλος ο Cu και το δυναμικό από την περιοχή της τιμής  $E_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+}^*$  μεταπίπτει στην περιοχή  $E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^*$ . Στο σημείο αυτό τα δυναμικά έχουν εξισωθεί, οπότε από τις εξισώσεις 64, 65 προκύπτει

$$E_C^* = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^* - E_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+}^* = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}} a_{\text{Cu}^+}}{a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

ο λογαριθμικός όρος είναι η σταθερά ισορροπίας της αντιδράσεως,

$$\ln K = \frac{FE_C^*}{RT}$$

*ii) Προσδιορισμός pH*

Για τον προσδιορισμό του pH πρέπει να χρησιμοποιηθεί στοιχείο του οποίου το ένα ηλεκτρόδιο να είναι αντιστρεπτό ως προς τα ιόντα  $H^+$ . Το δυναμικό του ηλεκτροδίου θα είναι και το μέτρο του pH του διαλύματος.

Ηλεκτρόδια κατάλληλα είναι: α) Ηλεκτρόδιο Pt,  $H_2$ ,  $H^+$  β) ηλεκτρόδιο Sb |  $SbO_2$ ,  $OH^-$ , γ) ηλεκτρόδιο υάλου.

Οι αντιδράσεις των ηλεκτροδίων είναι



και το δυναμικό εκφράζεται από την εξίσωση,

$$E = \frac{2,3 RT}{F} \ln a_{H^+}$$



$$E = E^{*'} + \frac{2,3 RT}{F} \log a_{H^+} \quad (66)$$

$$\text{όπου } E^{*'} = E_{Sb}^* + \frac{RT}{3F} \ln K^{1/2} - \frac{RT}{F} \ln K_W$$

$$K = a_{OH^-}^6 / a_{Sb^{3+}}^2, \quad K_W = a_{H^+} a_{OH^-}$$

γ) το ηλεκτρόδιο υάλου αποτελείται από υάλινη σφαιρική μεμβράνη, πολύ υγροσκοπική και αγώγιμη, στην οποία περικλείεται διάλυμα καθορισμένης οξύτητος και όπου έχει βιθισθεί σύρμα Ag καλυμμένο με στρώμα AgCl.

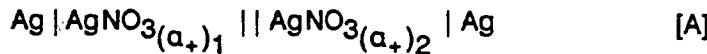
Η λειτουργία του ηλεκτροδίου αυτού βασίζεται στο δυναμικό που αναπτύσσεται στη μεσεπιφάνεια υάλου-υδατικού διαλύματος.

### Ηλεκτροχημικά στοιχεία συγκεντρώσεως

Στην κατηγορία αυτή των γαλβανικών στοιχείων ανήκουν τα στοιχεία, τα οποία αποτελούνται από όμοια ηλεκτρόδια σε διάλυμα του ίδιου ηλεκτρολύτη. Η ΗΕΔ εμφανίζεται διότι, είτε διαφέρει η συγκέντρωση του κάθε διαλύματος του ηλεκτροδίου, είτε διαφέρει η συγκέντρωση του χημικού είδους που αποτελεί τον κορμό του ηλεκτροδίου. Υπάρχουν οι εξής περιπτώσεις:

i) Όμοια ηλεκτρόδια σε διάλυμα διαφορετικής συγκεντρώσεως (στοιχεία αντιστρεπτά σε κατιόντα)

Το στοιχείο θα παρουσιάζει τη μορφή



(Οι | γραμμές σημαίνουν ότι υπάρχει γέφυρα άλατος, άρα ότι δεν υπάρχει δυναμικό υγρού συνδέσμου).

Οι ημιαντιδράσεις και οι αντίστοιχες εξισώσεις είναι,

$$\text{αριστερά } \text{Ag} = \text{Ag}_{(a_+)_1}^+ + e \quad E = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^* + \frac{RT}{F} \ln (a_+)_1$$

$$\text{δεξιά } \text{Ag}_{(a_+)_2}^+ + e = \text{Ag} \quad E = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^* + \frac{RT}{F} \ln (a_+)_2$$

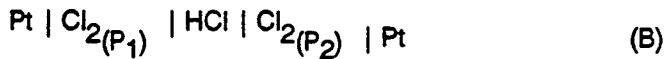
$$\text{συνολικά } \text{Ag}_{(a_+)_2}^+ = \text{Ag}_{(a_+)_1}^+$$

η ΗΕΔ δίνεται,

$$E_C = E_R - E_L = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_+)_2}{(a_+)_1} \quad (67)$$

ii) Ηλεκτρόδια διαφορετικής ενεργότητος σε κοινό διάλυμα ηλεκτρολύτου

(a) Στην κατηγορία αυτή ανήκουν ηλεκτρόδια αερίου, με διαφορετική πίεση σε κάθε ένα, όπως το στοιχείο



Η ισορροπία για κάθε ηλεκτρόδιο παριστάνεται,

$$\text{αριστερά } \text{Cl}^- = \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + e$$

$$\text{δεξιά } -\frac{1}{2} \text{Cl}_2(P_2) + e = \text{Cl}^-$$

Υποθέτοντας ότι η πιπτικότης κάθε αερίου ισούται με την πίεσή του θα ισχύει, αντίστοιχα, ότι

$$E_1 = E_{\text{Cl}_2}^* + \frac{RT}{F} \ln P_1^{1/2} \quad (68)$$

$$E_2 = E_{\text{Cl}_2}^* + \frac{RT}{F} \ln P_2^{1/2} \quad (69)$$

και

$$E_C = E_R - E_L = E_2 - E_1 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (70)$$

(β) Μια άλλη μορφή στοιχείου συγκεντρώσεως, είναι αυτό το οποίο αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια αμαλγάματος, διαφορετικής συγκεντρώσεως, εμβαπτισμένα σε κοινό διάλυμα ιόντων του μετάλλου που υπάρχει στο αμάγαλμα, όπως



#### Δυναμικό υγρού συνδέσμου

Κατά τη μελέτη της ΗΕΔ των στοιχείων εμφανίζεται κάποιο πρόβλημα, όταν πρόκειται να μελετηθεί στοιχείο αποτελούμενο από δύο ηλεκτρόδια, τα οποία βρίσκονται σε διαφορετικό διάλυμα.

Εάν θεωρηθεί το στοιχείο που αποτελείται από ηλεκτρόδια  $Zn^{2+} / Zn$  και  $Cu^{2+} / Cu$ , τότε τα δύο διαλύματα πρέπει να χωρισθούν με κάποιο διαπερατό διάφραγμα, ώστε να εμποδισθεί η απ' ευθείας ανάμειξη. (Εάν τα διαλύματα αναμειχθούν ο χαλκός θα αποτελεθεί απ' ευθείας στο ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου και δεν θα εμφανισθεί ΗΕΔ στο στοιχείο).

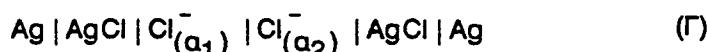
Ο διαχωρισμός δύος των διαλυμάτων, οδηγεί στην εμφάνιση ενός επι πλέον δυναμικού, του δυναμικού υγρού συνδέσμου ή δυναμικού διαχύσεως ανεπιθύμητου στην ηλεκτροχημική μελέτη, διότι δεν είναι αναπαραγώγιμο.

Το ίδιο δυναμικό εμφανίζεται και κατά τον σχηματισμό στοιχείου από δύο ηλεκτρόδια, τα οποία αποτελούνται από διαφορετικής συγκεντρώσεως διαλύματα κοινών ιόντων. Η μελέτη του δυναμικού υγρού συνδέσμου γίνεται θεωρώντας το εξής παράδειγμα:

#### iii) Όμοια ηλεκτρόδια σε δύο διάλυμα ηλεκτρολύτου διαφορετικής συγκεντρώσεως (στοιχείο αντιστρεπτό σε ανιόντα)

Θεωρείται στοιχείο αποτελούμενο από δύο ηλεκτρόδια  $\text{Ag} | \text{AgCl}$  το ένα σε επαφή με πικνό διάλυμα  $\text{HCl}$  ενεργότητος  $a_1$ , και το άλλο σε αραιό διάλυμα  $\text{HCl}$  ενεργότητος  $a_2$ .

Το στοιχείο συμβολίζεται



Τα δύο διαλύματα  $\text{HCl}$  έρχονται σε επαφή χωρίς δυνατότητα αναμείξεως. Τότε συμβαίνουν τα εξής:

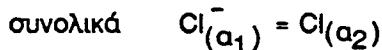
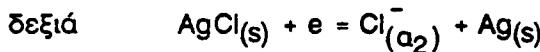
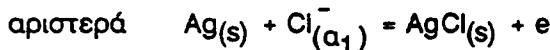
Τα ιόντα  $\text{H}^+$  και  $\text{Cl}^-$  διαχέονται από την περιοχή μεγαλυτέρας συγκεντρώσεως, προς αυτήν της μικροτέρας.

Τα  $H^+$  διαχέονται ταχύτερα από ότι τα  $Cl^-$ . Σχηματίζεται στην μεσεπιφάνεια μεταξύ των δύο διαλυμάτων, μία διπλή ηλεκτρική στοιβάδα. Εμφανίζεται κάποια διαφορά δυναμικού κατά μήκος της διπλής στοιβάδας και παράγεται ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο ελαττώνει την ταχύτητα των ταχυτέρων ιόντων και επιταχύνει τα βραδύτερα.

Εγκαθίσταται πλέον, μία σταθερή κατάσταση, κατά την οποία τα δύο ιόντα κινούνται με την δια ταχύτητα (Δυναμική ισορροπία). Η διεργασία αυτή, είναι μη αντιστρεπτή (Διάχυση από διάλυμα μεγαλύτερης συγκεντρώσεως προς μικρότερη), δημοσ εάν είναι πολύ βραδεία, τόσο βραδεία ώστε η μεσεπιφάνεια να μην μετακινείται αισθητά στο διάστημα που απαιτείται για να γίνει η μέτρηση, τότε το σύστημα μπορεί να θεωρηθεί ότι βρίσκεται σε "ισορροπία". Όμως, στην πειραματική μέτρηση της ΗΕΔ του στοχείου θα εμφανισθεί και το επί πλέον δυναμικό υγρού συνδέσμου.

Τα στοιχεία αυτά, λέγονται στοιχεία με μεταφορά. Σε ένα τέτοιο στοιχείο ο υπολογισμός της ΗΕΔ μπορεί να γίνει ως εξής.

Θεωρούμε ότι δλες οι διεργασίες γίνονται αντιστρεπτά και οι αντιδράσεις είναι,



Στην μεσεπιφάνεια δημοσ των δύο διαλυμάτων, μεταφέρεται ένα ποσοστό  $t_+$  του φορτίου από τα ιόντα  $H^+$  και ένα ποσοστό  $t_-$  από τα ιόντα  $Cl^-$  ( $t_+, t_-$  οι αριθμοί μεταφοράς των ιόντων. βλ. σελ. 182).

'Όταν περάσει από το στοιχείο φορτίο ίσο με τούτο 1F, μεταφέρεται μέσω του υγρού συνδέσμου, κατά ένα ποσοστό ( $t_+ F$ ) από τα ιόντα  $H^+$  και κατά ένα ποσοστό ( $t_- F$ ) από τα ιόντα  $Cl^-$ .

Εφ' όσον στο στοιχείο αυτό, τα ηλεκτρόδια είναι αντιστρεπτά στα ιόντα  $Cl^-$ , τότε 1F ιόντων  $Cl^-$  θα εισέρχεται στον ηλεκτρολύτη από αριστερά και θα απομακρύνεται από δεξιά. Επομένως  $t_+$  moles ιόντων  $H^+$  μετακινούνται από το διάλυμα  $a_1$  προς το  $a_2$  και  $t_-$  moles ιόντων  $Cl^-$  από το  $a_2$  διάλυμα προς το  $a_1$ . Έτσι στον υγρό σύνδεσμο θα εμφανίζονται οι εξής ισορροπίες



Η ολική μεταβολή μέσα στο στοιχείο αποτελείται από τις μεταβολές στα ηλεκτρόδια και στον υγρό σύνδεσμο.

$$t_+ H^+(a_1) + Cl^-(a_1) + t_- Cl^-(a_2) = t_+ H^+(a_2) + Cl^-(a_2) + t_- Cl^-(a_1)$$

Πρέπει  $(t_+) + (t_-) = 1$  οπότε

$$t_+ H^+(a_1) + t_+ Cl^-(a_1) = t_+ H^+(a_2) + t_+ Cl^-(a_2)$$

Η αντίδραση αυτή του στοιχείου υποδεικνύει την μεταφορά  $t_+$  moles HCl από το διάλυμα  $a_1$  στο  $a_2$ . Η ελεύθερη ενθαλπία της αντιδράσεως για διέλευση 96486 C θα είναι:

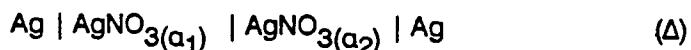
$$\begin{aligned} \Delta G = & t_+ [\mu_{H^+}^* + RT \ln(a_{H^+})_2 + \mu_{Cl^-}^* + RT \ln(a_{Cl^-})_2 - \\ & - \mu_{H^+}^* - RT \ln(a_{H^+})_1 - \mu_{Cl^-}^* - RT \ln(a_{Cl^-})_1] \end{aligned} \quad (71)$$

$$\Delta G = t_+ RT \ln \frac{(a_{H^+} a_{Cl^-})_2}{(a_{H^+} a_{Cl^-})_1} = 2t_+ RT \ln \frac{(a_\pm)_2}{(a_\pm)_1} \quad (72)$$

Επομένως η ΗΕΔ ενός στοιχείου με μεταφορά θα δίνεται:

$$E_C, t = + \frac{2t_+ RT}{F} \ln \frac{(a_\pm)_1}{(a_\pm)_2} \quad (73)$$

Πρέπει να σημειωθεί ότι ενώ το υπό μελέτη στοιχείο είναι αντιστρεπτό σε ανιόντα, η τελική εξίσωση εμφανίζει του αριθμούς μεταφοράς των κατιόντων. Αντίστοιχα, η ΗΕΔ σε στοιχείο με υγρό σύνδεσμο (στοιχείο με μεταφορά), το οποίο είναι αντιστρεπτό σε κατιόντα, δύος το



δίνεται από την εξίσωση

$$E_C = + \frac{2(t_-) RT}{F} \ln \frac{(a_\pm)_1}{(a_\pm)_2} \quad (74)$$

Στην περίπτωση κατά την οποία είχε εξαληφθεί το δυναμικό υγρού συνδέσμου, τότε με παρόμοιους συλλογισμούς δύος στην περίπτωση (i), το στοιχείο Γ θα έδινε ότι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs είναι:

$$\Delta G^* = \mu_{Cl^-}^* + RT \ln(a_{Cl^-})_2 - \mu_{Cl^-}^* - RT \ln(a_{Cl^-})_1 = RT \ln \frac{(a_\pm)_2}{(a_\pm)_1} \quad (75)$$

και η ΗΕΔ για το στοιχείο χωρίς μεταφορά θα ήταν:

$$E_C = - \frac{RT}{F} \text{ και } \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \quad (76)$$

Το ολικό δυναμικό του στοιχείου με μεταφορά είναι το δυναμικό του ίδιου στοιχείου, χωρίς μεταφορά συν το δυναμικό υγρού συνδέσμου ( $E_j$ ). Από τις εξισώσεις 73 και 76 προκύπτει ότι το δυναμικό συνδέσμου δίνεται από την εξίσωση

$$E_j = (1 - 2t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \quad (77)$$

Από την εξίσωση αυτή φαίνεται ότι εάν η τιμή του αριθμού μεταφοράς  $t_+$  είναι κοντά στο 0,5, το δυναμικό υγρού συνδέσμου είναι μικρό.

(Η σχέση αυτή είναι σωστή μόνο εάν τα δύο ηλεκτρόδια του στοιχείου περιέχουν ηλεκτρολύτες της μορφής 1:1).

Μετρώντας την στο ΗΕΔ στοιχείων με, και χωρίς, μεταφορά είναι δυνατός ο υπολογισμός του αριθμού μεταφοράς  $t_+$  και του δυναμικού  $E_j$ . Επίσης παρατηρείται από τις εξισώσεις 73 και 76 ότι,

$$E_{C,t} = 2(t_+) E_C \quad (78)$$

### Γέφυρα άλατος

Κάθε μέτρηση, σε στοιχείο, του οποίου τα ηλεκτρόδια απαιτούν διαφορετικούς ηλεκτρολύτες, οδηγεί στο πρόβλημα της εμφάνισης του δυναμικού υγρού συνδέσμου μεταξύ των ηλεκτρολυτών. Το πρόβλημα αντιμετωπίζεται με δύο τρόπους: Είτε μετρώντας το δυναμικό  $E_j$  είτε απαλείφοντάς το.

Ένας από τους τρόπους απαλειφής του  $E_j$  είναι η επιλογή ενός ηλεκτροδίου αναφοράς που περιέχει τον ίδιο ηλεκτρολύτη, με το, υπό μελέτη, διάλυμα του στοιχείου, κάτι που δεν είναι πάντα δυνατόν.

Ένας άλλος τρόπος είναι η χρήση μιας γέφυρας άλατος, που αποτελείται από άγαρ-άγαρ, κορεσμένο με  $KCl$  ή  $NH_4NO_3$ , και η οποία συνδέει τα δύο τμήματα διαφορετικών ηλεκτρολυτών. Τότε εμφανίζονται στις δύο μεσεπιφάνειες, δύο δυναμικά  $E_j$  που η τελική τιμή τους είναι συνήθως πολύ μικρή.

Ο λόγος χρησιμοποιήσεως άγαρ-άγαρ είναι ότι εμποδίζεται η δια σιφωνισμού μετακίνηση, των δύο ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, και ότι ελαττώνεται πάρα πολύ η ιονική διάχυση, έτσι ώστε τα δυναμικά  $E_j$ , να μπορούν γρήγορα να αποκατασταθούν σε τιμές αναπαραγγής.

### Βιβλιογραφία

- G.M. Barrow, "Physical Chemistry", Mc Graw Hill, 1988.  
G.W. Castellan, "Physical Chemistry", The Benjamin/Cummings Publ. Co. Inc.  
1983.  
E.C. Potter "Electrochemistry", 1957.  
C.W. Wood, A.K. Holliday, "Physical Chemistry", Butterworths 1971.  
D.J.G. Ives, G.J. Janz "Reference Electrodes", Academic Press, 1961.  
A.R. Denaro, "Elementary electrochemistry", Butterworths, 1971.  
W.J. Moore, "Physical Chemistry", Longman 1981.

## ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΣΤΙΣ ΜΕΣΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ

### Ηλεκτρική διπλή στοιβάδα

Εάν δύο φάσεις διαφορετικής χημικής συνθέσεως είναι σ' επαφή, μεταξύ τους αναπτύσσεται μια διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού. Θεωρούμε ότι η μία φάση είναι ένα μέταλλο (ηλεκτρόδιο) και η άλλη ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Η διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται συνοδεύεται από διαχωρισμό φορτίων, με αποτέλεσμα η μία πλευρά της μεσεπιφάνειας ηλεκτρόδιο-ηλεκτρολύτης, να είναι φορτισμένη θετικά και η άλλη πλευρά φορτισμένη αρνητικά.

Η μεσεπιφάνεια σαν σύνολο είναι ηλεκτρικά ουδέτερη. Αν και το δυναμικό δεν είναι μεγάλο ( $-1 \text{ V}$ ) οι διαστάσεις της μεσεπιφάνειας είναι πολύ μικρές ( $-10 \text{ Å}$ ) και επομένως η ισχύς των πεδίων είναι τεράστια της τάξεως  $10^7 \text{ v cm}^{-1}$ .

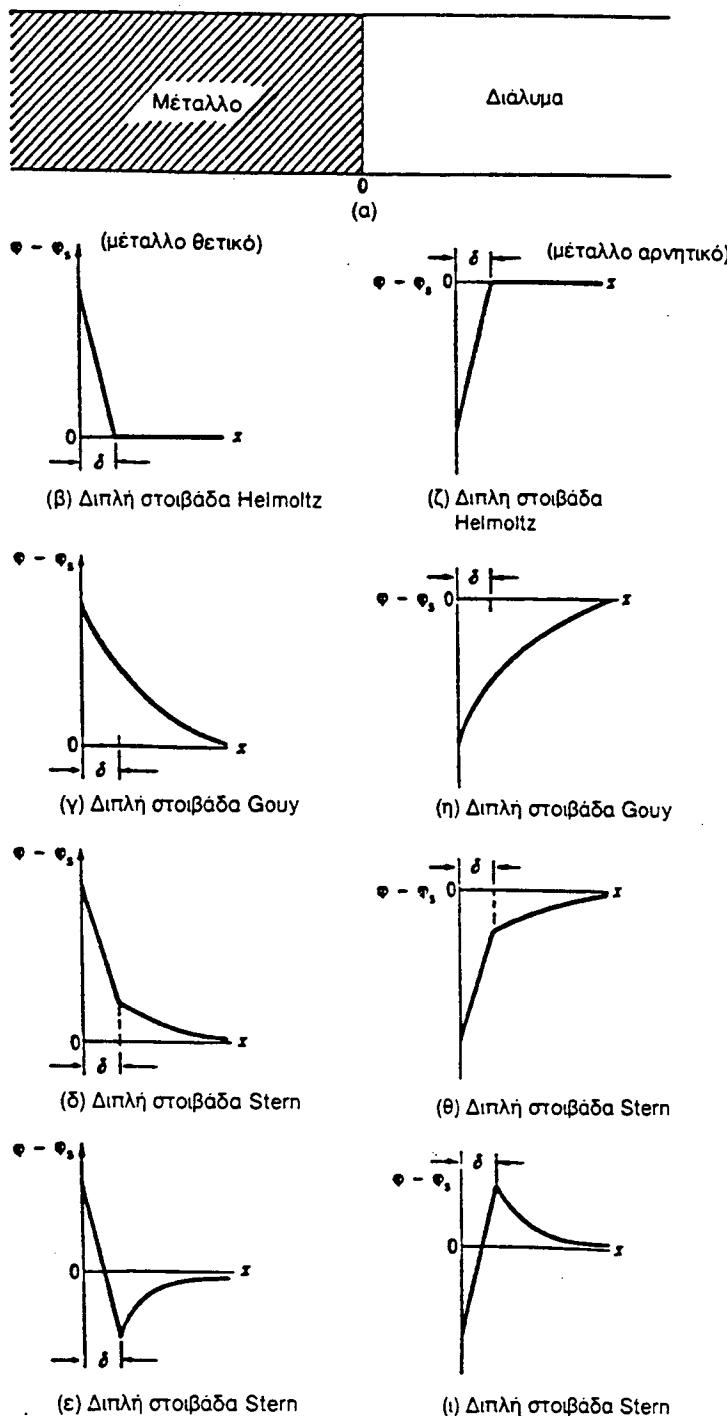
Ο όρος ηλεκτρική διπλή στοιβάδα ή διπλή στοιβάδα, χρησιμοποιείται για να περιγράψει την διευθέτηση φορτίων και το προσανατολισμό διπόλων του διαλύτη, που αποτελούν την περιοχή της μεσεπιφάνειας στην διαχωριστική επιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη.

Υποθέτομε ότι το μέταλλο είναι φορτισμένο θετικά και το ηλεκτρολυτικό διάλυμα έχει αντίστοιχο αρνητικό φορτίο. Τότε, διάφορες κατανομές φορτίων που αντιστοιχούν σε διαφορετικά δυναμικά πεδία είναι πιθανές, δημοσιεύονται στο σχήμα 1.

Το μέταλλο είναι στην περιοχή  $x \leq 0$ , και το ηλεκτρολυτικό διάλυμα στην περιοχή  $x \geq 0$ . Το ηλεκτρικό δυναμικό πάνω στον κάθετο άξονα, είναι η τιμή σχετικά με την τιμή του δυναμικού στο διάλυμα.

Το πρώτο μοντέλο επροτάθει από τον Helmholtz: 'Ισο και αντίθετο αρνητικό φορτίο προς το θετικό φορτίο του μετάλλου βρίσκεται σε επίπεδο, σε πολύ κοντινή απόσταση, δ, από την επιφάνεια του μετάλλου. Το σχ. 1,β δείχνει την μεταβολή του δυναμικού στο διάλυμα σαν συνάρτηση της αποστάσεως  $x$  από το ηλεκτρόδιο.

Η διπλή αυτή στοιβάδα, που αποτελείται από φορτία ευρισκόμενα σε σταθερή απόσταση από το ηλεκτρόδιο, ονομάζεται διπλή στοιβάδα Helmholtz. Το δεύτερο μοντέλο που επροτάθει από τους Gouy και Chapman, δείχνει ότι αντίστοιχο αρνητικό φορτίο κατανέμεται σε μία στοιβάδα διαχύσεως μέσα στο διάλυμα του ηλεκτρολύτου (ακριβώς δημοσιεύοντας την ιοντική ατμόσφαιρα διαχύσεως γύρω από ένα ιόν σε διάλυμα).



**Σχήμα 1.** Διάφοροι τύποι διπλής στοιβάδος.

Η μεταβολή του δυναμικού στην περίπτωση αυτή φαίνεται στο σχ. 1,γ. Η στοιβάδα διαχύσεως ονομάζεται στοιβάδα Gouy-Chapman.

Σε πυκνά διαλύματα  $c \geq 1 \text{ mole/l}$  το μοντέλο Helmholtz θεωρείται επιτυχές. Σε περισσότερο αραιά διαλύματα, κανένα μοντέλο δεν είναι επαρκές. Ο Stern επρότεινε τον συνδιασμό ενός σταθερού στρώματος και μιας στοιβάδας διαχύσεως.

Σύμφωνα με το μοντέλο Stern, σε απόσταση δ, υπάρχει ένα σταθερό στρώμα με αρνητικό φορτίο, που είναι όμως ανεπαρκές να αντισταθμίσει το θετικό φορτίο του μετάλλου. Πέρα από την απόσταση δ, ένα στρώμα διαχύσεως περιέχει τα αρνητικά φορτία που απομένουν σχ. 1,δ.

Πιθανόν το σταθερό στρώμα να περιέχει περισσότερα αρνητικά φορτία από τα απαιτούμενα να αντισταθμίσουν το θετικό φορτίο του ηλεκτροδίου. Όταν συμβαίνει αυτό, η στοιβάδα διαχύσεως θα είναι θετικά φορτισμένη και η μεταβολή του δυναμικού φαίνεται στο σχ. 1,ε. Οι δύο σύνθετες στοιβάδες, (δ,ε), ονομάζονται διπλή στοιβάδα Stern. Επίσης σύμφωνα με την θεωρία Stern, υπάρχει πιθανότητα ειδικής προσροφήσεως ανιόντων ή κατιόντων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

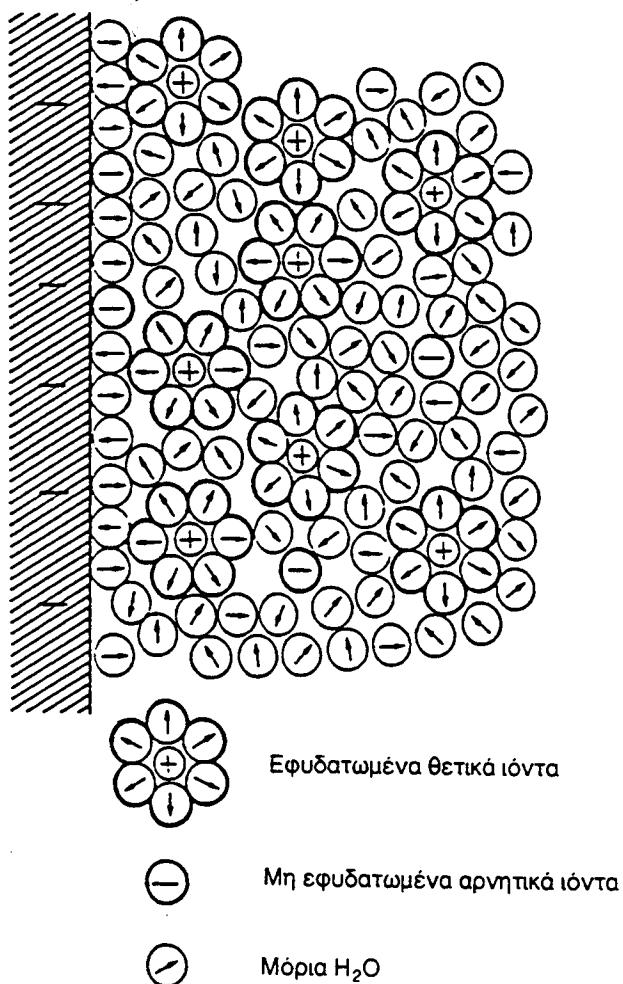
Εάν το ηλεκτρόδιο είναι αρνητικά φορτισμένο η μεταβολή του δυναμικού μέσω της διπλής στοιβάδος θα δίνεται αντίστοιχα από τα σχήματα 1 ζ, η, θ, και ι.

### Δομή διπλής στοιβάδας

Μία σχηματική παράσταση της δομής ηλεκτρισμένης μεσεπιφάνειας δίδεται στο σχ. 2.

Πλησιέστερα στην επιφάνεια του μετάλλου, είναι ένα επίπεδο, που αποτελείται σχεδόν εξ ολοκλήρου από μόρια ύδατος. Μερικά όμως μόρια ύδατος έχουν αντικατασταθεί από αρνητικά ιόντα ή μεγάλα θετικά ιόντα που έχουν αποβάλλει την στοιβάδα εφυδατώσεώς τους. Ο γεωμετρικός τόπος των κέντρων των ιόντων αυτών αποτελεί την εσωτερική στοιβάδα Helmholtz.

Πέρα από αυτό το επίπεδο είναι η εξωτερική στοιβάδα Helmholtz που αποτελείται από εφυδατωμένα ιόντα. Η στοιβάδα διαχύσεως αρχίζει από την εξωτερική στοιβάδα Helmholtz.



**Σχήμα 2.** Σχηματική παράσταση της δομής ηλεκτρισμένης μεσεπιφάνειας. Τα μικρά θετικά ιόντα τείνουν να εφυδατωθούν, ενώ τα μεγάλα αρνητικά ιόντα συνήθως δεν είναι εφυδατωμένα.

### Σημασία ηλεκτρισμένης μεσεπιφάνειας

Οι αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια (π.χ. εναπόθεση μετάλλων), δεν μπορούν να κατανοηθούν, χωρίς την γνώση της διαφοράς δυναμικού της μεσεπιφάνειας ηλεκτροδίου-διαλύματος και πώς αυτό μεταβάλλεται με την απόσταση από το ηλεκτρόδιο. Τα ιόντα του διαλύματος πρέπει να είναι ηλεκτρικώς ενεργοποιημένα, ώστε να διασχίσουν την μεσεπιφάνεια και να εναποτεθούν στο μέταλλο. Η ηλεκτρική αυτή ενέργεια αποσπάται από το πεδίο της μεσεπιφάνειας, που εξαρτάται από την δομή της διπλής στοιβάδας.

Συνεπώς είναι δυνατή η ρύθμιση του φαινομένου της εναποθέσεως των μετάλλων, αφού κατανοηθεί πλήρως η διπλή στοιβάδα της μεσεπιφάνειας μετάλλου-ηλεκτρολύτου.

Επίσης το φαινόμενο της διάβρωσης των μετάλλων εξαρτάται από την δομή της διπλής στοιβάδας. Συνεπώς η διπλή στοιβάδα επιδρά στην σταθερότητα της επιφάνειας των μετάλλων και κατά συνέπεια στην αντοχή τους.

Οι μοριακοί μηχανισμοί στην βιολογία εξαρτώνται ιδιαίτερα από τις φορτισμένες μεσεπιφάνειες. Ο μηχανισμός με τον οποίο τα νεύρα μεταφέρουν μηνύματα από τον εγκέφαλο στους μυς, βασίζεται στην διαφορά δυναμικού εγκάρσια στην μεμβράνη που χωρίζει τα νευρικά κύτταρα από το περιβάλλον.

Τα κολλοειδή σωματίδια υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, κινούνται λόγω ακριβώς της υπάρξεως της διπλής στοιβάδας.

Επομένως το ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να οδηγήσει τα κολλοειδή σωματίδια να εναποτεθούν επί μετάλλων και να τα χρωματίσουν. Ο χρωματισμός αυτός είναι πιο σταθερός από τις κοινές βαφές.

### Δυναμικό εγκάρσια της διπλής στοιβάδας

Η σπουδαιότερη ιδιότητα της διπλής στοιβάδος είναι το αποτέλεσμα που έχει στο ηλεκτρικό δυναμικό πλησίον του ηλεκτροδίου.

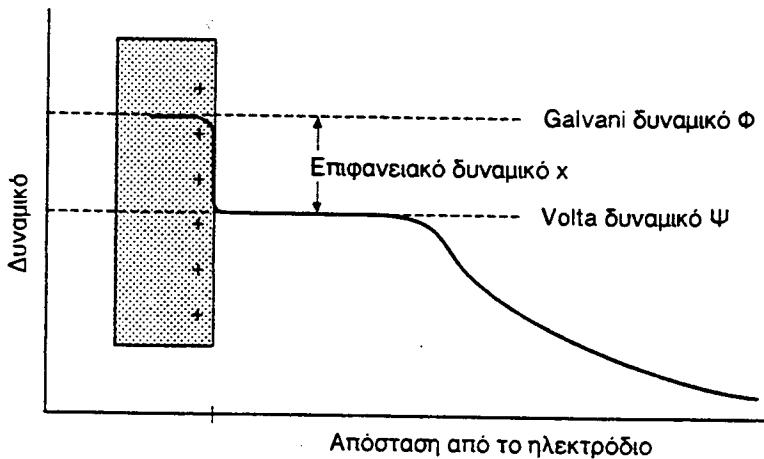
Φανταζόμαστε διαχωρισμό του ηλεκτροδίου από το διάλυμα (τοποθετούνται στο κενό), αλλά τα φορτία του μετάλλου και του διαλύματος "παγωμένα" στην θέση τους. Εξετάζομε εν συνεχείᾳ το ηλεκτρόδιο και το διάλυμα χωριστά.

Σε μεγάλη απόσταση από το ηλεκτρόδιο, ένα δοκιμαστικό φορτίο ασκεί δυναμικό Coulomb, το οποίο μεταβάλλεται αντιστρόφως με την απόσταση (σχ. 3).

Φέρομε το δοκιμαστικό φορτίο από το άπειρο (όπου  $V = 0$ ) προς το ηλεκτρόδιο και σε απόσταση από αυτό  $10^{-6}$  cm, έτσι ώστε ηλεκτροστατικές δυνάμεις και οποιαδήποτε χημική μεταβολή επί του ηλεκτροδίου οφειλόμενη στην προσέγγιση του φορτίου να θεωρείται αμελητέα.

Το έργο που απαιτείται για να μεταφερθεί το δοκιμαστικό φορτίο από το άπειρο σε απόσταση  $10^{-6}$  cm από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου ονομάζεται Volta δυναμικό ή εξωτερικό δυναμικό, ψ. Το ψ είναι μετρούμενη ποσότητα, διότι είναι διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού μεταξύ δύο σημείων του ίδιου μέσου, στην περίπτωσή μας του κενού.

Καθώς το δοκιμαστικό φορτίο περνά μέσα από τα ηλεκτρόνια της επιφάνειας του ηλεκτροδίου (τα οποία  $e^-$  σχηματίζουν ένα αρνητικό ηλεκτρονιακό φίλμ στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ανισταθμιζόμενα από θετικά μεταλλικά ιόντα που ευρίσκονται ακριβώς από κάτω και ως εκ τούτου σχηματίζουν ένα δίπολο στρώμα) το δυναμικό μετρά μεταβολές μέχρις ότου το φορτίο φθάσει στο εσωτερικό του μετάλλου.



Σχήμα 3.

Αυτό το επί πλέον δυναμικό ονομάζεται επιφανειακό δυναμικό,  $x$ , και είναι το έργο που απαιτείται για να μεταφερθεί το δοκιμαστικό φορτίο μέσα από το δίπολο στρώμα των  $e^-$  στο εσωτερικό του μετάλλου.

Το ολικό δυναμικό εντός του ηλεκτρόδιου ονομάζεται Galvani δυναμικό,

$\Phi_M$

$$\Phi_M = \psi_M + x_M$$

'Όμοια διαδοχή μεταβολών του δυναμικού παρατηρείται καθώς το δοκιμαστικό φορτίου μετακινείται από το άπειρο προς και μέσα από την επιφάνεια του διαλύματος.

Το δυναμικό μεταβάλλεται στην Volta τιμή του, καθώς το φορτίο πλησιάζει το φορτισμένο μέσο (διάλυμα) και εν συνεχείᾳ στην Galvani τιμή του,  $\Phi_S$ , καθώς εισέρχεται στον κυρίως δύκο του διαλύματος.

'Όταν το ηλεκτρόδιο και το διάλυμα έλθουν πάλι σ' επαφή, (χωρίς να μεταβληθεί η κατανομή των φορτίων), η διαφορά δυναμικού μεταξύ σημείων του μετάλλου και του διαλύματος είναι η Galvani διαφορά δυναμικού,  $\Delta\Phi$ .

$$\begin{aligned}
 \text{Απόλυτη διαφορά δυναμικού} &= \text{Galvani διαφορά δυναμικού } \Delta\Phi \\
 &= \Delta\psi + \Delta x \\
 &= (\psi_M - \psi_S) + (x_M - x_S) \\
 &= (\psi_M + x_M) - (\psi_S + x_S) \\
 &= \Phi_M - \Phi_S \\
 &= \Delta\Phi \text{ (M/S)}
 \end{aligned}$$

(M = μετάλλου, S = διαλύματος)

Ούτε το  $\Phi$  ούτε το  $x$  είναι πειραματικά μετρήσιμα αφού το δοκιμαστικό φορτίο προκαλεί αλλαγές στην ηλεκτρονική δομή του μέσου (μετάλλου) του τύπου χημικές, και το χημικό έργο δεν είναι δυνατόν να διακριθεί από εκείνο που οφείλεται σε καθαρά ηλεκτροστατικά δυναμικά  $\Phi$  και  $x$ . Εκφράζομε όμως τ' αποτελέσματα των χημικών αλληλεπιδράσεων με το χημικό δυναμικό,  $\mu$ .

Το έργο που παράγεται κατά την μετακίνηση του δοκιμαστικού φορτίου από το  $\omega$  στο εσωτερικό του μέσου, ηλεκτρόδιο ή διάλυμα είναι μετρούμενη ποσότητα έστω και αν δεν μπορεί να μετρηθεί χωριστά το ηλεκτροστατικό και το χημικό τους μέρος.

Το μετρούμενο αυτό έργο ονομάζεται ηλεκτροχημικό δυναμικό  $\tilde{\mu}$  και είναι για 1 mole συστατικού  $i$  σε μία φάση  $a$

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \Phi$$

όπου  $z$  αριθμός φορτίου των ιόντων  $i$  (περιλαμβανομένου του σημείου) και  $F$  η σταθερά Faraday.

Σε ισορροπία, το ηλεκτροχημικό δυναμικό κάθε συστατικού  $i$ , πρέπει να είναι το ίδιο σε κάθε φάση.



αλλά  $\tilde{\mu}_{(M^+)} \text{ διάλυμα} = \tilde{\mu}_{M^+} \text{ (ηλεκτρόδιο)} \quad (3)$

$$\tilde{\mu}_{M^+} \text{ (διαλ)} = \mu_{M^+} \text{ (διαλ)} + zF\Phi \text{ (διαλ)} \quad (4)$$

οπότε  $\tilde{\mu}_{M^+} \text{ (ηλ)} = \mu_{M^+} \text{ (ηλ)} + zF\Phi_{ηλ} \quad (5)$

$$\Delta \tilde{\mu}_{\mu^+} = \Delta \mu_{\mu^+} + zF M_{\Delta S} \Phi \quad (6)$$

όπου:  $M$  = μέταλλο (ηλεκτρόδιο)

$S$  = διάλυμα

Η Galvani διαφορά δυναμικού  $\Delta\Phi$  ενός στοιχείου είναι ίση σε σημείο και μέγεθος με

$$\Delta\Phi = \Phi_R - \Phi_L \quad (7)$$

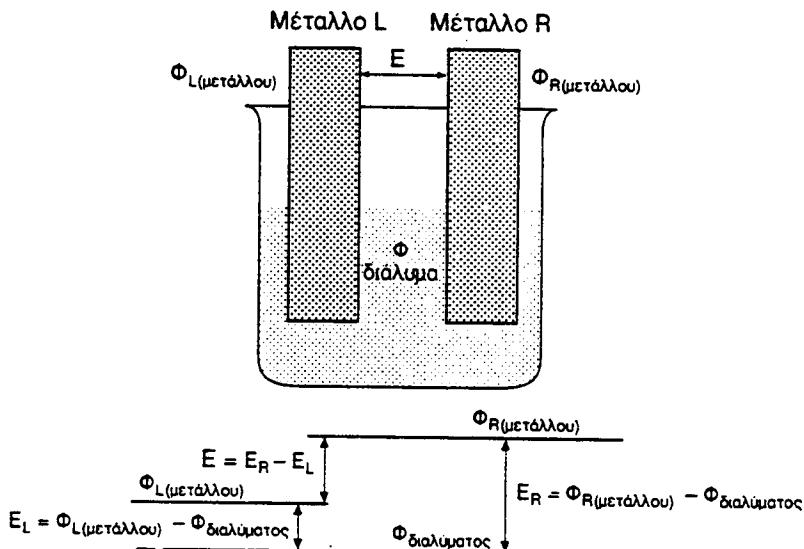
( $R$  = δεξιό,  $L$  = αριστερό).

Η ηλεκτρεργετική δύναμη  $E$ , στοιχείου, ορίζεται σαν η οριακή τιμή της διαφοράς ηλεκτρικού δυναμικού  $\Delta\Phi$ , καθώς το ρεύμα μέσω του στοιχείου τείνει προς το μηδέν.

$$E = \Delta\Phi_{(i \rightarrow 0)} \quad (8)$$

Η τηλεκτρεργετική δύναμη,  $E$ , ενός στοιχείου σύμφωνα με το σχήμα 4 θα είναι

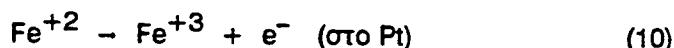
$$\begin{aligned} E &= \Phi_R(\text{μετάλλου}) - \Phi_{\text{διαλύματος}} - (\Phi_L(\text{μετάλλου}) - \Phi_{\text{διαλύματος}}) \\ &= \Delta\Phi_R - \Delta\Phi_L \\ &= E_R - E_L \end{aligned} \quad (9)$$



Σχήμα 4.

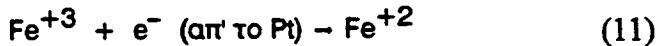
#### Χημικές αντιδράσεις στις διαφασικές περιοχές

Στις διαφασικές περιοχές γίνονται χημικές αντιδράσεις, κατά τις οποίες τηλεκτρικά φορτία (ηλεκτρόνια ή ιόντα) μεταφέρονται από τον ηλεκτρολύτη στο μέταλλο, ή αντίστροφα. Ας θεωρήσουμε π.χ. σύρμα ή φύλλο Pt βυθισμένο σε υδατικό διάλυμα ιόντων  $\text{Fe}^{+2}$ . Στα δύο διαχωρισμού του διαλύματος από το μέταλλο, δηλαδή στη διφασική περιοχή, τα ιόντα  $\text{Fe}^{+2}$  αποβάλλουν τηλεκτρόνια στο λευκόχρυσο, οπότε μετατρέπονται σε ιόντα τρισθενή σιδήρου,  $\text{Fe}^{+3}$ :

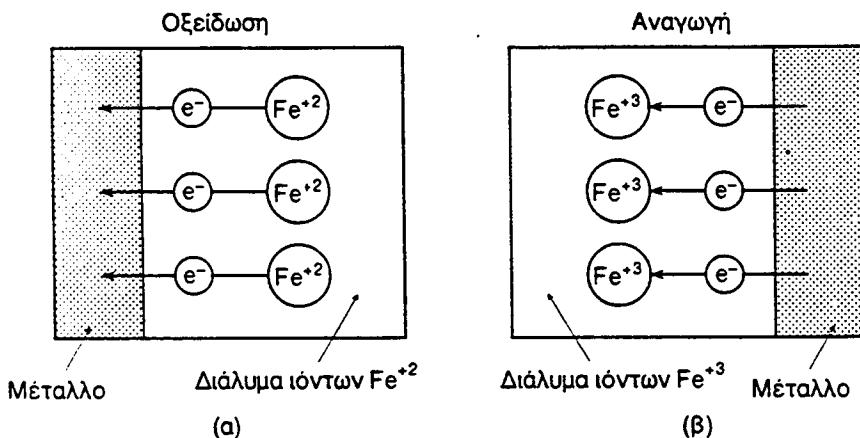


Τούτο φαίνεται με το σχ. 5a. Είναι φανερό ότι η αντίδραση αυτή είναι αντίδραση οξείδωσης.

Αν ο Pt βυθιστεί σε διάλυμα  $Fe^{+3}$ , γίνεται τότε η αντίστροφη αντίδραση, δηλ. μεταφορά τηλεκτρονίων απ' το μέταλλο στα ιόντα  $Fe^{+2}$  του διαλύματος:



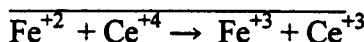
Στη περίπτωση αυτή η αντίδραση είναι αντίδραση αναγωγής (Βλ. σχ. 5).



Σχήμα 5. Χημικές αντιδράσεις κατά τις οποίες μεταφέρονται ηλεκτρόνια δια μέσου της διαχωριστικής επιφάνειας μετάλλου-διαλύματος ιόντων του.

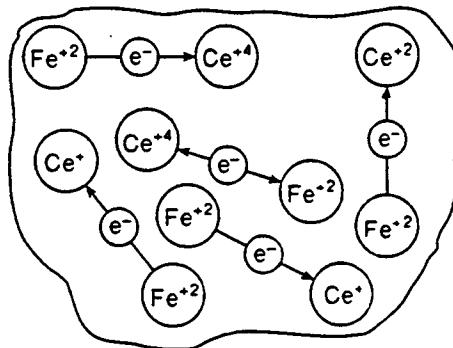
Βγαίνει έτσι το συμπέρασμα ότι στις διαχωριστικές επιφάνειες μεταξύ μετάλλου και τηλεκτρολύτη λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις τηλεκτροχημικής φύσεως, οι οποίες λέγονται ειδικότερα αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου.

Αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου δεν γίνονται μόνο ετερογενώς, δηλ. σε μεσεπιφάνειες, αλλά και ομογενώς, μέσα στην κύρια μάζα του διαλύματος του τηλεκτρολύτη. Π.χ. τα ιόντα  $Fe^{+2}$  μπορούν να οξειδωθούν προς  $Fe^{+3}$ , αποβάλλοντας ηλεκτρόνια στα ιόντα  $Ce^{+4}$ :



Μεταξύ όμως των δύο αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου εξ. (11) και εξ. (12) υπάρχει μία πολύ σημαντική διαφορά. Κάθε μεταφορά τηλεκτρονίου μπορεί να παρασταθεί από ένα διάνυσμα, που να δείχνει τη διεύθυνση της κίνησης του τηλεκτρονίου. Σύμφωνα με την εξ. (12), η οποία γίνεται μέσα στο

διάλυμα, η διεύθυνση των διανυσμάτων είναι **τυχαία** (σχ. 6). Κατά συνέπεια το αποτέλεσμα είναι να μη δημιουργείται ηλεκτρικό ρεύμα μέσα στο διάλυμα.



**Σχήμα 6.** Αντίδραση μεταφοράς φορτίο στο εσωτερικό της μάζας του ηλεκτρολύτη. Ηλεκτρικό ρεύμα δεν παρατηρείται, επειδή η διεύθυνση των διανυσμάτων είναι τυχαία.

Αντίθετα, σύμφωνα με την εξ. (10) ή εξ. (11), στις διαχωριστικές επιφάνειες όλα τα διανύσματα έχουν την ίδια διεύθυνση (βλ. σχ. 5). Η κίνηση των ηλεκτρονίων κατευθύνεται είτε απ' το διάλυμα προς το μέταλλο, είτε απ' το μέταλλο προς το διάλυμα. Η χημική αντίδραση εδώ έχει σαν συνέπεια τη δίοδο στοιχειώδους ηλεκτρικού ρεύματος δια μέσου της επιφάνειας. Το ρεύμα τούτο λέγεται **ανοδικό**, όταν ηλεκτρόνια κινούνται με διεύθυνση απ' τον ηλεκτρολύτη προς το μέταλλο (ή θετικά φορτία, αντίθετα) (βλ. Σχ. 5α), η δε αντίδραση οξείδωσης που λαμβάνει χώρα εδώ, **ανοδική αντίδραση**.

Κατά παραδοχή το ανοδικό ρεύμα λαμβάνεται σαν **θετικό** ( $i > 0$ ). Αν τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται απ' το μέταλλο στον ηλεκτρολύτη (ή θετικά φορτία αντίθετα), το ρεύμα λέγεται **καθοδικό ρεύμα** και η αντίδραση που γίνεται εδώ **καθοδική αντίδραση** (βλ. σχ. 5β). Το καθοδικό ρεύμα ορίζεται σαν **αρνητικό ρεύμα** ( $i < 0$ ).

Στην Ηλεκτροχημεία αντί για το ρεύμα  $i$  (A), χρησιμοποιείται συνήθως η πυκνότητα ρεύματος  $j$   $A \text{ m}^{-2}$ . Η ανοδική πυκνότητα ορίζεται και πάλι σαν θετική ενώ η καθοδική πυκνότητα σαν αρνητική.

### Πολώσψη και μη πολώσψη μεσεπιφάνεια

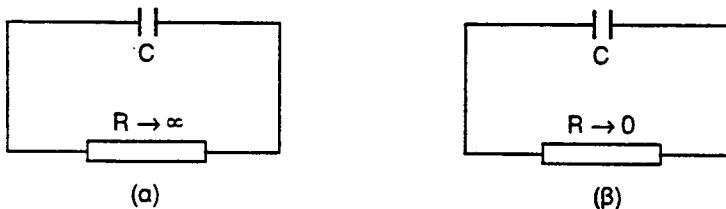
Με τον όρο μη πολώσψη μεσεπιφάνεια, εννοούμε την μεσεπιφάνεια της οποίας η διαφορά δυναμικού δεν μεταβάλλεται με την δίοδο ρεύματος. Μία τέτοια μεσεπιφάνεια επιτρέπει σε φορτίο που κινείται προς αυτήν, λόγω εξωτερικής πηγής, να διαφύγει γρήγορα δια μέσου αυτής, οπότε το συνολικό φορτίο της μεσεπιφάνειας παραμένει σταθερό.

Σε αντίθετη περίπτωση, δηλαδή όταν το φορτίο δεν μπορεί να διασχίσει την μεσεπιφάνεια αυξάνεται το δυναμικό και η μεσεπιφάνεια καλείται πολώσιμη.

Παράδειγμα μη πολώσιμης μεσεπιφάνειας είναι τα ηλεκτρόδια καλομέλανος και υδρογόνου και αυτός είναι ο λόγος που χρησιμοποιούνται τόσο εκτεταμένα για μετρήσεις ηλεκτροχημικής ισορροπίας.

Παράδειγμα πολώσιμης μεσεπιφάνειας είναι η μεσεπιφάνεια που δημιουργείται μεταξύ καθαρού υδραργύρου και υδατικών διαλυμάτων.

Μία μεσεπιφάνεια μπορεί να θεωρηθεί ότι αντιστοιχεί σε πυκνωτή και αντίσταση με παράλληλη σύνδεση. Για μία ιδανικά πολώσιμη μεσεπιφάνεια το ισοδύναμο κύκλωμα είναι το σχήμα 7α και για μία ιδανικά μη πολώσιμη το κύκλωμα 7β.



Σχήμα 7.

### Κινητική των αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια. Ταχύτητα μεταφοράς φορτίου

Οι αντιδράσεις των ηλεκτρόδιων είναι ετερογενείς πορείες, κατά τις οποίες γίνεται μεταφορά φορτίων μεταξύ δύο φάσεων: ενός ηλεκτροδίου (συνήθως στερεού) βυθιζομένου σε υγρό διάλυμα, που περιέχει τα προϊόντα και τα αντιδρώντα.

Ως ετερογενείς αντιδράσεις, η ταχύτητά τους θα επηρεάζεται α) από την προσρόφηση και επομένως την επιφανειακή συγκέντρωση των αντιδρόντων ιόντων στην μεσεπιφάνεια, β) την ενέργεια ενεργοποιήσεως για την ετερογενή αντίδραση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, η οποία θα εξαρτάται από την ηλεκτροχημική φύση των αντιδρόντων και τις καταλυτικές και προσροφητικές ιδιότητες της επιφανείας, γ) την παρουσία προσροφηθέντων, ενδιαμέσων προϊόντων της αντιδράσεως επί της επιφανείας και τελικά δ) την διαφορά δυναμικού στην μεσεπιφάνεια ηλεκτροδίου-διαλύματος, η οποία μεταξύ των άλλων παραγόντων ρυθμίζει την ταχύτητα μεταφοράς φορτίου κατά την αντίδραση.

Ο τελευταίος παράγοντας (δ) είναι ο κυριώτερος παράγοντας που διακρίνει τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις από τις ετερογενώς καταλυόμενες αντιδράσεις στην μεσεπιφάνεια στερεού-υγρού.

Ο νόμος ταχύτητος μιας πρώτης τάξεως ετερογενούς αντιδράσεως έχει την μορφή:

Ποσόν παραγόμενο ανά μονάδα επιφανείας ανά μονάδα χρόνου =  $k_c [J]$  όπου  $[J]$  η μοριακή συγκέντρωση ( $Mol.l^{-1}$ ) των σχετικών σωματιδίων στο διάλυμα. Η σταθερά ταχύτητος  $k$  επομένως έχει διαστάσεις  $cm.s^{-1}$ .

Αν η συγκέντρωση της οξειδομένης και ανηγμένης μορφής, έξω από την διπλή στοιβάδα είναι  $c_{Ox}$  και  $c_{av}$  αντίστοιχα, θα έχομε:

$$\text{Ταχύτητα αναγωγής οξειδομένης μορφής} = k_c c_{Ox}$$

και

$$\text{Ταχύτητα οξειδώσεως ανηγμένης μορφής} = k_a c_{av}$$

Εξετάζομε την αντίδραση  $M^+ + e^- \rightarrow M$  σ' ένα ηλεκτρόδιο, όπου ένα ιόν ανάγεται με μεταφορά  $e^-$  από το ηλεκτρόδιο προς το ιόν. Η καθαρή πυκνότητα ρεύματος  $j$  (όπου  $j = i/A$ , δηλαδή το ρεύμα ανά επιφάνεια ηλεκτροδίου) στο ηλεκτρόδιο, είναι η διαφορά των πυκνοτήτων του ρεύματος που προκύπτει, από την αναγωγή της οξειδομένης και την οξείδωση της ανηγμένης μορφής.

Αφού η οξειδοαναγωγική πορεία στο ηλεκτρόδιο συνεπάγεται μεταφορά φορτίου, οι πυκνότητες ρεύματος θα είναι ανάλογες προς τις ταχύτητες των αντιδράσεων, πολλαπλασιασμένες με το μεταφερόμενο φορτίο ανά ποιε αντιδράσεως, το οποίο φορτίο δίνεται από την σταθερά του Faraday.

'Αρα από την αντίδραση αναγωγής υπάρχει μία καθοδική πυκνότητα ρεύματος,

$$j_c = Fk_c c_{Ox} \quad (13)$$

και μία αντίθετη ανοδική πυκνότητα ρεύματος που προκύπτει από την αντίδραση οξειδώσεως,

$$i_a = Fk_a c_{av} \quad (14)$$

Η καθαρή πυκνότητα ρεύματος στο ηλεκτρόδιο είναι η διαφορά

$$j = j_a - j_c = Fk_a c_{av} - Fk_c c_{Ox} \quad (15)$$

Από την σχέση (15) φαίνεται ότι αν  $j_a > j_c$  το καθαρό ρεύμα είναι ανοδικό και η καθαρή πορεία είναι είναι αντίδραση οξειδώσεως. Αν  $j_c > j_a$  το καθαρό ρεύμα είναι καθοδικό και η πορεία είναι αντίδραση αναγωγής.

### Ελευθέρα ενέργεια ενεργοποιήσεως κατά Gibbs.

Όταν ένα ιόν (ή ουδέτερο μόριο) παίρνει μέρος στην αντίδραση αναγωγής ή οξειδώσεως σε κάποιο ηλεκτρόδιο, θα πρέπει να απομακρύνθούν ορισμένα δίπολα του νερού από το ηλεκτρόδιο, να οδεύσει το ιόν μέσα από την διπλή ηλεκτρική στοιβάδα και να ρυθμίσει την σφαίρα εφυδατώσεώς του καθώς δέχεται ή δίνει  $e^-$ .

Αντίθετα ένα ιόν ή μόριο που ευρίσκεται στην εσωτερική στοιβάδα Helmholtz, πρέπει να αποσπασθεί και να οδεύσει στο διάλυμα. Αφού αμφότερες οι πορείες είναι ενεργοποιημένες, οι σταθερές ταχύτητάς τους θα δίνονται από την σχέση που εξάγεται από την θεωρία του ενεργοποιημένου συμπλόκου (κεφάλαιο Χημικής κινητικής)

$$k = B e^{-\Delta G_{(0)}^* / RT} \quad (16)$$

όπου  $\Delta G_{(0)}^*$  η χημική ενέργεια ενεργοποιήσεως δηλ. η μεταβολή στην ελευθέρα ενέργεια που απαιτείται όταν το ηλεκτρικό πεδίο που επενεργεί στην κίνηση των ιόντων είναι μηδέν, και  $B$  μία σταθερά έχοντας τις ίδιες διαστάσεις με το  $k$ ,  $\text{cm.s}^{-1}$ .

Εισάγοντες την εξ. (16) στην (15) παίρνομε:

$$j = FB_A c_{av} e^{-\Delta G_a^*(0) / RT} - FB_C c_{ox} e^{-\Delta G_c^*(0) / RT} \quad (17)$$

Η χημική ενέργεια ενεργοποιήσεως  $\Delta G_{(0)}^*$  για την ανοδική αντίδραση είναι διαφορετική από εκείνη για την καθοδική.

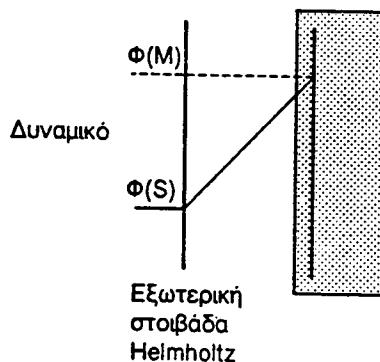
### Εξίσωση Butler-Volmer

Θα συσχετίσουμε την πυκνότητα ρεύματος  $j$ , με την Galvani διαφορά δυναμικού,  $\Delta\Phi$ , η οποία μεταβάλλεται μέσω της διπλής στοιβάδας όπως φαίνεται στο σχήμα 8.

Εξετάζομε πρώτα την αντίδραση αναγωγής. Ένα  $e^-$  μεταφέρεται από το ηλεκτρόδιο, όπου το δυναμικό είναι  $\Phi_M$ , στο διάλυμα, όπου το δυναμικό είναι  $\Phi_S$ .

Υπάρχει επομένως ηλεκτρική συνεισφορά στο έργο μεγέθους  $e\Delta\Phi$ . Εάν η κατάσταση μεταβάσεως του ενεργοποιημένου συμπλόκου, για την οξειδομένη μορφή, είναι πολύ κοντά στο ηλεκτρόδιο (σχήμα 9α) η χημική ενέργεια ενεργοποιήσεως μεταβάλλεται από  $\Delta G_{c(0)}^*$  σε,

$$\Delta G_c^* = \Delta G_{c(0)}^* + zF\Delta\Phi \quad (18)$$



**Σχήμα 8.** Το ηλεκτρικό δυναμικό μεταβάλλεται γραμμικά μεταξύ των δύο παραλλήλων επιπέδων που φέρουν φορτία και η επίδρασή του επί της ενέργειας ενεργοποιήσεως στην κατάσταση μεταβάσεως εξαρτάται από την θέση του φορτίου μεταξύ της εσωτερικής και εξωτερικής στοιβάδας Helmholtz.

Εάν το ηλεκτρόδιο είναι φορτισμένο θετικώτερα ως προς το διάλυμα,  $\Phi_M - \Phi_S = \Delta\Phi > 0$ , πρέπει να παραχθεί μεγαλύτερο έργο για να σχηματισθεί το ενεργοποιημένο σύμπλοκο από την οξειδομένη μορφή.

Στην περίπτωση αυτή η χημική ενέργεια ενεργοποιήσεως αυξάνεται (σχήμα 9α). Εάν η κατάσταση μεταβάσεως για την οξειδομένη μορφή είναι στην εξωτερική στοιβάδα Helmholtz, τότε η  $\Delta G_C^*$  είναι ανεξάρτητη του  $\Delta\Phi$ , (σχήμα 9β). Σ' ένα πραγματικό σύστημα, η κατάσταση μεταβάσεως, ευρίσκεται σε μία ενδιάμεση θέση, (σχήμα 9γ), και επομένως γράφομε την αντίδραση αναγωγής ως

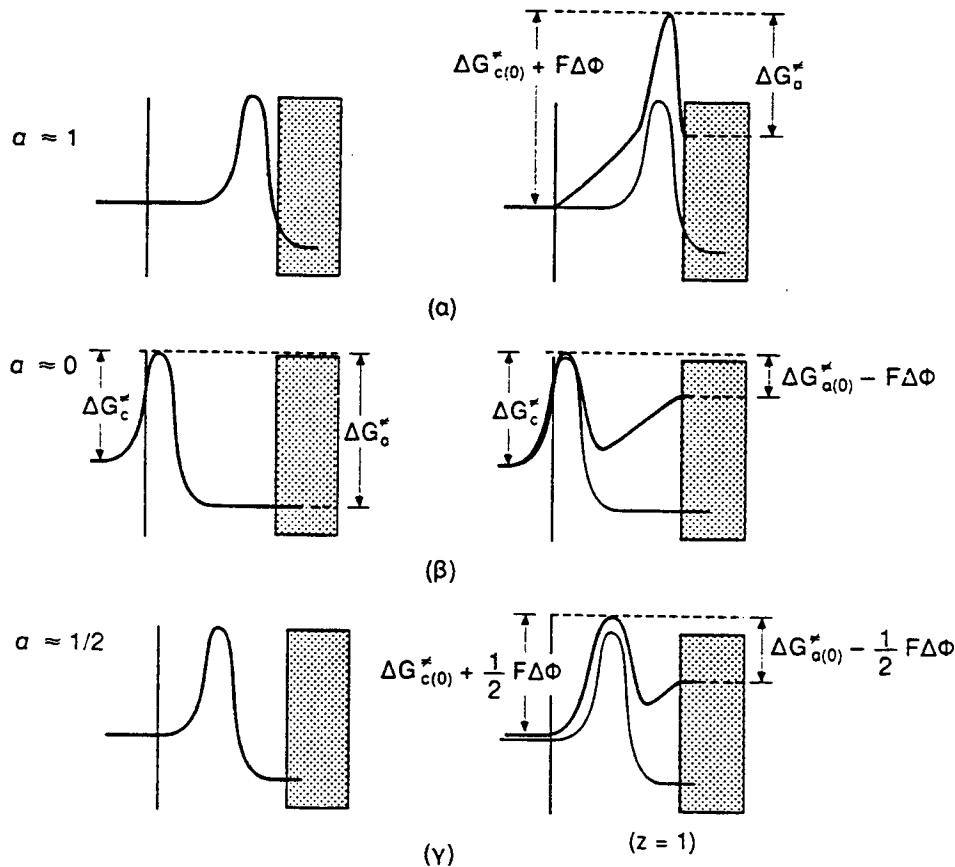
$$\Delta G_C^* = \Delta G_C^*(0) + azF\Delta\Phi \quad (19)$$

Η παράμετρος  $a$  ονομάζεται συντελεστής μεταφοράς, και η τιμή του κυμαίνεται από 0 έως 1. Πειραματικά το  $a$  ευρίσκεται περίπου 0,5.

Από την εξίσωση (19) συμπεραίνομε, ότι, υπό την επίδραση πεδίου, η ολική ενέργεια ενεργοποιήσεως για καθοδική αντίδραση, είναι το άθροισμα της χημικής ενέργειας ενεργοποιήσεως,  $\Delta G_C^*(0)$  και της ηλεκτρικής συνεισφοράς  $azF\Delta\Phi$ .

Με όμοιους συλλογισμούς για την οξείδωση της ανηγμένης μορφής και βάση των σχημάτων 9 α, β, γ η ενέργεια ενεργοποιήσεως θα είναι:

$$\Delta G_a^* = \Delta G_{a(0)}^* - (1-a) zF\Delta\Phi \quad (20)$$



Σχήμα 9.

Οι δύο ενέργειες ενεργοποιήσεως (εξισ. 19, 20) εισάγονται στην εξίσωση (17), η οποία υπό την επίδραση πιεσίου έχει τη μορφή

$$j = FB_A c_{av} e^{-\Delta G_a^*/RT} - FB_C c_{ov} e^{-\Delta G_c^*/RT}$$

οπότε

$$\begin{aligned} j &= FB_A c_{av} e^{-\Delta G_a^*(0)/RT} e^{(1-a)zF\Delta\Phi/RT} \\ &\quad - FB_C c_{ov} e^{-\Delta G_c^*(0)/RT} e^{-azF\Delta\Phi/RT} \end{aligned} \quad (21)$$

και χωριστά η ανοδική,  $i_a$ , και καθοδική,  $i_c$ , πυκνότητα ρεύματος θα είναι (βάσει της εξ. 15):

$$j_a = FB_a c_{av} e^{-\Delta G_a^*(0) / RT} \cdot e^{(1-a)zF\Delta\Phi / RT} \quad (22)$$

$$j_c = FB_c c_{o\xi} e^{-\Delta G_c^*(0) / RT} \cdot e^{-azF\Delta\Phi / RT} \quad (23)$$

οι οποίες συντομεύονται σε

$$i_a = k_+ c_{av} e^{(1-a)zF\Delta\Phi / RT} \quad (24)$$

και

$$j_c = k_- c_{o\xi} e^{-azF\Delta\Phi / RT} \quad (25)$$

όπου

$$k_+ = FB_a e^{-\Delta G_a^*(0) / RT}$$

και

$$k_- = FB_c e^{-\Delta G_c^*(0) / RT}$$

η καθαρή πυκνότητα ρεύματος στο ηλεκτρόδιο, αν εισάγομε τις εξισώσεις (24) και (25) στην εξίσωση  $i = i_a - i_c$ , θα είναι:

$$j = k_+ c_{av} e^{(1-a)zF\Delta\Phi / RT} - k_- c_{o\xi} e^{-azF\Delta\Phi / RT} \quad (26)$$

'Όταν η μεσεπιφάνεια ηλεκτροδίου-διαλύματος είναι σε ισορροπία, δεν διέρχεται ρεύμα από το ηλεκτρόδιο, και δεν παρατηρείται μεταβολή του ηλεκτρικού δυναμικού. Τα φορτία όμως περνούν σταθερά από την μεσεπιφάνεια και οι αντιδράσεις αναγωγής και οξειδώσεως συνεχίζουν να γίνονται, αλλά με την ίδια ταχύτητα. Οι πυκνότητες ρεύματος που αντιστοιχούν σ' αυτές τις αντιδράσεις είναι ίσες σε μέγεθος και αντίθετες σε κατεύθυνση.'

$$j_a = j_c = j_o \quad (27)$$

όπου  $j_o$  η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής για την ηλεκτροχημική αντίδραση σε ισορροπία.

Επομένως από τις εξισώσεις 24, 25 και 27 προκύπτει:

$$j_o = k_+ c_{av} e^{(1-a)zF\Delta\Phi_e / RT} = k_- c_{o\xi} e^{-azF\Delta\Phi_e / RT} \quad (28)$$

όπου  $\Delta\Phi_e$ , είναι η διαφορά δυναμικού της μεσεπιφάνειας σε ισορροπία.  
Ο όρος

$$\eta = \Delta\Phi - \Delta\Phi_e \quad (29)$$

μετρά την απομάκρυνση του δυναμικού από την θέση ισορροπίας και καλείται υπέρταση.

Δια συνδιασμού των εξισώσεων (24), (28) και (29) καθώς και (25), (28) και (29), θα προκύψουν αντίστοιχα οι εξισώσεις για την ανοδική και καθοδική πυκνότητα ρεύματος

$$j_a = j_o e^{(1-a)zF\eta / RT} \quad (30)$$

$$j_c = j_o e^{-a z F \eta / RT} \quad (31)$$

οπότε βάσει της (26)

$$j = j_o [e^{(1-a) z F \eta / RT} - e^{-a z F \eta / RT}] \quad (32)$$

γνωστή ως εξίσωση Butler-Volmer.

Η εξίσωση αυτή δείχνει πως μεταβάλλεται η πυκνότητα ρεύματος μέσω της μεσεπιφάνειας ηλεκτροδίου-διαλύματος με την μεταβολή της υπερτάσεως.

### Μορφή και διερεύνηση της σχέσεως Butler-Volmer

Εάν ο συντελεστής  $a = 0,5$  τότε η εξίσωση (32) γίνεται

$$j = j_o (e^{zF\eta / 2RT} - e^{-zF\eta / 2RT}) \quad (33)$$

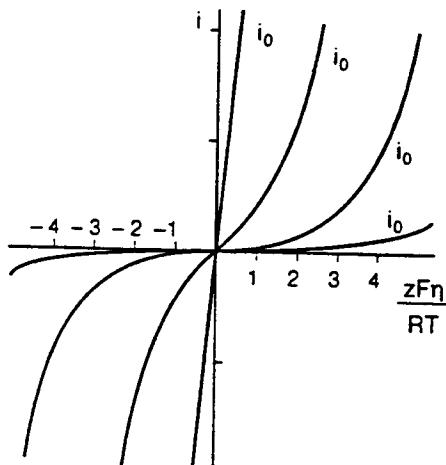
και αφού

$$\frac{e^x - e^{-x}}{2} = \sinh x$$

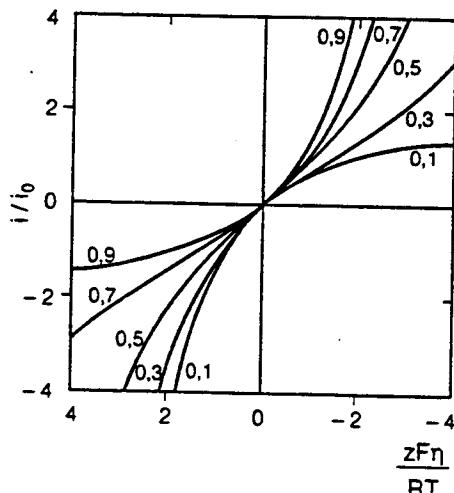
$$j = 2j_o \sinh \frac{zF\eta}{2RT} \quad (34)$$

Οι καμπύλες ή ως προς  $\sinh x$  είναι συμμετρικές όπως φαίνεται στο σχήμα 10α και για διάφορες τιμές του  $j_o$ . Είναι φανερό ότι εάν το  $j_o$  είναι μικρό, απαιτείται μεγάλη τιμή της υπερτάσεως  $\eta$ , για να παραχθεί έστω και ένα μικρό ρεύμα.

Εάν  $\sigma \neq 0,5$  τότε η καμπύλη  $j = f(\eta)$  δεν είναι συμμετρική (σχ. 10β) (για διάφορες τιμές του  $\sigma$ ).



(a)



(b)

**Σχήμα 10α.** Διάγραμμα  $j$  ως προς  $zF\eta/RT$  για  $\sigma = 0,5$  και για διάφορες τιμές του  $j_0$ .

**Σχήμα 10β.** Διάγραμμα  $j/j_0$  ως προς  $zF\eta/RT$  για διάφορες τιμές του  $\sigma$ .

Όταν η υπέρταση είναι πολύ μικρή ώστε  $(F\eta) / (2RT) \ll 1$  (στην πράξη το  $\eta < 0,01$  V), τότε (low-field approximation)

$$\sinh \frac{F\eta}{2RT} \approx \frac{F\eta}{2RT}$$

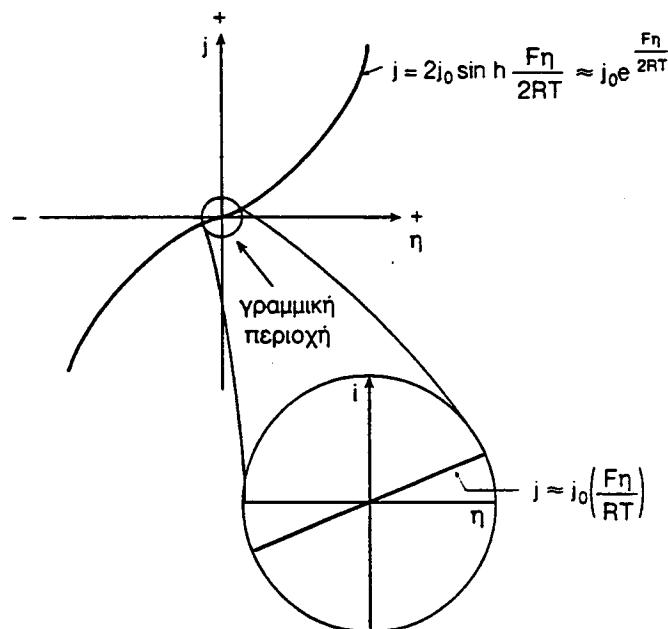
και

$$j = \frac{j_0 F\eta}{RT} \quad (35)$$

δηλαδή το ρεύμα είναι ανάλογο του  $\eta$  και σε πολύ χαμηλές υπερτάσεις, η μεσεπιφάνεια συμπεριφέρεται σαν αγωγός που υπακούει στον νόμο του Ohm (περιοχή μέσα στον κύκλο του σχήματος 11).

Μπορούμε να αντιστρέψωμε την σχέση (35) και να υπολογίσουμε την διαφορά δυναμικού που υπάρχει για ωρισμένη πυκνότητα ρεύματος,  $i$ , που εφαρμόζεται από εξωτερικό κύκλωμα

$$\eta = \frac{RT}{F} \frac{j}{j_0}$$



**Σχήμα 11.** Στην στενή περιοχή μικρών υπερτάσεων η σχέση του  $j$  ως προς  $\eta$  είναι γραμμική, και σε επαρκώς υψηλές θετικές ή αρνητικές υπερτάσεις, η σχέση του  $j$  ως προς  $\eta$ , γίνεται εκθετική.

Αν συμβολίσομε το

$$\frac{\eta}{j} = \frac{RT}{Fj_0} = \rho_M / s \quad (36)$$

ο όρος  $\eta / j = \rho_M / s$  αντιστοιχεί στην αντίσταση της μεσεπιφάνειας (μετάλλου-διαλύματος) στην αντίδραση μεταφοράς φορτίου. Αυτή η αντίσταση, η οποία κυρίως εξαρτάται από το  $i_0$ , ορίζει την πολωσιμότητα που χρειάζεται μία ωρισμένη πυκνότητα ρεύματος σε στοιχείο.

Επειδή η συγκέντρωση κατά την οξειδοαναγωγική αντίδραση μπορεί να μην είναι σταθερή με το ρεύμα, είναι προτιμότερο αντί της (36) να γίνει χρήση της διαφορικής αντιστάσεως

$$\left( \frac{\partial \eta}{\partial j} \right)_{C, T} = \frac{RT}{Fj_0} = \rho_M / s \quad (37)$$

Όταν  $j_0 \rightarrow \infty$ ,

$$\rho_M / S = \left( \frac{\partial \eta}{\partial j} \right)_{C, T} - 0$$

και  $\eta = 0$ , δηλαδή η κλίση της καμπύλης  $\eta = f(j)$  είναι μηδέν, και παρά την διέλευση ρεύματος  $j$  από την επιφάνεια, η υπέρταση είναι μηδέν. Η μεσεπιφάνεια κρατά το δυναμικό που έχει σε ισορροπία (ιδανικά μή πολώσιμη μεσεπιφάνεια).

Όσο υψηλότερη η τιμή του  $j_0$ , τόσο η διαφορά δυναμικού μέσω της μεσεπιφάνειας, απομακρίνεται λιγότερο από την τιμή ισορροπίας κατά την δίοδο ρεύματος.

Αφού το  $j_0$  πρέπει να έχει ωρισμένη τιμή ( $* \infty$ ), δλες οι μεσεπιφάνειες δείχνουν κάποιο βαθμό πολωσιμότητας (Πίνακας 1).

**Πίνακας 1.** Επιδραση του  $j_0$  επί της πυκνότητας ρεύματος που απαιτείται για να επιτευχθεί δεδομένη υπέρταση  $\eta = \Delta \Phi - \Delta \Phi_e$ ,  $\sigma = 0,5$ ,  $T = 298$  K.

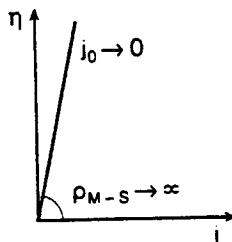
$j_0$ , $A \text{ cm}^{-2}$	Πυκνότητα ρεύματος [ $A \text{ cm}^{-2}$ ] για διάφορα $\eta [v]$			
	$\eta = 0,001$	0,010	0,100	0,200
$10^{-6}$	$4 \times 10^8$	$3,9 \times 10^7$	$6,9 \times 10^6$	$4,9 \times 10^4$
$10^{-3}$	$4 \times 10^{-5}$	$3,9 \times 10^{-4}$	$6,9 \times 10^{-3}$	$4,9 \times 10^{-2}$
1	$4 \times 10^{-2}$	0,39	6,9	49,4

Όταν  $j_0 \rightarrow 0$ ,

$$\rho_M / S = \left( \frac{\partial \eta}{\partial j} \right)_{C, T} - \infty$$

και  $j = 0$  (ιδανικά πολώσιμη μεσεπιφάνεια). Τότε το δυναμικό της μεσεπιφάνειας απομακρύνεται από την τιμή ισορροπίας ακόμη και όταν πολύ μικρό ρεύμα διαφύγει από την μεσεπιφάνεια (σχ. 12).

Συμβαίνει αυτό ακριβώς που αναμένεται σε άκρως πολώσιμες επιφάνειες: Το δυναμικό τους είναι ευκόλως μεταβαλλόμενο από την εξωτερική πηγή δίχως να περάσουν αξιοσημείωτα ρεύματα.



**Σχήμα 12.** Για χαμηλές τιμές του  $j_0$ , η μεσεπιφάνεια έχει υψηλή αντίσταση ή πολωσιμότητα.

**Άσκηση: Εφαρμογή της σχέσεως 35**

Η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής  $j_0$  του ηλεκτροδίου  $\text{Pt}/\text{H}_2(\text{g})/\text{H}^+(\text{a}=1)$  στους  $298 \text{ K}$ , είναι  $0,79 \text{ mA cm}^{-2}$ .

a) Να υπολογισθεί το ρεύμα που περνά από το ηλεκτρόδιο επιφανείας  $5,0 \text{ cm}^2$  δταν η διαφορά δυναμικού της μεσεπιφάνειας του ηλεκτροδίου είναι  $+5 \text{ mV}$ , ( $\alpha = 0,5$ ).

β) Ποιά θα είναι η ένταση του ρεύματος, δταν το  $\text{pH} = 2$ , ενώ τα άλλα μεγέθη παραμένουν τα ίδια.

Απάντηση:

a) Όταν  $a_{\text{H}^+} = 1$ , το  $\Delta\Phi_e$  ηλεκτροδίου  $\text{H}_2$  είναι μηδέν. Από την σχέση (29) προκύπτει δτι  $\eta = \Delta\Phi = +5 \text{ mV}$  και εφόσον  $\eta < 0,001$  ισχύει η σχέση (35). Επομένως

$$j = \frac{0,79 \text{ mA cm}^{-2} \times 5,0 \text{ mV}}{25,67 \text{ mV}} \left[ \frac{RT}{F} = 25,67 \text{ mV} \right] = 0,1538 \text{ mA cm}^{-2}$$

$$i = jA = 0,1538 \text{ mA cm}^{-2} \times 5 \text{ cm}^2 = 0,769 \text{ mA}$$

β) Όταν  $\text{pH} = 2 \quad a_{\text{H}^+} = 10^{-2}$

$$\Delta\Phi_e = E_{\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = 25,67 \ln 10^{-2} \text{ mV} = -118,25 \text{ mV}$$

$$\eta = \Delta\Phi - \Delta\Phi_e = [5 - (-118,25)] \text{ mV} = 123,25 \text{ mV}$$

Εφόσον  $\eta > 0,1 \text{ V}$  ισχύει η εξίσωση (32). Επομένως

$$j = 0,79 \text{ mA cm}^{-2} [e^{(1 - 0,5) \times 0,123 / 25,67} - e^{(-0,5 \times 0,123) / 25,67}]$$

άρα

$$j = 8,596 \text{ mA cm}^{-2} \text{ και } i = 8,596 \text{ mA cm}^{-2} \times 5 \text{ cm}^2 = 42,98 \text{ mA}$$

Το σφάλμα που συνεπάγεται η αντικατάσταση της εξισ. Butler-Volmer από την εξίσωση (35) φαίνεται στον πίνακα (2) σαν συνάρτηση της υπερτάσεως.

Πλησίον της ισορροπίας (μικρή υπέρταση) η ηλεκτροδιακή αντίδραση μέσω της μεσεπιφάνειας δείχνει συμπεριφορά δμοια με αγωγού που ακολουθεί τον νόμο του Ohm.

**Πίνακας 2.** Γραμμική προσέγγιση της εξισώσεως Butler-Volmer για  $\sigma = 0,5$ ,  $j_o = 1 \text{ mA cm}^{-2}$  και  $T = 298 \text{ K}$ .

$n, V$	$\eta F / 2RT$	$j_o (\eta F / RT) \text{ mA cm}^{-2}$	$j_o [e^{(1 - \sigma) \eta F / RT} - e^{-\sigma \eta F / RT}] \text{ mA cm}^{-2}$	Σφάλμα % στην γραμμική εξάρτηση του $j$ από το $\eta$ .
0	0	0	0	0
0,001	0,02	0,039	0,039	< -0,1
0,002	0,039	0,078	0,078	< -0,1
0,005	0,10	0,195	0,195	< -0,5
0,010	0,195	0,390	0,393	-0,7
0,020	0,390	0,780	0,80	-2,5
0,030	0,585	1,17	1,23	-4,9
0,050	0,975	1,95	2,27	-14,1
0,100	1,95	3,90	6,89	-43,4

Εάν στο προηγούμενο παράδειγμα για τον υπολογισμό του  $j$ , χρησιμοποιηθεί η σχέση Butler-Volmer, τότε  $j = 0,1541 \text{ mA cm}^{-2}$  με σφάλμα < -0,2%.

### Εξίσωση Tafel

Η εξίσωση Butler-Volmer (εξ. 32) περιέχει δύο όρους, ο ένας εκ των οποίων αντιστοιχεί στην ανοδική πυκνότητα ρεύματος,  $j_a$ , και ο άλλος στην καθοδική πυκνότητα ρεύματος,  $j_c$ , όπου

$$j_a = j_o e^{(1 - \sigma) z \eta F / RT} \quad \text{και} \quad j_c = j_o e^{-\sigma z \eta F / RT}$$

Όταν η υπέρταση αυξάνεται και οι τιμές του  $\eta \geq 0,1$  V, ο εκθετικός όρος της εξ. (32) ως προς το μερικό καθοδικό ρεύμα γίνεται αμελητέος και η πυκνότητα του καθαρού ρεύματος, γίνεται πρακτικά ίση με την πυκνότητα του μερικού ανοδικού ρεύματος

$$j = j_a = j_o e^{(1-a) z\eta F / RT} \quad (38a)$$

και

$$(ανοδική αντίδραση) \quad I_{ηj} = I_{ηj_o} + (1-a) z\eta F / RT \quad (38b)$$

Όταν η υπέρταση είναι μεγάλη αλλά αρνητική  $|\eta| \geq 0,1$  V, ο εκθετικός όρος της εξ. (32) ως προς το μερικό ανοδικό ρεύμα γίνεται αμελητέος και η πυκνότητα του καθαρού ρεύματος γίνεται ίση με την πυκνότητα του καθοδικού ρεύματος

$$j = j_c = -j_o e^{-azF\eta / RT} \quad (39a)$$

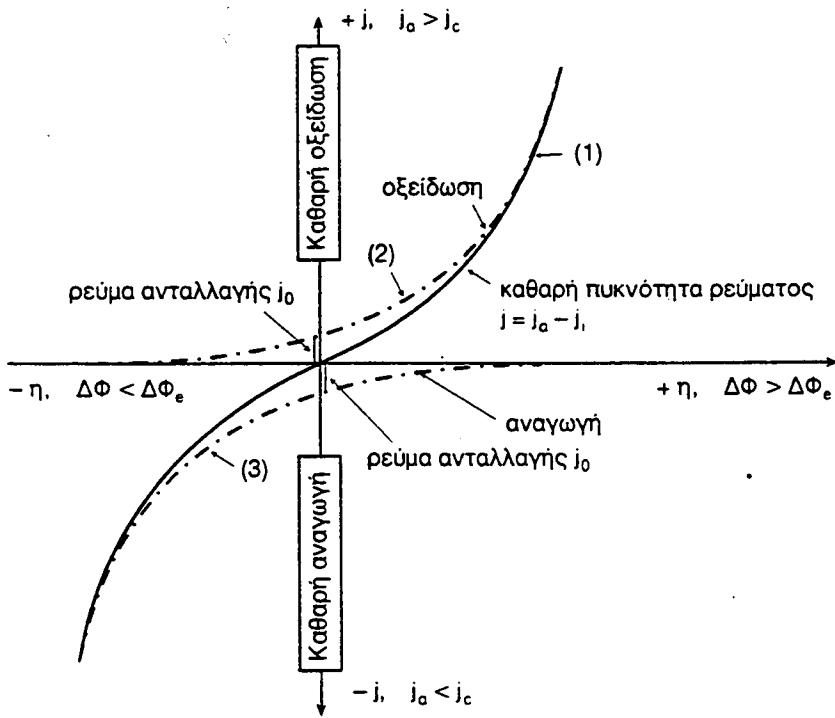
και

$$(καθοδική αντίδραση) \quad I_{η(-j)} = I_{ηj_o} - azF\eta / RT \quad (39b)$$

Η γραφική παράσταση του σχήματος (13) δείχνει την μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος για διάφορα  $\eta$ , βάσει τιμών του πίνακα 3, όταν εφαρμόζεται η εξίσωση Butler-Volmer και για τις περιπτώσεις που το  $\eta$  παίρνει μεγάλες θετικές ή μεγάλες αρνητικές τιμές.

**Πίνακας 3.** Τιμές του  $j$  από την εξίσωση Butler-Volmer, και του  $j = j_c$  όταν το  $j_c$  είναι αμελητέο για  $a = 0,5$ ,  $j_o = 1 \text{ mA.cm}^{-2}$  και  $T = 298 \text{ K}$ .

$\eta, \text{V}$	$\eta F / RT$	$j_o e^{(1-a)\eta F / RT} \text{ mA cm}^{-2}$	$j_o [e^{(1-a) \eta F / RT} - e^{-a \eta F / RT}] \text{ mA cm}^{-2}$	Σφάλμα % για $j_c$ αμελητέο
0	0	1,00	0	$\infty$
0,001	0,039	1,02	0,04	+2450
0,005	0,195	1,10	0,195	+464
0,010	0,390	1,21	0,39	+210
0,020	0,780	1,48	0,80	+85
0,030	1,17	1,79	1,23	+45,5
0,050	1,95	2,65	2,27	+16,7
0,100	3,90	7,03	6,89	+2,0
0,200	7,80	49,4	49,38	< +0,1



**Σχήμα 13.** Καμπύλη (1):  $j = f(\eta)$  από την εξισ. Butler-Volmer.

Καμπύλη (2):  $j_o = f(\eta)$  για μεγάλες θετικές υπερτάσεις.

Καμπύλη (3):  $j_c = f(\eta)$  για μεγάλες αρνητικές υπερτάσεις.

Αμφότερες εξισώσεις 38, 39 είναι του τύπου

$$\eta = a + b \log j \quad (40)$$

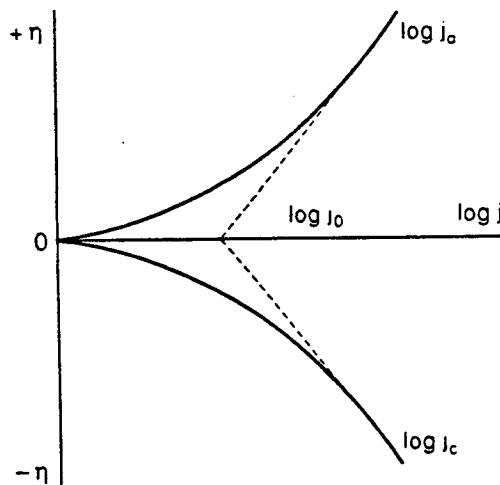
γνωστή ως εξίσωση Tafel:

Η εξίσωση Tafel εφαρμόζεται μόνο σε χωριστές πυκνότητες ρεύματος και όχι στην διαφορά τους. Επομένως ισχύει για πειραματικά μετρούμενες πυκνότητες ρεύματος, υπό συνθήκες μόνο μακρά της ισορροπίας, όπου ένα από τα δύο ρεύματα  $j_a$  ή  $j_c$  γίνεται αμελητέο.

Για μεγάλες τιμές της υπερτάσεως, η γραφική παράσταση  $\eta = f(\log j)$  θα είναι ευθεία γραμμή με κλείσεις

$$\frac{2,303 \text{ RT}}{(1 - a) zF} \quad \text{και} \quad -\frac{2,303 \text{ RT}}{azF}$$

για την ανοδική και καθοδική αντίδραση αντίστοιχα. Από τις κλίσεις υπολογίζεται ο συντελεστής μεταφοράς  $a$ , και από την τομή στην τεταγμένη για  $\eta = 0$  προσδιορίζεται το ρεύμα ανταλλαγής  $j_o$  (σχ. 14).



Σχήμα 14. Γραφική παράσταση εξισώσεως Tafel.

Άσκηση: Δίνονται οι τιμές υπερτάσεως και ανοδικού ρεύματος, που περνά από ηλεκτρόδιο Pt επιφανείας  $2,0 \text{ cm}^2$ , κατά την ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος  $\text{Fe}^{++}$  στους 298 K. Να υπολογισθεί η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής και ο συντελεστής μεταφοράς α για την αντίδραση στο ηλεκτρόδιο Pt.

$\eta / \text{mV}$	50	100	150	200	250
$i / \text{mA}$	8,8	25,0	58,0	131	298

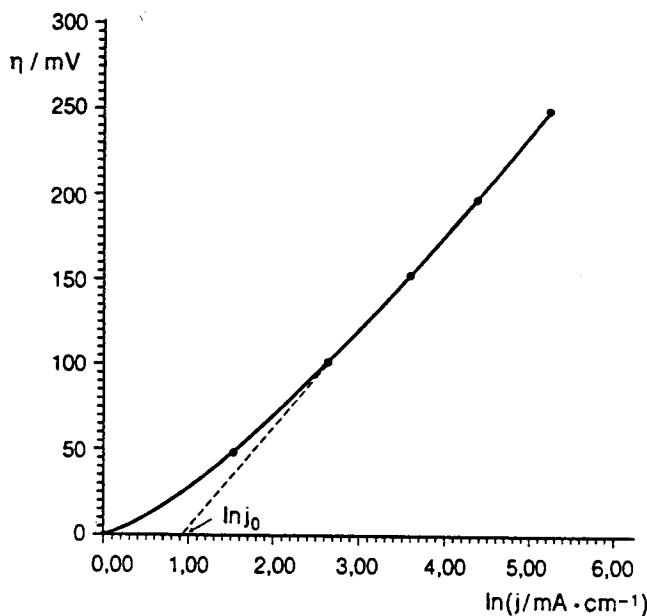
Απάντηση: Η ανοδική πορεία είναι η οξειδωση  $\text{Fe}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{+++} + e^-$ . Η παράσταση Tafel ( $\eta$  ως προς  $\ln i$ ), βάσει της εξισώσεως (38β) φαίνεται στο σχ. 15.

$j / \text{mA.cm}^{-2}$	4,4	12,5	29,0	65,5	149
$\ln i$	48	2,53	3,37	4,18	5,00

$$\text{Για } \eta = 0 \quad \ln \frac{j}{j_o} = 0,92 \\ j_o = 2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$$

$$\alpha = 0,58$$

$$\text{κλιση} = \frac{RT}{(1-\alpha)zF} = 0,061V$$



Σχήμα 15.

Πίνακας 4. Πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής στους 25°C για ορισμένες αντιδράσεις ηλεκτροδίων.

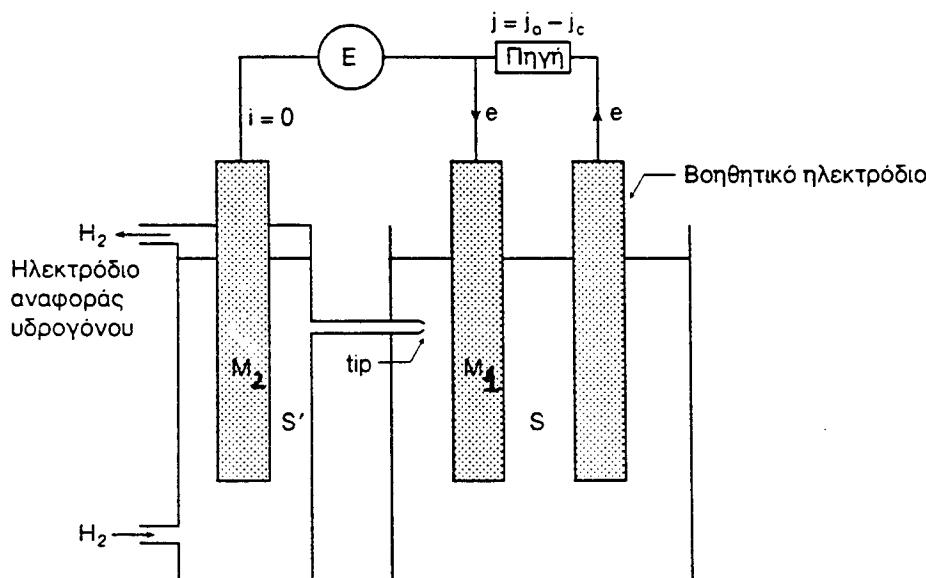
Μέταλλο	Σύστημα	Διάλυμα	$\log j_0, \text{A cm}^{-2}$	$\alpha$
Hg	$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{2+}$	KCl	-6,0	
Pt	$\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	-4,4	0,75
Pt	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	-2,6	0,58
Rh	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	-2,76	
Ir	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	-2,8	
Pd	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	-2,2	
Au	$\text{H}^+ / \text{H}_2$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	-3,6	
Pt	$\text{H}^+ / \text{H}_2$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	-3,1	0,58
Hg	$\text{H}^+ / \text{H}_2$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	-12,1	0,5
Ni	$\text{H}^+ / \text{H}_2$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	-5,2	0,58
W	$\text{H}^+ / \text{H}_2$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	-5,9	
Pb	$\text{H}^+ / \text{H}_2$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	-11,3	0,58

### Μέτρηση της υπερτάσεως ( $\eta$ )

Τονίσθηκε ιδιαίτερα σε προηγούμενο κεφάλαιο ότι η απόλυτη τιμή της διαφοράς δυναμικού ΔΦ μιας μεσεπιφάνειας δεν μπορεί να μετρηθεί. Το η ορίσθηκε σαν η διαφορά ΔΦ - ΔΦ<sub>e</sub> θα μπορούσε λοιπόν από μια πρώτη άποψη να νομισθεί ότι το η δεν είναι μετρήσιμο μέγεθος. Παρ' όλα αυτά το η είναι πειραματικά μετρήσιμο μέγεθος.

Ας υποθέσουμε ότι ζητείται να μελετηθεί η μεσεπιφάνεια M<sub>1</sub> / S. Όπως αναφέρθηκε προηγούμενα, αν συνδυασθεί η μεσεπιφάνεια M<sub>1</sub> / S (θα ονομάζεται test ή working electrode) με μια μή πολώσιμη μεσεπιφάνεια M<sub>2</sub> / S' (ηλεκτρόδιο αναφοράς), δύο ποσότητες μπορούν να μετρηθούν: (α) οι μεταβολές στο δυναμικό της M<sub>1</sub> / S και (β) το σχετικό δυναμικό της M<sub>1</sub> / S ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς.

Για να υπολογισθεί η υπέρταση είναι αναγκαίο να χρησιμοποιηθεί και τρίτο βοηθητικό ηλεκτρόδιο (auxiliary ή counter electrode). Μια τέτοια διάταξη των τριών ηλεκτροδίων δεικνύεται στο σχ. 16.



Σχήμα 16.

Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο συνδέεται με το test ηλεκτροδίου μέσω πηγής που ρυθμίζει το ρεύμα i. Μεταξύ του μη πολώσιμου ηλεκτροδίου αναφοράς M<sub>2</sub> / S' και του test ηλεκτροδίου συνδέεται όργανο Ε κατάλληλο για μέτρηση διαφοράς δυναμικού.

Όταν δεν διέρχεται ρεύμα μέσω του κυκλώματος και υπάρχει ισορροπία στη μεσεπιφάνεια  $M_1 / S$  η διαφορά δυναμικού  $E_e$  μεταξύ του test και του ηλεκτροδίου αναφοράς θα είναι ίση με

$$E_e = \Delta\Phi_e + \Delta\Phi_{\text{επαφών}} + \Delta\Phi_{e, \text{αναφοράς}} \quad (41)$$

όπου  $\Delta\Phi_e$  το δυναμικό ισορροπίας της  $M_1 / S$ .

$\Delta\Phi_{e, \text{αναφοράς}}$  το δυναμικό των μεσεπιφανειών αναφοράς

$\Delta\Phi_{\text{επαφών}}$  το δυναμικό των επαφών μετάλλου-μετάλλου

Όταν ένα ρεύμα i διαρρέει το κύκλωμα τότε συμβαίνουν τα παρακάτω:

- 1) το δυναμικό του test ηλεκτροδίου αλλάζει από  $\Delta\Phi_e$  σε  $\Delta\Phi$
- 2) οι διαφορές δυναμικού στις μεσεπιφάνειες μετάλλου-μετάλλου μπορούν να θεωρηθούν αμετάβλητες.
- 3) το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς παραμένει το ίδιο, γιατί δεν υπάρχει ροή ρεύματος δια του κυκλώματος μετρήσεως, δηλαδή μεταξύ ηλεκτροδίου αναφοράς και test ηλεκτροδίου.
- 4) εμφανίζεται πτώση δυναμικού στον ηλεκτρολύτη  $iR$ . Επομένως το δυναμικό E που μετρείται θα είναι ίσο:

$$E = \Delta\Phi + \Delta\Phi_{\text{επαφών}} + \Delta\Phi_{e, \text{αναφοράς}} - iR \quad (42)$$

(Σημ. Το R είναι η αντίσταση του ηλεκτρολύτου μεταξύ του test ηλεκτροδίου και του ακροφυσίου αποκαλουμένου Luggin tip μέσω του οποίου το ηλεκτρόδιο αναφοράς έρχεται σε ηλεκτρολυτική επαφή με το test ηλεκτρόδιο). Συνδυάζοντας τις σχέσεις (41) και (42) λαμβάνομε:

$$\eta = \Delta\Phi - \Delta\Phi_e = (E - E_e) + iR \quad (43)$$

Το  $iR$  μπορεί πειραματικά να ελαχιστοποιηθεί εκλέγοντας μεγάλης αγωγιμότητας ηλεκτρολύτες και ελαττώνοντας την απόσταση μεταξύ test ηλεκτροδίου και του tip.

### Υπέρταση διαχύσεως ή εκ διαφοράς συγκεντρώσεως

Σε κατάσταση ισορροπίας,  $i = 0$ , το δυναμικό για κάθε μεσεπιφάνεια ηλεκτροδίου θα δίνεται από την σχέση

$$E_e = E^* + \frac{RT}{\eta F} \ln c_0 \quad (44)$$

όπου  $c_0$  είναι η συγκέντρωση του διαλύματος.

Σ' ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο, με την εφαρμογή της εξωτερικής τάσεως, η συγκέντρωση του διαλύματος μεταβάλλεται στις περιοχές των δύο ηλεκτροδίων, λόγω των αντιδράσεων που γίνονται στα ηλεκτρόδια.

Η μεταβολή της συγκεντρώσεως στις περιοχές των ηλεκτροδίων είναι ευθέως ανάλογη προς την πυκνότητα του ρεύματος ηλεκτρολύσεως. Η συγκέντρωση  $c_x = 0$  στην εξωτερική στοιβάδα Helmholtz, με την δύοδο του ρεύματος θα είναι διάφορη του  $c_0$  στο εσωτερικό του διαλύματος. Το δυναμικό ισορροπίας κάθε ηλεκτροδίου θα μεταβάλλεται και η τιμή του θα δίνεται από την εξίσωση

$$E = E^* + \frac{RT}{nF} \ln c_x = 0 \quad (45)$$

Η διαφορά  $E - E_e$  είναι η διαφορά δυναμικού που δημιουργείται από μεταβολή της συγκεντρώσεως στην μεσεπιφάνεια κάθε ηλεκτροδίου. Ονομάζεται υπέρταση εκ διαφοράς συγκεντρώσεως και συμβολίζεται με  $\eta_c$  για να διακρίνεται από την υπέρταση μεταφοράς που προέρχεται από την διέλευση φορτίου δια της μεσεπιφανείας. Από τις σχέσεις (44) και (45) θα έχουμε:

$$\eta_c = E - E_e = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_x = 0}{c_0} \quad (46)$$

Η ολική υπέρταση για κάθε ηλεκτρόδιο θα είναι

$$\eta = \eta_c + \eta_a + iR \quad (47)$$

Ένα μέρος της εφαρμοζόμενης ηλεκτρικής τάσεως απορροφάται από το στοιχείο συγκεντρώσεως που σχηματίζεται, επί πλέον από εκείνη που χρειάζεται για να υπερκαλύψει την υπέρταση μεταφοράς και αντιστάσεως.

### Τροφοδοσία της μεσεπιφάνειας με ιόντα

Για να συνεχίζεται μία αντίδραση στο ηλεκτρόδιο θα πρέπει η μεσεπιφάνεια να τροφοδοτείται συνεχώς με ιόντα από το εσωτερικό του διαλύματος. Εάν η τροφοδοσία της μεσεπιφάνειας με ιόντα γίνεται ανεμπόδιστα, τότε η μεσεπιφάνεια δεν παρουσιάζει έλλειμμα ως προς τις ανάγκες της και συνεπώς ο ρυθμός διόδου φορτίων καθορίζεται από την μεσεπιφάνεια. Υπάρχουν όμως περιπτώσεις που η τροφοδοσία δεν είναι επαρκής οπότε τα φαινόμενα μεταφοράς των ιόντων ρυθμίζουν το ρυθμό διόδου ρεύματος δια της μεσεπιφανείας.

Ο μηχανισμός μεταφοράς μπορεί να είναι:

(α) Διαχύσεως

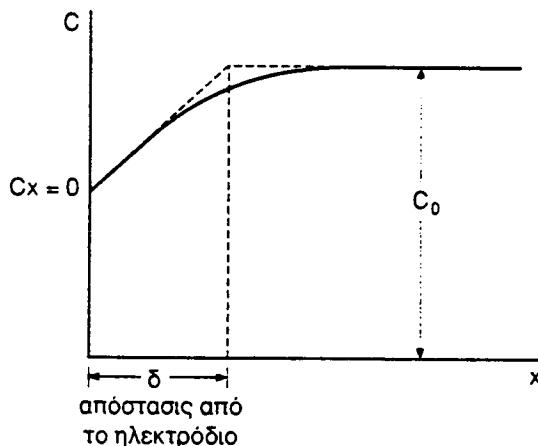
(β) Οδεύσεως

(γ) Φυσικής ροής

Οι μηχανισμοί αυτοί συνυπάρχουν. Ανάλογα δύναμες με την περίπτωση, είναι δυνατόν να παραμελήσουμε κάποιο μηχανισμό.

### Στοιβάδα διαχύσεως

Όταν η τροφοδοσία της μεσεπιφάνειας, με ίόντα από το εσωτερικό του διαλύματος δεν αντισταθμίζει την διαφορά συγκεντρώσεως που έχει δημιουργηθεί, τότε παρατηρείται μία μεσεπιφανειακή στοιβάδα διαχύσεως, πάχους  $\delta$ , μεταξύ του ηλεκτροδίου και του εσωτερικού του διαλύματος (σχ. 17).



Σχήμα 17.

Στην στοιβάδα διαχύσεως, υπάρχει μια βαθμίδα συγκεντρώσεως μεταξύ της τιμής  $C_0$ , που είναι η συγκέντρωση στο εσωτερικό του διαλύματος, και της τιμής  $C_x = 0$  που είναι η συγκέντρωση της ηλεκτρολυτικής πλευράς της μεσεπιφανείας προς το ηλεκτρόδιο.

Όσο μεγαλύτερη είναι η ελάττωση συγκεντρώσεως στην κάθιδο τόσο μεγαλύτερη θα είναι η βαθμίδα συγκεντρώσεως επομένως τόσο περισσότερα ίόντα θα μετακινούνται προς την κάθιδο διαχύσεως. Για ορισμένη τιμή ρεύματος δημιουργείται γρήγορα μια σταθερή κατάσταση όπου τα κατιόντα που εκφορτίζονται, αντικαθίστανται ακριβώς από εκείνα που φθάνουν με ηλεκτρολυτική δύναμη και διάχυση.

Στην κάθιδο το ποσόν των κατιόντων που αποφορτίζονται για πυκνότητα ρεύματος  $i$  είναι

$$\frac{j}{nF} \text{ gr-ιόντα sec}^{-1} \text{ για κάθε cm}^2 \text{ επιφανείας ηλεκτροδίου}$$

Το ποσόν των κατιόντων που φθάνει ανά  $\text{cm}^2$  με τηλεκτρολυτική δόση είναι

$$\frac{jt_+}{nF} \text{ gr-ιόντα sec}^{-1}$$

Το ποσό των κατιόντων που φθάνει στην κάθοδο δια διαχύσεως σύμφωνα με τον νόμο του Fick

$$j = -D \frac{dc}{dx}$$

Θα είναι

$$j = -\frac{D(c_0 - c_x = 0)}{\delta} \text{ mol cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

Σε κατάσταση δυναμικής ισορροπίας ο ρυθμός μεταφοράς των ιόντων θα είναι ίσος με τον αριθμό "καταστροφής" στην μεσεπιφάνεια.

$$j_{\text{μεταφοράς}} = j_{\text{οδεύσεως}} + j_{\text{διαχύσεως}}$$

Άρα η πυκνότητα ρεύματος μεταφοράς θα είναι ίση με την πυκνότητα ρεύματος λόγω της διόδου φορτίου από την μεσεπιφάνεια. Επομένως στην περιοχή της καθόδου:

$$\frac{j}{nF} = \frac{jt_+}{nF} + \frac{D(c_0 - c_x = 0)}{\delta} \quad (48)$$

ή

$$\frac{j}{nF} (1 - t_+) = \frac{D(c_0 - c_x = 0)}{\delta} \quad (49)$$

**Οριακό ρεύμα διαχύσεως ή οριακή πυκνότητα ρεύματος διαχύσεως**

Εάν αυξάνεται η ηλεκτρική τάση που εφαρμόζεται σε ένα ηλεκτρόδιο π.χ. στην κάθοδο, θα αυξάνεται επίσης η πυκνότητα του ρεύματος, δηλαδή ο αριθμός των ιόντων που αποφορτίζονται. Επίσης θα αυξάνεται η βαθμίδα συγκεντρώσεως και συνεπώς η διάχυση από το εσωτερικό του διαλύματος προς την μεσεπιφάνεια ηλεκτροδίου-διαλύματος. Αυτή δημοσίευση η πορεία δεν είναι δυνατόν να συνεχίζεται απεριόριστα.

Η εξίσωση (49) δείχνει ότι η διαφορά  $c_0 - c_{x=0}$  παίρνει την μεγίστη τιμή όταν  $c_{x=0} = 0$  δηλαδή όταν όλα τα ιόντα που φθάνουν στο ηλεκτρόδιο από την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου και δια διαχύσεως, αποφορτίζονται αμέσως. Είναι αδύνατο ο αριθμός των ιόντων που φθάνει στο ηλεκτρόδιο ανά sec, υπό  $T = \text{σταθ.}$ , να αυξάνει πέρα από κάποιο δριο.

Επομένως το  $i_L$  λαμβάνει την μεγίστη τιμή,  $i_L$  όταν  $c_x = 0 = 0$ .  
Άρα από τη σχέση (49)

$$i_L = \frac{nF}{(1 - t_+)} \frac{Dc_0}{\delta} \quad (50)$$

Το ρεύμα αυτό ονομάζεται οριακή πυκνότητα διαχύσεως και παραμένει σταθερό ακόμη και όταν αυξάνεται η εφαρμοζόμενη εξωτερική ηλεκτρική τάση από ηλεκτρόδιο.

Η σχέση (50) ανάγεται στην σχέση (51) όταν  $t_+ \rightarrow 0$

$$i_L = \frac{nFDc_0}{\delta} \quad (51)$$

Η αναλογία μεταξύ  $i_L$  και  $c_0$  της ανωτέρω εξισώσεως αποτελεί την βάση της πολαρογραφίας.

Αυτό μπορεί να επιτευχθεί πειραματικά, αν στο διάλυμα που εξετάζεται (π.χ. ουσία A) προστεθεί ένας "αδιάφορος" ηλεκτρολύτης (indifferent electrolyte) σε πολλαπλάσια συγκέντρωση (- 100 φορές) της συγκεντρώσεως της ουσίας A, ώστε τα ιόντα του να μεταφέρουν πρακτικά δύο το ρεύμα. Με τον όρο αδιάφορος ηλεκτρολύτης, εννοούμε τον ηλεκτρολύτη που δεν αντιδρά με την εξεταζόμενη ουσία ούτε και με τα ηλεκτρόδια στην περιοχή του δυναμικού μετρήσεως.

Με το παρακάτω παράδειγμα φαίνεται λογιστικά πώς επιταχύνεται ο μηδενισμός του ρεύματος οδεύσεως.

Έστω διάλυμα συγκεντρώσεως c. Τότε ο αριθμός μεταφοράς του κατιόντος  $t_+$  θα είναι

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

αν υπάρχει και αδιάφορος ηλεκτρολύτης συγκεντρώσεως c' τότε ο αριθμός μεταφοράς του κατιόντος  $t_+$  θα δίνεται από τη σχέση:

$$t_+ = \frac{c_+ u_+}{c_+ u_+ + c_- u_- + c'_+ u'_+ + c'_- u'_-}$$

όπου  $c_+$ ,  $c_-$  οι συγκεντρώσεις κατιόντος και ανιόντος  
 $u_+$ ,  $u_-$  οι ευκινησίες των ιόντων.

Οι ίδιες ποσότητες με τόνο αναφέρονται στον αδιάφορο ηλεκτρολύτη.

Αν θεωρήσουμε ότι οι ευκινησίες δλων των ιόντων του διαλύματος είναι της ίδιας τάξεως τότε

$$t_+ = \frac{c_+}{c_+ + c_- + c'_+ + c'_-}$$

Για διάλυμα  $Cu^{++} 0.01 \mu M KCl 1M$  ο αριθμός μεταφοράς του χαλκού  $t_+$  θα είναι:

$$t_+ = \frac{0.01}{0.01 + 0.01 + 1 + 1} = \frac{0.01}{2.02} = 0.5\%$$

Δια  $t_+ \rightarrow 0$  εάν λύσουμε την εξίσωση (49) ως προς  $c_X$  θα έχομε

$$c_X = c_0 - \frac{i\delta}{nFD} \quad (52)$$

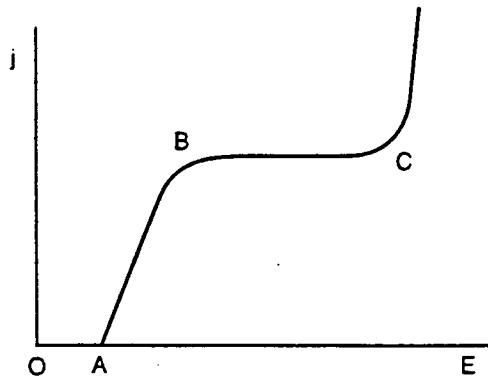
και αντικαθιστώντες στην (46) προκύπτει η εξίσωση

$$\eta_C = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{j\delta}{zc_0 FD} \right) \quad (53)$$

και αν λύσομε ως προς  $j$ , προκύπτει:

$$j = \frac{zc_0 FD}{\delta} \left( 1 - e^{zF\eta_C / RT} \right) \quad (54)$$

Η εξίσωση (53) δείχνει ότι η υπέρταση εξαρτάται αποκλειστικά από την αρχική συγκέντρωση, από την πυκνότητα ρεύματος και από την ταχύτητα διαχύσεως ιόντων. Δεδομένου ότι η αύξηση του ρεύματος αυξάνει την διαφορά συγκεντρώσεως στα ηλεκτρόδια, αλλά αυξάνει και την διάχυση των ιόντων που τείνει να ελαττώσει την διαφορά συγκεντρώσεως, προκύπτει ότι μια εκθετική αύξηση της υπερτάσεως διαχύσεως συνοδεύει την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, εξ. 54, σχ. 18.



**Σχήμα 18.** Το τμήμα AB αντιστοιχεί σε αύξηση του  $j$ , με αυξανόμενη ηλεκτρική τάση E. Δείχνει επομένως την αύξηση της υπερτάσεως διαχύσεως. Το τμήμα BC αντιστοιχεί στο οριακό ρεύμα.

Εάν συνεχίζεται η αύξηση της εφαρμοζόμενης ηλεκτρικής τάσεως, η πυκνότητα του ρεύματος μένει σταθερή ως το σημείο C όπου αρχίζει ένα δεύτερο ανοδικό τμήμα όμοιο με το πρώτο. Το τμήμα αυτό αντιστοιχεί στην αποφόρτιση των ιόντων  $H^+$  που προέρχονται από την διάσταση του  $H_2O$ .

### Καθοδική πορεία: αποφόρτιση ιόντων $H^+$

Η ηλεκτρική τάση, στην οποία αποφορτίζονται τα ιόντα  $H^+$ , συμπίπτει με την ηλεκτρική τάση ισορροπίας σε ηλεκτρόδιο από επιπλατινώμενο Pt, ενώ σε άλλες επιφάνειες εμφανίζονται μικρότερες ή μεγαλύτερες υπερτάσεις.

Η υπέρταση του υδρογόνου έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

α) Αυξάνει σε απόλυτη τιμή με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος σύμφωνα με την εξίσωση Tafel.

$$\eta_H = a + \beta \log |j|$$

β) Ελαττώνεται σε απόλυτη τιμή με την αύξηση της θερμοκρασίας.

γ) Εξαρτάται από την χημική φύση του υλικού του ηλεκτροδίου.

Σε  $HCl 1N$ , για  $j = 10^{-2} A/cm^2$  σε θερμοκρασία δωματίου, οι υπερτάσεις αυξάνουν κατά την τάξη: Pt (επιπλατινωμένος), Rh, Au, W, Pt (smooth), Ni, Mo, Fe, Ag, Al, Be.

δ) Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την υπέρταση του υδρογόνου είναι η κατάσταση της επιφανείας του ηλεκτροδίου (μαλακή, τραχεία ή σπογγώδης), η πίεση  $H_2$  και το pH του διαλύματος.

**Πίνακας 5.** Τιμές Υπερτάσεων υδρογόνου σε διάφορα μέταλλα, για πυκνότητες ρεύματος 0.001 και  $0.1 \text{ A cm}^{-2}$  αντίστοιχα, σε διάλυμα HCl.

Ηλεκτρόδιο	$\eta (10^{-3} \text{ A cm}^{-2})$	$\eta (10^{-1} \text{ A cm}^{-2})$	$j_0 (\text{A cm}^{-2})$	$a$
Hg	1.04	1.21	$6 \times 10^{-13}$	0.50
Pb	0.67	1.12	$2 \times 10^{-13}$	0.48
Sn	0.85	0.99	$10^{-9}$	0.45
Cu	0.60	0.82	$2 \times 10^{-7}$	0.50
Ag	0.44	0.76	$2 \times 10^{-6}$	0.49
Fe	0.40	0.64	$10^{-6}$	0.50
Ni	0.33	0.51	$10^{-7}$	0.59
Au	0.17	0.32	$10^{-5}$	0.7-1.3
Pt	0.09	0.4	$10^{-5}$	0.41
Pt, platinized	0.01	0.05	$10^{-3}$	-

### Καθοδική πορεία: Αποφόρτιση μετάλλων

Δυναμικά αποθέσεως μετάλλων: Τα περισσότερα μέταλλα, όπως Cu, Ag, Au, Hg, Sn, Pb και Zn αποτίθενται από τα διαλύματά τους σε δυναμικά πλησίον των αντιστρεπτών δυναμικών. Άλλα μέταλλα όπως Ni, Fe, Co δεν αποτίθενται αντιστρεπτά, και η απόθεσή τους απαιτεί μια αξιοσημείωτη υπέρταση.

Η καθοδική πορεία γίνεται κατά την τάξη του ελαττωμένου δυναμικού αναγωγής ή του αυξανομένου δυναμικού οξειδώσεως.

Η τάση αποφορτίσεως,  $E_{Me}$  ενός κατιόντος δίνεται από την εξίσωση

$$E_{Me} = E_{Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [Me^{z+}] + \eta_{Me} \quad (55)$$

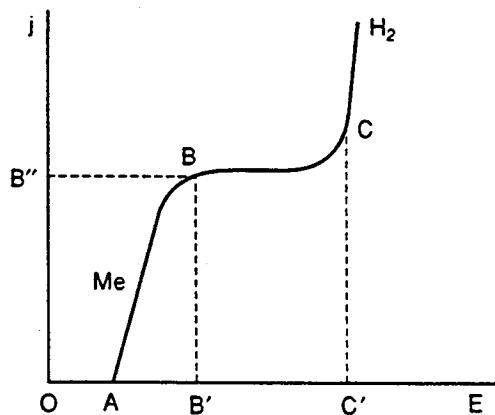
όπου  $\eta_{Me}$  είναι η υπέρταση για το κατιόν και περιλαμβάνει όλες τις μορφές υπερτάσεως και ειδικώτερα την υπέρταση διαχύσεως και μεταφοράς.

Επειδή στα υδατικά διαλύματα συνυπάρχουν ιόντα  $H^+$ , η τάση αποφορτίσεως  $E_H$ , για τα ιόντα  $H^+$ , θα είναι:

$$E_H = \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \eta_H \quad (56)$$

Επομένως δύο αντιδράσεις είναι δυνατές επί καθόδου. Η απόθεση μετάλλου και η έκλυση υδρογόνου.

α) Εάν το μέταλλο έχει μεγαλύτερη τάση να αποτεθεί, δηλ. το δυναμικό αναγωγής του μετάλλου είναι μεγαλύτερο από την ηλεκτρική τάση ισορροπίας του υδρογόνου, η πορεία αποφορτίσεως φαίνεται από το διάγραμμα  $j-E$  του (σχ. 19).



Σχήμα 19.

Αρχίζοντας από το μηδέν και πολώνοντας το ηλεκτρόδιο καθοδικά, στο σημείο A (που αντιστοιχεί στην αντιστρεπτή τάση ισορροπίας  $E_{Me}$  συν την υπέρταση μεταφοράς), το μέταλλο αρχίζει να αποτίθεται.

Καθώς αυξάνει η πυκνότητα ρεύματος, η καθοδική πόλωση θα αυξάνει όπως δείχνει η καμπύλη AB. Σε πυκνότητα ρεύματος  $B''$ , που αντιστοιχεί σε πόλωση  $B'$ , φθάνομε στο οριακό ρεύμα διαχύσεως. Αυτή η τιμή μένει σταθερή έως ότου η πόλωση φθάνει την τιμή  $C'$  που είναι η τάση αποφορτίσεως των ιόντων  $H^+$ . Μετά το σημείο λαμβάνεται η καμπύλη αποφορτίσεως των  $H^+$ .

β) Εάν η τάση αποφορτίσεως των κατιόντων,  $E_{Me}$ , είναι μικρότερη της  $E_H$ , η καμπύλη που λαμβάνεται θα είναι ανάλογη με εκείνη του σχ. (19) αλλά το πρώτο τμήμα ABC, θα αντιστοιχεί στην αποφόρτιση του υδρογόνου. Μετά την τιμή του οριακού ρεύματος για τα ιόντα  $H^+$  αρχίζει η αποφόρτιση των μεταλλικών ιόντων.

*Άσκηση:* Κράμα Cu-Ni πρόκειται να αναλυθεί. Τα κανονικά δυναμικά αναγωγής είναι +0.34 V για τον Cu, και -0.25 V για το Ni.

*Απάντηση:* Πρώτα αποτίθεται ο Cu σε ένα δυναμικό καθόδου κατά προσέγγιση +0.3 V. Προς το τέλος της αποθέσεως η συγκέντρωση των ιόντων  $Cu^{++}$  αρχίζει να ελαττώνεται και για να συνεχισθεί η αποφόρτιση, το δυναμικό της καθόδου θα πρέπει να γίνει αρνητικώτερο σύμφωνα με την σχέση:

$$E_C = +0.31 + \frac{0.059}{2} \log [\text{Cu}^{++}]$$

Το Ni δεν θα αποτίθεται μέχρις ότου το δυναμικό της καθόδου πέσει αξιοσημείωτα κάτω του -0.25 V το κανονικό δυναμικό του ηλεκτροδίου  $\text{Ni}/\text{Ni}^{++}$ .

Σε αυτό το δυναμικό η συγκέντρωση των ιόντων  $\text{Cu}^{++}$  δίνεται από την σχέση:

$$-0.25 = 0.34 + \frac{0.059}{2} \log [\text{Cu}^{++}]$$

ή

$$\log [\text{Cu}^{++}] = - \frac{(0.25 \times 2) - (0.34 \times 2)}{0.059}$$

ή

$$[\text{Cu}^{++}] = 1.10^{-20} \text{ mol/lit}$$

Προφανώς η απόθεση του χαλκού έχει συμπληρωθεί αναλυτικά προ πολλού χωρίς να υπάρχει κίνδυνος συναποθέσεως με το Ni.

Αφού η συγκέντρωση των ιόντων του αποτίθεμένου μετάλλου ελαττούται, το δυναμικό αποθέσεως γίνεται σταθερά πιο αρνητικό. Γι αυτό θεωρείται απαραίτητο τα αντιστρεπτά δυναμικά των μετάλλων να διαφέρουν τουλάχιστον 0,2 V ώστε να επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός τους.

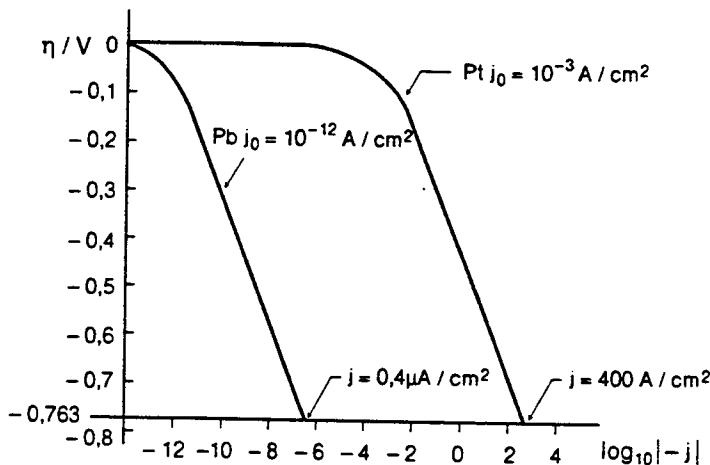
**Άσκηση Β:** Διάλυμα περιέχει  $\text{HCl}$  και  $\text{ZnCl}_2$ , στο οποίο  $a_{\text{H}^+} = 1$  και  $a_{\text{Zn}^{++}} = 1$ . Το κανονικό δυναμικό του ηλεκτροδίου  $\text{Zn}/\text{Zn}^{++}$ , στους 25°C είναι -0.76 V. Το ρεύμα ανταλλαγής,  $j_0$ , για τη αποφόρτιση των ιόντων  $\text{H}^+$  σε ηλεκτρόδιο Pt, είναι  $10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$ . Είναι δυνατόν να αποτεθεί Zn επί του Pt σε αυτή την θερμοκρασία;  $a = 0.434$ .

**Απάντηση:** Αφού η υπέρταση του υδρογόνου επί του Pt είναι σχεδόν μηδέν, τα ιόντα  $\text{H}^+$  θα αρχίσουν, πρώτα, να αποφορτίζονται επί του Pt και σε δυναμικό λίγο μικρότερο του μηδενός.

Η εξάρτηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος φαίνεται στο σχήμα 20.

Αφού η υπέρταση του υδρογόνου επί του Pt είναι πολύ μικρά, το δυναμικό ελαττώνεται ελάχιστα καθώς αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος.

Όταν πρόκειται να αποτεθεί ο Zn επί του ηλεκτροδίου, το δυναμικό πρέπει να γίνει αρνητικότερο από την τιμή του αντιστρεπτού δυναμικού του  $\text{Zn}/\text{Zn}^{++}$ , που είναι -0.763 V.



Σχήμα 20.

Σύμφωνα με την εξίσωση (39a)

$$-j = j_0 e^{-azF\eta / RT} = 10^{-3} \text{ A.cm}^{-2} e^{-(0.434) 96500 (-0.763) / 8.314 \times 298}$$

$$= 400 \text{ A.cm}^{-2}$$

η πυκνότητα ρεύματος που απαιτείται για να φέρει το δυναμικό, σε μία τιμή κάτω του  $-0.763 \text{ V}$ , ώστε να αρχίσει η απόθεση του  $Zn$ , είναι υπερβολικά μεγάλη, ώστε πρακτικά είναι αδύνατον να αποτελεθεί ο  $Zn$  επί του  $Pt$ .

Η ηλεκτρόλυση του διαλύματος είναι τελείως διαφορετική, αν ως κάθοδος χρησιμοποιηθεί ηλεκτρόδιο  $Pb$ . Η υπέρταση του υδρογόνου επί του  $Pb$  είναι  $-0.67 \text{ V}$  και το ρεύμα ανταλλαγής των  $H^+$  επί του  $Pb$  είναι  $10^{-12} \text{ A.cm}^{-2}$ .

Στην κάθοδο πρώτα θα εκλύεται  $H_2$ . Εν συνεχείᾳ πολύ μικρή πυκνότητα ρεύματος ( $-0.4 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ) απαιτείται για να φέρει το δυναμικό στην τιμή  $-0.763 \text{ V}$  ώστε να αποτελεθεί ο  $Zn$ .

### Ανοδική πορεία - Αποφόρτιση ανιόντων

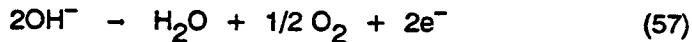
Οι ανοδικές πορείες αποφόρτισεως ανιόντων είναι γενικά περίπλοκες, γιατί τα προϊόντα αποφόρτισεως είναι συνήθως ασταθή μόρια ή ρίζες.

Υπάρχουν βέβαια λίγες εξαιρέσεις όπως τα αλογονοϊόντα  $Cl^-$ ,  $Br^-$  και  $I^-$ , τα οποία αποφόρτίζονται με το αντιστρεπτό τους δυναμικό.

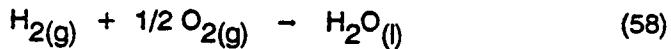
Η αποφόρτιση διμούρων των ιόντων  $OH^-$  γίνεται με πολύπλοκο μηχανισμό. Η έκλυση του οξυγόνου είναι μία από τις θεμελιώδεις ανοδικές πορείες, στην ηλεκτροχημεία. Είναι άκρως μή αντιστρεπτή πορεία όπως μπορεί κανείς να

υποθέσει από τις μεγάλες υπερτάσεις που εμφανίζονται στα περισσότερα ηλεκτρόδια ακόμη και σε χαμηλές πικνότητες ρεύματος.

Η έκλυση του  $O_2$  γίνεται σύμφωνα με την αντίδραση αποφορτίσεως των ιόντων  $OH^-$



Το κανονικό δυναμικό του ηλεκτροδίου οξυγόνου υπολογίζεται από το στοιχείο υδρογόνου-οξυγόνου Pt,  $H_2(g)$  | υδατικό διάλυμα,  $H^+$  |  $O_2(g)$ , Pt θερμοδυναμικά. Για το στοιχείο αυτό η αντίδραση ισορροπίας είναι



$\Delta G^* = -56700$  cal, στους  $25^\circ C$  και

$$E_C^* = -\frac{\Delta G^*}{nF} = \frac{-56700}{2 \times 96500 \times 0.239} = 1.229 V \quad 1V \times C = 0.239 cal$$

άρα

$$E_C = E_{O_2, H^+}^* = 1.229 V \quad (59)$$

για  $a_{H_2O} = 1$  και  $a_{H^+} = 1$ .

Για  $P_{O_2} = 1$  atm το δυναμικό του ηλεκτροδίου  $O_2$  για οποιαδήποτε συγκέντρωση ιόντων  $H^+$  θα είναι

$$\begin{aligned} E_{O_2, H^+} &= E_{O_2, H^+}^* + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \\ E_{O_2, H^+} &= 1.229 + 0.059 \log a_{H^+} \end{aligned} \quad (60)$$

από την σχέση  $K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$

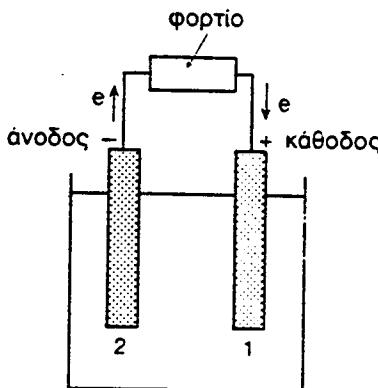
$$\begin{aligned} E_{O_2, H^+} &= E_{O_2, OH^-} = 1.229 + 0.059 \log \frac{K_w}{a_{OH^-}} = \\ &= 1.229 + 0.059 \log 10^{-14} - 0.059 \log a_{OH^-} \end{aligned}$$

$$E_{O_2, OH^-} = 0.401 - 0.059 \log a_{OH^-} \quad (61)$$

Επομένως

$$E_{O_2, OH^-}^* = 0.401 V \quad (62)$$

### Ηλεκτροχημικό σύστημα παραγωγής ενέργειας (Γαλβανικό στοιχείο)



Σχήμα 21.

Ας θεωρήσουμε δύο μεσεπιφάνειες 1 και 2 με δυναμικά ισορροπίας  $\Delta\Phi_{e(1)}$  και  $\Delta\Phi_{e(2)}$  αντίστοιχα, και με  $\Delta\Phi_{e(2)} < \Delta\Phi_{e(1)}$ .

Αν συνδεθεί το σύστημα με εξωτερικό φορτίο (σχ. 21) τότε από το ηλεκτρόδιο 2 θα φεύγουν ηλεκτρόνια προς το φορτίο. Στο ηλεκτρόδιο αυτό θα υπερισχύσει το φαινόμενο της οξειδώσης και στην μεσεπιφάνεια του με τον ηλεκτρολύτη, θα περνά καθαρό ανοδικό ρεύμα

$$j_2 = j_{a(2)} - j_{c(2)}$$

και η Butler-Volmer για το ηλεκτρόδιο 2 θα είναι

$$j_{(2)} = j_{o(2)} [ e^{(1 - a(2)) zF\eta(2) / RT} - e^{-a(2) zF\eta(2) / RT} ]$$

Για να επικρατεί ένα καθαρό ανοδικό ρεύμα στο ηλεκτρόδιο, ο πρώτος όρος στην παραπάνω εξίσωση που προκύπτει από ρεύμα οξειδώσεως, πρέπει να είναι μεγαλύτερος από τον δεύτερο όρο, που προκύπτει από ρεύμα αναγωγής στο ίδιο ηλεκτρόδιο. Αυτό απαιτεί η υπέρταση να είναι θετική.

Αλλά

$$\eta(2) = \Delta\Phi_{(2)} - \Delta\Phi_{e(2)} = E_{(2)} - E_{e(2)} \quad (63)$$

όπου  $\Delta\Phi_{(2)}$  και  $\Delta\Phi_{e(2)}$  είναι οι απόλυτες Galvani διαφορές δυναμικού, μέσω της μεσεπιφάνειας, όταν διέρχεται ρεύμα i και σε κατάσταση ισορροπίας αντιστοίχως, και  $E_{(2)}$  και  $E_{e(2)}$  τα αντίστοιχα δυναμικά ηλεκτροδίων.

Επομένως (αφού  $i > 0$ )

$$E_2 > E_{e(2)} \text{ για } j_a(2) > j_c(2)$$

Αυτό σημαίνει ότι η ροή ρεύματος μέσω του εξωτερικού φορτίου, κάνει το δυναμικό της ανόδου (ηλεκτρόδιο 2) να παίρνει θετικότερη τιμή (σχ.22)

Ομοίως για την κάθοδο (ηλεκτρόδιο 1) η συνθήκη για καθαρή αναγωγή θα είναι  $\eta < 0$ , οπότε επικρατεί ο δεύτερος όρος της εξισώσεως Butler-Volmer που αντιστοιχεί στο  $j_c(1)$  και κατά συνέπεια

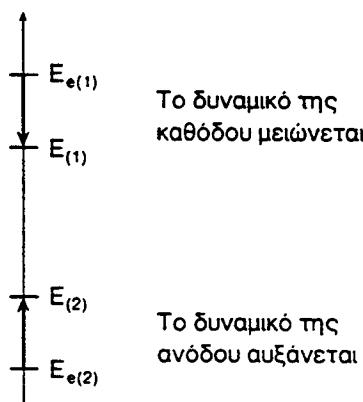
$$j_c(1) > j_a(1), \quad E_1 < E_{e(1)}$$

και

$$\eta_1 = \Delta\Phi_1 - \Delta\Phi_{e(1)} = E_1 - E_{e(1)} \quad (64)$$

Επομένως για να περάσει ρεύμα μέσω του εξωτερικού φορτίου, το δυναμικό του ηλεκτρόδιου 1, πρέπει να γίνει αρνητικότερο (σχ. 22). Ενώ σε θέση ισορροπίας, το ηλεκτρόδιο που τείνει να γίνει δέκτης  $e^-$  (άνοδος) είναι αρνητικό σε σχέση με το ηλεκτρόδιο που τείνει να γίνει πηγή  $e^-$  (κάθοδος).

Θετικό δυναμικό



Σχήμα 22.

Αποτέλεσμα τα δυναμικά των δύο ηλεκτρόδιων πλησιάζουν μεταξύ τους: Το δυναμικό ενός γαλβανικού στοιχείου, ελαττώνεται με την διέλευση ρεύματος μέσω του στοιχείου.

Η τάση του στοιχείου,  $E_C$ , θα είναι, βάσει των εξισώσεων (63) και (64)

$$\begin{aligned} E_C &= E_1 - E_2 = (E_{e(1)} + n_1) - (E_{e(2)} + n_2) \\ &= [E_{e(1)} - E_{e(2)}] + (n_1 - n_2) \end{aligned} \quad (65)$$

Αν θέσσομε

$$\text{τότε } E_e = E_{e(1)} - E_{e(2)} = E_e \text{ (καθόδου) } - E_e \text{ (ανδρου) } \quad (66)$$

$$E_c = E_e + \eta_1 - \eta_2 \quad (67)$$

Εάν λάβομε υπ' όψιν την πτώση δυναμικού μέσα στο διάλυμα και την υπέρταση εκ διαφοράς συγκεντρώσεως τότε

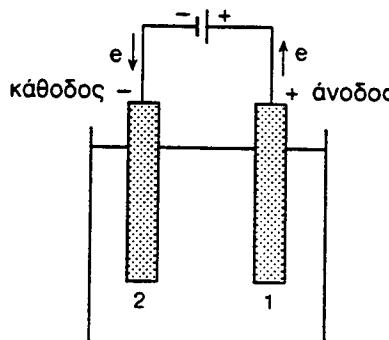
$$\text{όπου } E_c = E_e + \eta_1 - \eta_2 - iR \quad (68)$$

$$\eta_1 = \eta_a(1) + \eta_c(1) \quad \text{και} \quad \eta_2 = \eta_a(2) + \eta_c(2)$$

Οι δείκτες α και c αναφέρονται σε υπέρταση ενεργοποίήσεως και υπέρταση συγκεντρώσεως.

Σε ηλεκτροχημικό σύστημα παραγωγής ενεργείας πάντοτε  $E_c < E_e$ .

**Ηλεκτροχημικό σύστημα παραγωγής ουσιών (ηλεκτρολυτικό στοιχείο)**



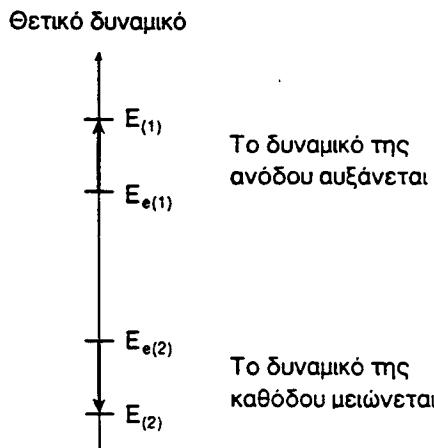
Σχήμα 23.

Ας θεωρήσουμε το ηλεκτροχημικό σύστημα του σχήματος 23 συνδεδεμένο με εξωτερική πηγή. Το ηλεκτρόδιο 2, θα τροφοδοτείται με ηλεκτρόνια από την πηγή, άρα το ηλεκτρόδιο αυτό θα υπερισχύει το φαινόμενο της αναγωγής, δηλαδή το ηλεκτρόδιο θα είναι η κάθοδος.

Για να επικρατεί καθαρό καθοδικό ρεύμα στο ηλεκτρόδιο 2, ο δεύτερος δρός της Butler-Volmer είναι πολύ μεγαλύτερος του πρώτου, δηλαδή  $\eta_2 < 0$ ,  $j_{c(2)} > j_{a(2)}$  και  $E_2 < E_{e(2)}$  (σχ. 24).

$$\eta_{(2)} = \Delta\Phi_{(2)} - \Delta\Phi_{e(2)} = E_{(2)} - E_{e(1)} \quad (69)$$

Το ηλεκτρόδιο που λειτουργεί σαν πηγή ε- (κάθοδος) αποκτά αρνητικότερο δυναμικό ( $E_2 < E_{e(2)}$ ) σχήμα 24.



#### Σχήμα 24.

Στο ηλεκτρόδιο 1 για να επικρατεί καθαρό ανοδικό ρεύμα (οξείδωση) θα πρέπει να ισχύει ότι

$$\eta_1 > 0, \quad j_{e(1)} > i_{c(1)} \quad \text{και} \quad E_{(1)} > E_{e(1)}$$

$$\eta_1 = \Delta\Phi_1 - \Delta\Phi_{e(1)} = E_{(1)} - E_{e(1)} \quad (70)$$

Το δυναμικό του ηλεκτροδίου που λειτουργεί σαν δέκτης ε- (άνοδος) γίνεται θετικότερο (σχ.24).

Συμπέρασμα: Το δυναμικό του στοιχείου αυξάνεται με το ρεύμα σ' ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο.

Η τάση του στοιχείου,  $E_C$ , θα είναι σύμφωνα με τις εξισώσεις (69) και (70)

$$\begin{aligned} E_C &= E_1 - E_2 = (E_{e(1)} + \eta_1) - (E_{e(2)} + \eta_2) \\ &= E_e + \eta_1 - \eta_2 \end{aligned} \quad (71)$$

όπου

$$E_e = E_{e(1)} - E_{e(2)} = E_e (\text{ανόδου}) - E_e (\text{καθόδου})$$

και αντίστοιχα προς την εξίσωση (68)

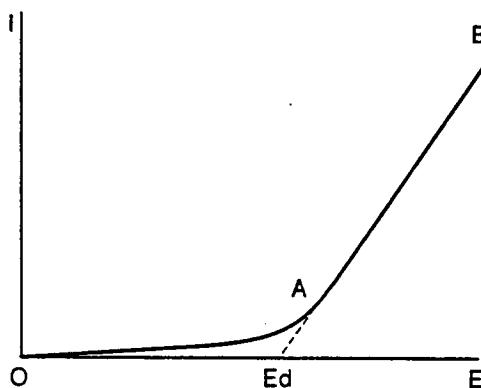
$$E_C = E_e + \eta_1 - \eta_2 + IR \quad (72)$$

όπου

$$\eta_1 = \eta_{a(1)} + \eta_{c(1)} \quad \text{και} \quad \eta_2 = \eta_{a(2)} + \eta_{c(2)}$$

Σε ηλεκτρολυτικό στοιχείο πάντα  $E_c > E_e$ .

Το σχήμα 25 δείχνει την μεταβολή του ρεύματος με το δυναμικό σ' ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο.



Σχήμα 25.

Το τμήμα OA της καμπύλης αντιστοιχεί σε nonfaradic ρεύμα και οφείλεται σε φόρτιση των μεσεπιφανειών ηλεκτροδίων-διαλύματος. Η τάση  $E_d$  στην οποία αρχίζει να περνά faradic ρεύμα αφού υπερνικηθεί και η πτώση τάσεως  $I_2$ - του στοιχείου, ονομάζεται τάση αποσυνθέσεως.

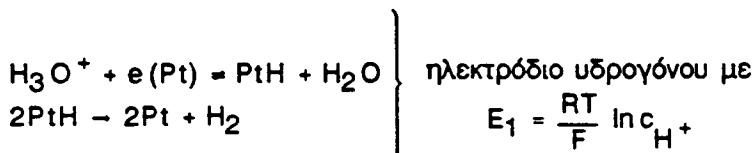
Το πιο απλό σύστημα θα μπορούσε να θεωρηθεί το σύστημα δύο ομοίων ηλεκτροδίων M σε διάλυμα  $M^+$  π.χ. ηλεκτρόδια Cu δια διάλυμα  $CuSO_4$ . Στην περίπτωση αυτή το  $V_e$  της σχέσεως (72) θα είναι μηδέν, οπότε η καμπύλη  $E_c = f(i)$  διέρχεται από το σημείο (0,0). Στο ένα ηλεκτρόδιο θα αποτίθεται χαλκός, ενώ το άλλο ηλεκτρόδιο θα διαλύεται. Βέβαια μέσα στο διάλυμα υπάρχουν και ιόντα  $H_3O^+$ ,  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$  που θα φθάνουν στη μεσεπιφάνεια. Ενώ όμως η μεσεπιφάνεια  $Cu/Cu^{++}$  είναι μη πολώσιμη η μεσεπιφάνεια  $Cu/H_3O^+$  ή  $OH^-$  ή  $SO_4^{2-}$  είναι πολώσιμη, δηλαδή τα ιόντα αυτά δεν μπορούν να την διασχίσουν. Όσο το δυναμικό αυξάνει η μεσεπιφάνεια  $Cu/H_3O^+$  για παράδειγμα, αρχίζει να γίνεται μή πολώσιμη μετατρεπόμενη σε  $Cu/H/H_3O^+$  έτσι πέρα από κάποιο δυναμικό γίνεται και εναπόθεση χαλκού και έκπλωση υδρογόνου.

Η εναπόθεση των ιόντων  $M^+$  στο μέταλλο M εξαρτάται όχι μόνο από τις υπερτάσεις ενεργοποιήσεως και συγκεντρώσεως, αλλά και από την υπέρταση εναποθέσεως που προέρχεται από την κρυσταλλική δομή του μετάλλου. Το θέμα αυτό εκφεύγει από το σκοπό αυτής της μελέτης.

Ας θεωρήσουμε δύο ηλεκτρόδια λευκοχρύσου, Pt, βυθισμένα σε αραιό διάλυμα  $H_2SO_4$ . Στο διάλυμα αυτό υπάρχουν τα ιόντα  $H_3O^+$ ,  $OH^-$  και  $SO_4^{2-}$ . Οι δημιουργούμενες μεσεπιφάνειες  $Pt/H_3O^+$  (ή  $OH^-/SO_4^{2-}$ ) είναι πολώσιμες. Αν τώρα συνδεθούν τα δύο ηλεκτρόδια με μια πηγή συνεχούς τάσεως, τότε θα περάσει στιγμαία κάποιο ρεύμα, το ρεύμα φορτίσεως και οι μεσεπιφάνειες θα αποκτήσουν τη δομή που αντιστοιχεί στο δυναμικό που εφαρμόσθηκε.

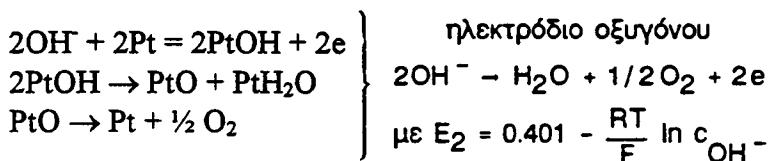
Αυξάνοντας το δυναμικό η μεσεπιφάνεια  $Pt/H_3O^+$  αρχίζει να γίνεται μή πολώσιμη μετατρέπομενη σε  $Pt/H_2O$  δηλαδή επιτρέπει την δίοδο του ρεύματος. Βέβαια και χωρίς δυναμικό είναι δυνατό (στατιστικά) μερικά ιόντα να διασχίσουν την μεσεπιφάνεια γι' αυτό στην πράξη δεν υπάρχει 100% πολώσιμη μεσεπιφάνεια.

Για τον λευκόχρυσο είναι παραδεκτό ότι γίνεται η αντίδραση



Το υδρογόνο λόγω διαχύσεως απομακρύνεται από το ηλεκτρόδιο κι έτσι καταστρέφεται η μεσεπιφάνεια. Ένα μικρό όμως ρεύμα είναι αρκετό ώστε να αναπληρώνει το υδρογόνο.

Αυξάνοντας περαιτέρω το δυναμικό η μεσεπιφάνεια  $Pt/OH^-$  μετατρέπεται σε  $Pt/O/OH^-$



Έτσι όταν η τάση γίνει ίση με

$$E_e = E_2 - E_1 = 0.401 - \frac{RT}{F} \ln c_{H^+} c_{OH^-} = 1.229 V$$

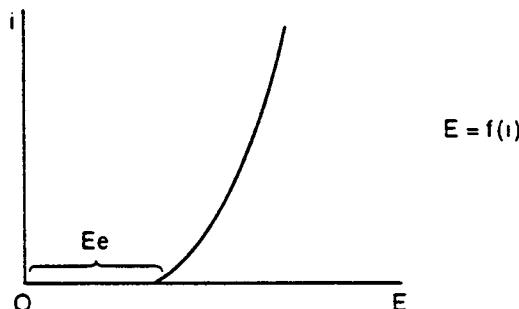
μεσεπιφάνειες μετατρέπονται και οι δύο σε μή πολώσιμες.

Πέραν της τιμής αυτής θα διέρχεται ρεύμα σύμφωνα με την σχέση 72.

Αν στο διάλυμα υπάρχουν και ιόντα  $Br^-$  τότε η μεσεπιφάνεια  $Pt/Br^-$  μετατρέπεται σε χαμηλότερο δυναμικό μή πολώσιμο από ότι η  $Pt/OH^-$  και η δίοδος του ρεύματος γίνεται για  $E_c > E_e$  όπου

$$\begin{aligned} E_e &= E_{Br/Br^-}^* - \frac{RT}{F} \ln c_{Br^-} - \frac{RT}{F} \ln c_{H^+} = \\ &= 1.07 - 0.059 \log c_{H^+} c_{Br^-} \end{aligned}$$

Αν στο διάλυμα υπάρχουν διάφορα είδη ιόντων κάθε ιόν θα αποπολώνει το τηλεκτρόδιο λευκοχρύσου σε κατάλληλο δυναμικό. Στην κάθοδο η αναγωγή θα γίνεται κατά την τάξη του αυξανομένου δυναμικού οξειδώσεως. Στην άνοδο θα γίνεται κατά την τάξη του ελαττουμένου δυναμικου οξειδώσεως.



Σχήμα 26.

### Βιβλιογραφία

- "Modern Electrochemistry", J. Bockris and A Reddy (Plenum Press, 1970).
- "Physical Chemistry", P.W. Atkins (Oxford University Press, 1990).
- "Electrochemistry" G. Milazzo (Elsevier Publishing Company, 1963).
- "Physical Chemistry" G.W. Castellan (Benjamin / Cummings Publishing Company, Inc. 1983).

### III.

### ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

## ΙΞΩΔΕΣ

### Φαινόμενα μεταφοράς

Φαινόμενα μεταφοράς είναι οι διεργασίες εκείνες κατά τις οποίες ένα φυσικό μέγεθος όπως μάζα, ενέργεια, ορμή ή ηλεκτρικό φορτίο μεταφέρεται από μια περιοχή ενός συστήματος σε άλλη. Έστω για παράδειγμα μεταλλική ράβδος, η οποία συνδέει δύο αποθήκες θερμότητας διαφορετικών θερμοκρασιών. Τότε μεταφέρεται θερμότητα μέσω της ράβδου από την αποθήκη της υψηλής θερμοκρασίας προς εκείνη της χαμηλής. Άλλα παραδείγματα είναι η μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου μέσω αγωγού δι' εφαρμογής διαφοράς δυναμικού στα άκρα του, η μεταφορά μάζας ρευστού που γίνεται κατά την ροή εντός σωλήνος λόγω βαθμίδας πιέσεως μεταξύ των άκρων του, η μεταφορά μάζας ρευστού που γίνεται, όταν υφίσταται βαθμίδα συγκεντρώσεως (διάχυση), καθώς επίσης μεταφορά ορμής κατά διεύθυνση κάθετη προς τη διεύθυνση ροής (ιξώδες).

Σε όλες τις περιπτώσεις ροής, η ποσότητα του φυσικού μεγέθους που μεταφέρεται στη μονάδα του χρόνου και ανά μονάδα επιφανείας κάθετης προς την διεύθυνση ροής, είναι ανάλογη προς την βαθμίδα μιας άλλης φυσικής ιδιότητας, όπως η θερμοκρασία, η πίεση, το ηλεκτρικό δυναμικό ή η συγκέντρωση.

Εάν επιλεγεί ο άξονας  $z$  ως διεύθυνση της ροής, ο γενικός νόμος μεταφοράς γράφεται ως εξής,

$$J_z = B \left( -\frac{\partial Y}{\partial z} \right) \quad (1)$$

όπου  $J_z$  είναι η ροή, δηλαδή το ποσό του μεγέθους που μεταφέρεται ανά  $m^2$  και ανά sec,  $B$  είναι σταθερά αναλογίας και ονομάζεται φαινομενολογικός συντελεστής και τέλος  $(-\partial Y / \partial z)$  είναι η αρνητική βαθμίδα του  $Y$  κατά την διεύθυνση της ροής. Το μέγεθος  $Y$  συμβολίζει θερμοκρασία, ηλεκτρικό δυναμικό, πίεση κ.λ.π. Εφόσον η ροή πραγματοποιείται κατά μια ωρισμένη διεύθυνση, είναι μέγεθος διανυσματικό και κατά συνέπεια η εξίσωση (1) περιγράφει την κατά τον άξονα  $z$  συνιστώσα του διανύσματος. Για τα παραδείγματα που αναφέρθηκαν προηγουμένως, γράφονται οι αντίστοιχες εξισώσεις ροής κατά τη διεύθυνση του άξονος  $z$ :

$$\text{Ροή θερμότητας } J_z = -\kappa_T \frac{\partial T}{\partial z} \text{ (νόμος του Fourier),} \quad (2)$$

$$\text{Ηλεκτρικό ρεύμα } J_z = -\kappa \frac{\partial \Phi}{\partial z} \text{ (νόμος του Ohm),} \quad (3)$$

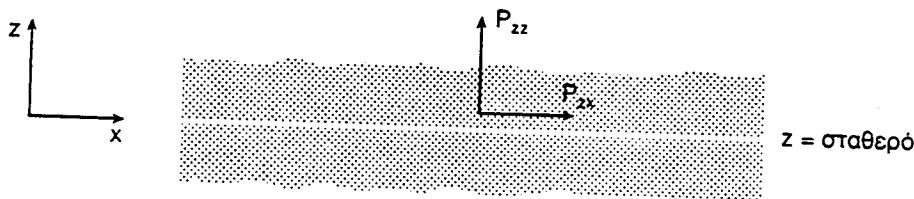
$$\text{Ροή ρευστού } J_z = -\eta \frac{\partial p}{\partial z} \text{ (νόμος του Poiseuille),} \quad (4)$$

$$\text{Διάχυση } J_z = -D \frac{\partial c}{\partial z} \text{ (νόμος του Fick),} \quad (5)$$

Στις εξισώσεις αυτές,  $\kappa_T$  είναι ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας, κ. η ειδική αγωγιμότητα, η ο συντελεστής εσωτερικής τριβής (συντελεστής ιξώδους) και  $D$  είναι ο συντελεστής διαχύσεως.

### Ορισμός συντελεστού ιξώδους

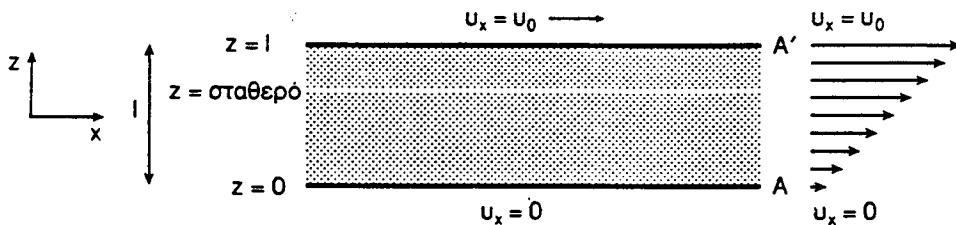
Έστω ρευστό (υγρό ή αέριο) κινούμενο κατά την διεύθυνση  $x$  και ας υποτεθεί εντός αυτού επίπεδο κάθετο στον άξονα  $z$  (Σχ. 1).



**Σχήμα 1.** Σχηματική παράσταση ρευστού και δυνάμεων που αναπτύσσονται εντός αυτού κατά την κίνησή του στον άξονα  $x$ .

Το μέρος του ρευστού κάτωθεν του επιπέδου εξασκεί μια μέση δύναμη  $P_z$  (τάση) ανά μονάδα επιφανείας επί του ρευστού που ευρίσκεται άνωθεν του επιπέδου. Αντιστοίχως, βάσει του τρίτου νόμου του Newton, θα εξασκείται τάση  $-P_z$  από το ρευστό του επάνω μέρους του επιπέδου στο ρευστό του κάτω μέρους. Η κάθετη συνιστώσα της  $P_z$  δηλαδή η  $P_{zz}$  αποτελεί την μέση πίεση  $\bar{p}$  του ρευστού. Όταν το ρευστό ευρίσκεται σε ισορροπία ή εάν κινείται με ομαλή ταχύτητα, δεν υπάρχει παράλληλη συνιστώσα της  $P_z$  δηλαδή η  $P_{zx}=0$ . (Το μέγεθος  $P_{zx}$  περιγράφεται από δύο δείκτες, ο πρώτος εξ αυτών χαρακτηρίζει τον προσανατολισμό του επιπέδου ενώ ο δεύτερος την συνιστώσα της δυνάμεως ανά μονάδα επιφανείας που ασκείται μέσω αυτού του επιπέδου).

Ας θεωρηθεί τώρα μια κατάσταση μη ισορροπίας, δηλαδή περίπτωση ροής ρευστού του οποίου διάφορα στρώματα κινούνται με διαφορετική ταχύτητα  $u_x$ , που σημαίνει ότι το μέτρον της ταχύτητας κινήσεως του ρευστού προς δεδομένη διεύθυνση  $x$  είναι συνάρτηση της αποστάσεως  $z$  ( $u_x = u_x(z)$ , Σχ. 2).



**Σχήμα 2.** Σχηματική παράσταση ρευστού μεταξύ δύο πλακών A και A' (A: ακίνητη, A': κινούμενη).

Τέτοια κατάσταση μπορεί να παραχθεί, εάν το υγρό περικλείεται μεταξύ δύο πλακών που απέχουν μεταξύ τους απόσταση  $l$ . Η κάτω πλάκα στο σημείο  $z = 0$  παραμένει ακίνητη, ενώ η άνω πλάκα στο σημείο  $z = l$  κινείται προς την κατεύθυνση του άξονος  $x$  με σταθερά ταχύτητα  $u_0$ . Κατά την κίνηση αυτή όλα τα μόρια του ρευστού που ευρίσκονται σε επαφή με την άνω πλάκα, θα κινούνται λόγω συναφείας με την ταχύτητα  $u_0$ , ενώ όλα τα μόρια που ευρίσκονται στην κάτω πλάκα, θα παραμένουν ακίνητα. Κατ' αυτόν τον τρόπο στο εσωτερικό του ρευστού, το οποίο ευρίσκεται μεταξύ των δύο πλακών, δημιουργούνται στρώματα, τα οποία κινούνται με διαφορετικές ταχύτητες  $u_x$  που κυμαίνονται μεταξύ της τιμής μηδέν και της τιμής  $u_0$ . Στην περίπτωση αυτή το υγρό εξασκεί στην κινουμένη πλάκα δύναμη ίση και αντίθετη προς αυτή που προκαλεί την κίνηση, ώστε να επιβραδύνεται αυτή με αποτέλεσμα την αποκατάσταση ισορροπίας. Στην περίπτωση αυτή  $\mu_x/\partial z \neq 0$ , οπότε η  $P_{zx}$  πρέπει να είναι συνάρτηση παραγώγων της  $u_x$  ως προς  $z$ , η οποία μηδενίζεται όταν η  $u_x$  είναι ανεξάρτητη της αποστάσεως  $z$ . Άλλα εάν η  $\mu_x/\partial z$  θεωρηθεί σχετικά μικρή, ισχύει τότε η σχέση,

$$P_{zx} = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z} \quad (6)$$

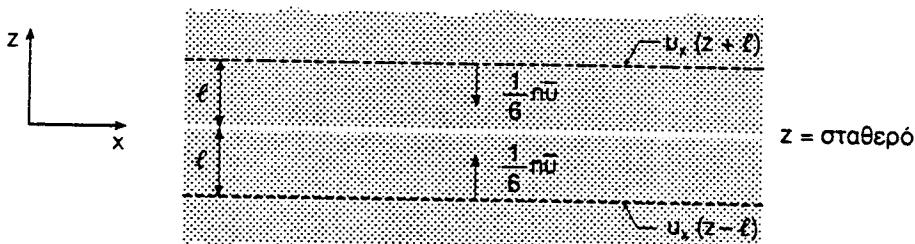
Η σταθερά αναλογίας η ονομάζεται συντελεστής ιξώδους ή ιξώδες και  $\mu_x/\partial z$  είναι η βαθμίδα ταχύτητας κατά μήκος του άξονος  $z$ . Εάν η  $u_x$  αυξάνεται με την αύξηση του  $z$ , τότε μόρια στρώματος που κινούνται με μικρή ταχύτητα τείνουν να επιβραδύνουν μόρια στρώματος μεγαλυτέρων ταχυτήτων και έτσι αναπτύσσεται επ' αυτών δύναμη κατά την διεύθυνση του άξονος  $-x$ . Αυτό σημαίνει ότι, εάν  $\mu_x/\partial z > 0$ , τότε  $P_{zx} < 0$ . Κατά συνέπεια το αρνητικό σημείο τίθεται ώστε η τιμή του  $\eta$  να είναι πάντοτε θετική. Μονάδα μετρήσεως του συντελεστού ιξώδους η είναι το poise και είναι ίσον με,

$$1 \text{ poise} = 1 \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

### Υπολογισμός συντελεστού ιξώδους αραιού αερίου

Έστω η περίπτωση αραιού αερίου. Τότε μπορεί να δοθεί ένας απλός υπολογισμός του συντελεστού ιξώδους βάσει της κινητική θεωρίας των αερίων. Θεωρείται πάλι επίπεδο εντός του αερίου κάθετο στον άξονα  $z$ . Μόρια ενός στρώματος κινουμένου με μεγαλύτερη ταχύτητα μεταβαίνουν στο κινούμενο με μικρότερη ταχύτητα και προσδίδουν σ' αυτό ορμή. Το αντίθετο συμβαίνει με τα μόρια του βραδυτέρου στρώματος. Κατά συνέπεια η ροή των ανωτέρων στρωμάτων (δηλαδή των κινουμένων με μεγαλύτερη ταχύτητα) επιβραδύνεται, ενώ των κατωτέρων στρωμάτων επιταχύνεται.

Εάν υπάρχουν η μόρια αερίου στην μονάδα του όγκου, τότε το  $1/3$  περίπου εξ αυτών έχουν ταχύτητες κατά μήκος του άξονα  $z$ . Τα μισά από αυτά, δηλαδή  $1/6$  ή μόρια ανά μονάδα όγκου, θα έχουν μέση ταχύτητα υ κατά τη διεύθυνση  $+z$ , ενώ τα άλλα μισά θα έχουν μέση ταχύτητα  $\bar{u}$  κατά την διεύθυνση  $-z$ . Επομένως κατά μέσον όρο ( $1/6\bar{u}$ ) μόρια στη μονάδα του χρόνου διαπερνούν ένα στοιχειώδες τμήμα επιφανείας του επιπέδου με διεύθυνση εκ των κάτω προς τα άνω. Ομοίως ( $1/6\bar{u}$ ) μόρια διαπερνούν στη μονάδα του χρόνου εκ των άνω ένα στοιχειώδες τμήμα της επιφανείας του επιπέδου. Τα μόρια δημοσίου που διαπερνούν το επίπεδο εκ των κάτω προς τα άνω, κατά μέσον όρον, υπέστησαν την τελευταία τους σύγκρουση σε απόσταση  $l$  (όπου  $l$ , η μέση ελεύθερα διαδρομή) κάτωθεν του επιπέδου. Εφόσον η μέση ταχύτητα  $u_x$  κατά την διεύθυνση  $x$  είναι συνάρτηση της αποστάσεως  $z$  ( $u_x = u_x(z)$ ), τα μόρια στη θέση  $(z-l)$  έχουν μέση ταχύτητα  $u_x(z-l)$ . Κατά συνέπεια κάθε μόριο μάζας  $m$  μεταφέρεται με μέση ορμή  $P_x = mu_x(z-l)$  επί του επιπέδου καθέτου στον άξονα  $z$  (Σχ. 3).



Σχήμα 3. Μεταφορά ορμής από τα μόρια κάθετα προς το επίπεδο.

Βάσει δοσων έχουν λεχθεί μπορεί κανείς να εξάγει τα εξής συμπεράσματα:

Η μέση συνιστώσα  $x$  της ορμής που μεταφέρεται στη μονάδα του χρόνου και ανά μονάδα επιφανείας κατά μήκος του επιπέδου εκ των κάτω προς τα άνω είναι ίση με,

$$\text{↑ } P_{zx} = \left( \frac{1}{6} \bar{n} \bar{u} \right) [ m u_x (z - l) ] \quad (7)$$

Εντελώς ανάλογα η μέση συνιστώσα x της ορμής που μεταφέρεται στη μονάδα του χρόνου και ανά μονάδα επιφανείας κατά μήκος του επιπέδου εκ των άνω προς τα κάτω είναι ίση με,

$$\text{↑ } P_{zx} = \left( \frac{1}{6} \bar{n} \bar{u} \right) [ m u_x (z + l) ] \quad (8)$$

Αν αφαιρεθεί η (8) από την (7), λαμβάνεται η καθαρά μοριακή συνιστώσα της ορμής στην μονάδα του χρόνου και ανά μονάδα επιφανείας με διεύθυνση εκ των κάτω προς τα άνω. Επειδή η μεταβολή της ορμής ανά μονάδα χρόνου και επιφανείας αποτελεί την τάση  $P_{zx}$ , ισχύει ότι:

$$P_{zx} = \left( \frac{1}{6} \bar{n} \bar{u} \right) [ m u_x (z - l) ] - \left( \frac{1}{6} \bar{n} \bar{u} \right) [ m u_x (z + l) ]$$

ή

$$P_{zx} = \frac{1}{6} \bar{n} \bar{u} m [ u_x (z - l) - u_x (z + l) ] \quad (9)$$

Η  $u_x(z)$  μπορεί να αναπτυχθεί σε σειρά Taylor όπου οι ανωτέρας τάξεως όροι μπορούν να παραλειφθούν εφόσον η βαθμίδα ταχύτητας  $\dot{u}_x / dz$  θεωρείται μικρή. Επομένως,

$$u_x (z + l) = u_x (z) + \frac{\partial u_x}{\partial z} l \dots$$

$$u_x (z - l) = u_x (z) - \frac{\partial u_x}{\partial z} l \dots$$

Άρα

$$P_{zx} = \frac{1}{6} \bar{n} \bar{u} m \left( -2 \frac{\partial u_x}{\partial z} l \right) \equiv -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z} l \quad (10)$$

όπου η σταθερά αναλογίας η αποτελεί τον συντελεστή Ιξώδους (ή απλώς Ιξώδες) και ισούται με,

$$\eta = \frac{1}{3} \bar{n} \bar{u} m l \quad (11)$$

Η σχέση (11) οδηγεί σε κάποια ενδιαφέροντα προλεγόμενα. Είναι γνωστόν εκ της κινητικής θεωρίας ότι η μέση ταχύτητα των μορίων παρέχεται από τη σχέση,

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{kT}{m}} \quad (12)$$

κατά συνέπεια,

$$\eta = \frac{1}{3} n m / \sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{kT}{m}} \quad (13)$$

ισχύει δμως ότι,

$$I \approx \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma_0} \quad (14)$$

Άρα,

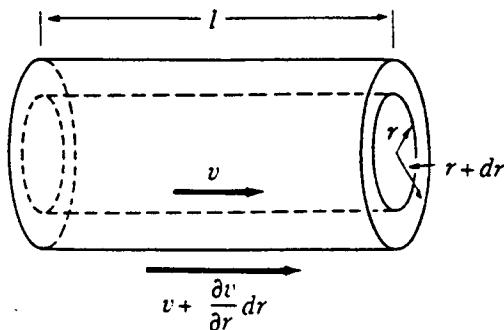
$$\eta = \frac{1}{3\sqrt{2}} \cdot \frac{m}{\sigma_0} \cdot \sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{kT}{m}} = \frac{1}{3\sqrt{2}} \cdot \frac{m}{\sigma_0} \cdot \bar{u} \quad (15)$$

όπου  $\sigma_0$  η ολική ενεργός διατομή σκεδάσεως.

Η σχέση (15) δείχνει ότι ο συντελεστής ιξώδους η των αερίων είναι ανάλογος της θερμοκρασίας  $T$  και ανεξάρτητος της πυκνότητας ή του αερίου ή ανεξάρτητος της πιέσεως του  $p = nkT$ . Πράγματι, ευρέθη πειραματικώς ότι ο συντελεστής η αυξάνει με την θερμοκρασία. Η αύξηση δμως αυτή της θερμοκρασίας είναι μεγαλύτερη από αυτή που προβλέπει η σχέση (15) διότι με την θερμοκρασία αυξάνεται η μέση ταχύτητα των μορίων, ελαττούται δμως η διάμετρος συγκρούσεως αυτών λόγω των ελκτικών δυνάμεων που εξασκούνται μεταξύ των μορίων με αποτέλεσμα την αύξηση της μέσης ελευθέρας διαδρομής  $I$ . Το εκ πρώτης δψεως παράδοξο ότι ο συντελεστής η είναι ανεξάρτητος της πυκνότητας του αερίου και κατά συνέπεια της πιέσεως αυτού, επαληθεύεται πειραματικώς εφόσον οι πιέσεις δεν είναι πολύ μικρές ή πολύ μεγάλες. Σε μεγάλες πιέσεις πρέπει να ληφθούν υπόψη οι διαμοριακές δυνάμεις. Σε πολύ μικρές πιέσεις η μέση ελευθέρα διαδρομή γίνεται της αυτής τάξεως μεγέθους με τις διαστάσεις του δοχείου, που περιέχει το αέριο με αποτέλεσμα οι συγκρούσεις να λαμβάνουν χώρα στα τοιχώματα και όχι μεταξύ των κινουμένων μορίων. Ελάττωση της πιέσεως συνεπάγεται ελάττωση του αριθμού των μορίων τα οποία μεταφέρουν την ορμή αλλά ταυτοχρόνως αυξάνεται η μέση ελευθέρα διαδρομή και συνεπώς κάθε μόριο που προέρχεται από στρώμα που ευρίσκεται σε μεγαλύτερη απόσταση μεταφέρει μεγαλύτερη ορμή.

### Εξισωση Poiseuille

Η ταχύτητα ροής ρευστού μέσω σωλήνος εξαρτάται από τις διαστάσεις του (ακτίνα και μήκος), το ιεώδες του ρευστού και την διαφορά πιέσεως μεταξύ των άκρων του σωλήνος. Η εύρεση σχέσεως μεταξύ αυτών των μεγεθών προϋποθέτει υπολογισμό του όγκου του ρευστού που διέρχεται από κάθε σημείο στη μονάδα του χρόνου. Η ροή σε στενούς κυλινδρικούς σωλήνες θεωρείται ότι είναι στρωτή. Η ταχύτητα ροής στα τοιχώματα του σωλήνος υποτίθεται ότι είναι μηδενική, αυξάνεται δε εκ των τοιχωμάτων προς το εσωτερικόν και γίνεται μεγίστη στον άξονα του σωλήνος. Έστω τώρα ότι ο σωλήνας ευρίσκεται σε τέτοια θέση, ώστε ο άξονάς του να ευρίσκεται κατά την διεύθυνση του άξονος  $x$  και ότι η μάζα χωρίζεται σε ομοαξονικά κυλινδρικά στρώματα στοιχειώδους πάχους. Το κυλινδρικό στρώμα του σχήματος 4 έχει εσωτερική ακτίνα  $r$  και εξωτερική  $r+dr$ .



Σχήμα 4. Σχηματική παράσταση ροής ρευστού εντός κυλινδρικού σωλήνος.

Εάν η ταχύτητα του κυλινδρικού αυτού στρώματος είναι  $v$  (m/s), τότε ο όγκος του ρευστού που διέρχεται από κάθε σημείο στη μονάδα του χρόνου είναι  $2\pi r v dr$ . Ο συνολικός όγκος που διέρχεται από κάθε σημείο στη μονάδα του χρόνου είναι ίσος προς,

$$\dot{V} = \int_0^{r_0} 2\pi r v dr \quad (16)$$

δημοσιεύεται ότι  $r_0$  είναι η ακτίνα του σωλήνος.

Στη μόνιμη ροή η δύναμη  $f_p$  λόγω διαφοράς πιέσεως, η οποία επιδρά σε κάθε στρώμα στα δύο άκρα του σωλήνα και η δύναμη εσωτερικής τριβής επί της παράπλευρης κυλινδρικής επιφάνειας αυτού είναι ίσες.

Η δύναμη  $f_p$  λόγω διαφοράς πιέσεως είναι:

$$f_p = (p_1 - p_2) \pi r^2 \quad (17)$$

Η δύναμη τριβής επί του κυλινδρικού στρώματος ακτίνος  $r$  και επιφανείας  $2\pi r l$  είναι,

$$f_r = -\eta (2\pi r l) \frac{\partial u}{\partial r} \quad (18)$$

Η βαθμίδα ταχύτητας  $du/dr$  είναι αρνητική διότι όσον απομακρύνεται κανείς από τον άξονα του κυλίνδρου τόσον η ταχύτητα ελαττούται.  
Άρα,

$$\begin{aligned} f_r &= f_p \\ -\eta (2\pi r l) \frac{\partial u}{\partial r} &= (p_1 - p_2) \pi r^2 \end{aligned} \quad (19)$$

$$du = - \frac{(p_1 - p_2) r dr}{2\eta l} \quad (20)$$

Κατόπιν ολοκληρώσεως προκύπτει ότι,

$$u = - \frac{(p_1 - p_2) r^2}{4\eta l} + C \quad (21)$$

όταν  $r = r_o$ , τότε  $u = 0$  και κατά συνέπεια μπορεί να υπολογισθεί η σταθερά  $C$ .

$$C = \frac{(p_1 - p_2) r_o^2}{4\eta l}$$

Άρα,

$$u = \frac{(p_1 - p_2) (r_o^2 - r^2)}{4\eta l} \quad (22)$$

Η εξίσωση (22) εκφράζει την ταχύτητα ως συνάρτηση του  $r$ , σχέση που απαιτείται για να υπολογισθεί ο όγκος ανά μονάδα χρόνου βάσει της σχέσεως (16), η οποία μετατρέπεται ως εξής,

$$\dot{V} = \frac{\pi (p_1 - p_2)}{2\eta l} \int_0^{r_o} (r_o^2 - r^2) r dr = \frac{\pi r_o^4 (p_1 - p_2)}{8\eta l} \quad (23)$$

Η σχέση (23) απότελεί την εξίσωση Poiseuille, η οποία έχει επαληθευθεί με αρκετή ακρίβεια για ροή ρευστών μέσω σωλήνων όπου  $r_0 \ll l$ . Αν είναι γνωστά το μήκος και η ακτίνα του σωλήνος καθώς και η διαφορά πιέσεως, είναι δυνατός ο υπολογισμός της τιμής του η από μετρήσεις δύκου υγρού που εκρέει στην μονάδα του χρόνου. Αντιστρόφως, εάν είναι γνωστό το η, η ακτίνα του σωλήνα μπορεί να υπολογισθεί από τον δύκο εκροής. Αυτό είναι χρήσιμο για μετρήσεις ενεργού διατομής σε τριχοειδή σωλήνα. Εφόσον η βαθμίδα πιέσεως είναι ίση προς,

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{P_1 - P_2}{l},$$

η εξίσωση (23) γράφεται με την εξής μορφή,

$$\dot{V} = - \frac{\pi r_0^4}{8\eta} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} \quad (24)$$

Στην περίπτωση των αερίων ο δύκος μεταβάλλεται σημαντικά με την πίεση. Για πολύ μικρές μεταβολές της πιέσεως η σχέση (24) γράφεται:

$$d\dot{V} = \frac{\pi r_0^4}{8\eta/l} dp \quad (25)$$

Επειδή δε  $p dV = RT dn$ , όπου  $dn$  ο αριθμός των γραμμομορίων στον δύκο  $dV$  ισχύει τότε ότι,  $dV = RT dn/p$ , οπότε η σχέση (25) μετασχηματίζεται ως εξής,

$$dn = \frac{\pi r_0^4}{8\eta/RT} pdp \quad (25)$$

και

$$n = \frac{\pi r_0^4}{8\eta/RT} \cdot \frac{p_1^2 - p_2^2}{2} = \frac{\pi r_0^4}{8\eta/RT} \frac{p_1 + p_2}{2} (p_1 - p_2)$$

Εάν τεθεί  $(p_1 + p_2)/2 = \bar{p}$ , όπου  $\bar{p}$  η μέση πίεση, τότε η προηγούμενη σχέση γράφεται,

$$\frac{nRT}{\bar{p}} = \dot{V} = \frac{\pi r_0^4}{8\eta/l} (p_1 - p_2) \quad (26)$$

**Προσδιορισμός Ιξώδους με το Ιξωδόμετρο Ostwald.  
Εξάρτηση του Ιξώδους από την Θερμοκρασία.**

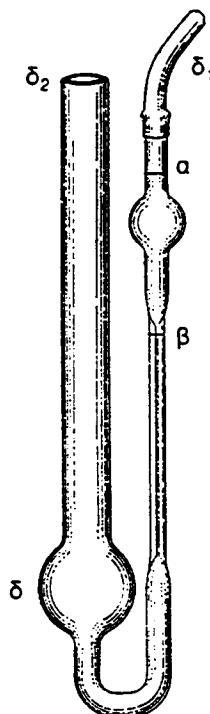
Η αρχή λειτουργίας του Ιξωδομέτρου Ostwald (Σχήμα 5) στηρίζεται στη διαφορετική πίεση  $\Delta p$ , η οποία εμφανίζεται στις δύο επιφάνειες προκαθορισμένου όγκου υγρού. Προς τούτοις μετρούνται οι χρόνοι εκροής του προκαθορισμένου όγκου, του υπό μέτρηση υγρού, μέσω τριχοειδούς σωλήνος.

Η διαφορά πιέσεως στις επιφάνειες του υγρού, η οποία μεταβάλλεται με τον χρόνον εκροής είναι ανάλογη της πυκνότητας  $\rho$  του υγρού. Εάν δύο διαφορετικά υγρά συγκριθούν στο ίδιο Ιξωδόμετρο, τότε με τη βοήθεια της εξισώσεως (26) προκύπτουν τα εξής,

$$\dot{V} = \frac{V}{t} = \frac{\pi r_0^4}{8/\eta} \Delta p$$

$$V = \frac{\pi r_0^4}{8/l} \frac{\Delta p}{\eta} t = A \frac{\rho g h}{\eta} t \quad (27)$$

όπου  $A = \pi r_0^4 / 8l$



Σχήμα 5. Ιξωδόμετρο Ostwald.

Για το υγρό αναφοράς η (27) γίνεται,

$$V = A \frac{\rho_0 g h}{\eta_0} t_0 \quad (28)$$

Κατά συνέπεια το σχετικόν ιξώδες της οργανικής υγρής ουσίας σε κάθε θερμοκρασία μετρήσεως δίνεται από τη σχέση,

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0} \quad (29)$$

Η εξάρτηση του ιξώδους των υγρών από τη θερμοκρασία δίνεται από την ακόλουθη σχέση,

$$\eta = A e^{E_{vis}/RT} \quad \text{ή} \quad \ln \eta = A + \frac{E_{vis}}{RT} \quad (30)$$

όπου  $A$  και  $E_{vis}$  είναι σταθερές. Η  $E_{vis}$  ονομάζεται ενέργεια ενεργοποιήσεως ροής.

### Βιβλιογραφία

1. "Fundamentals of Statistical and Thermal Physics", F. Reif, International Student Edition, McGraw-Hill, 1985.
2. "Physical Chemistry", G.W. Castellan, Benjamin, Publ. Co., 3rd ed., 1983.
3. "Μαθήματα Φυσικοχημείας - Κινητική Θεωρία αερίων - Στατιστική Μηχανική", A. Φαβρικάνου, Αθήνα, 1983.
4. "Laboratory Course in Physical Chemistry", H.W. Salzberg, J.I. Morrow and S.R. Cohen, Academic Press, 1966.

## ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

### Διεργασίες μεταφοράς

Σ' όλες τις διεργασίες μεταφοράς χαρακτηριστικό μέγεθος είναι η ροή (ή πυκνότητα ροής)  $J$ , η οποία ορίζεται ως το ποσόν του μεταφερόμενου μεγέθους ( $q$ ) ανά μονάδα επιφάνειας ( $A$ ) κάθετης στην διεύθυνση μεταφοράς ανά μονάδα χρόνου ( $t$ ), δηλ.

$$J = \frac{dq}{A dt} \quad (1)$$

Η ροή από άποψη μονάδων εκφράζεται σε ποσόν μεταφερομένου μεγέθους ανά  $m^2 s$ .

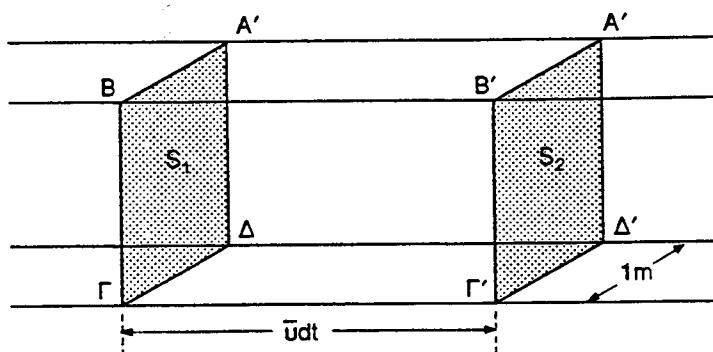
Οι διεργασίες μεταφοράς αφορούν στην μεταφορά ύλης, ενέργειας, φορτίου ή ορμής και η ροή εκφράζεται αντιστοίχως σε  $kg/m^2 s$ ,  $J/m^2 s$ ,  $Cbs/m^2 s$ ,  $kg/m^2 s$ .

Σύμφωνα με τον γενικό νόμο της μεταφοράς, η ροή εκφράζεται συναρτήσει της μεταβολής του μεταφερομένου μεγέθους συστήματος κατά την διεύθυνση μεταφοράς, δηλ.

$$J_z = B \left( -\frac{\partial Y}{\partial z} \right) \quad (2)$$

όπου  $B$  συντελεστής αναλογίας και  $(\partial Y / \partial z)$  η βαθμίδα της μεταβολής του μεγέθους  $Y$  ως προς την απόσταση  $z$  κατά την διεύθυνση ροής. Η παράγωγος  $(-\partial Y / \partial z)$  θεωρείται ως η "δρώσα δύναμη" της ροής δεδομένου ότι η ροή πραγματοποιείται κατά την διεύθυνση θετικής τιμής της παραγώγου  $(-\partial Y / \partial z)$  δηλ. κατά την κατεύθυνση μειώσεως του μεγέθους  $Y$  αυξανομένης της αποστάσεως  $z$ .

Στην περίπτωση μεταφοράς μάζης εάν η ροή πραγματοποιείται σε αγωγό που έχει σχήμα παραλληλεπιπέδου διατομής  $1 m^2$  (Σχήμα 1) και δύο οι φορείς κινούνται κατά την διεύθυνση του βέλους με μέση ταχύτητα  $u$ , τότε κάθε ένας από αυτούς διανύει σε χρόνο  $dt$ , διάστημα  $u dt$ . Έτσι δύοι οι φορείς στο στοιχειώδες παραλληλεπίπεδο  $ABΓΔΑ'B'Γ'D'$  θα έχουν περάσει από την επιφάνεια  $S_2$  σε χρόνο  $dt$ .



Σχήμα 1. Ροή σε αγωγό σχήματος παραλληλεπιπέδου.

Εάν ή είναι ο αριθμός των φορέων ανά  $1 \text{ m}^3$  τότε ο αριθμός των φορέων που διέρχονται από την επιφάνεια  $S_2 (1 \text{ m}^2)$  σε χρόνο  $dt$ , δεδομένου ότι δύκος του παραλληλεπιπέδου είναι  $\bar{n} dt$  (σε μονάδες  $\text{m}^3$ ), δίνεται από την εξίσωση

$$dn = \bar{n} \bar{u} dt \quad (3)$$

Εάν το ποσόν του μεταφερόμενου μεγέθους από κάθε φορέα είναι  $q$ , σύμφωνα με την εξίσωση (1), η ροή ανά μονάδα επιφανείας και μονάδα χρόνου δίνεται από την εξίσωση,

$$J = \bar{n} \bar{u} q \quad (4)$$

η οποία είναι σχέση γενική εφαρμοζόμενη σε οποιαδήποτε διεργασία μεταφοράς.

### Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Η αντίσταση  $R$  τηλεκτρικού αγωγού μήκους  $l$  και διατομής  $A$  ως συνάρτηση των γεωμετρικών του στοιχείων δίνεται από την εξίσωση,

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (5)$$

όπου  $\rho$  η ειδική αντίσταση του αγωγού.

Αν καλέσομε αγωγιμότητα  $L$  τον λόγο  $1/R$  και ειδική αγωγιμότητα  $\kappa$  τον λόγο  $1/\rho$  δηλ.,

$$L = \frac{1}{R} \quad \text{και} \quad \kappa = \frac{1}{\rho} \quad (6)$$

η εξίσωση (5) γράφεται,

$$L = \kappa \frac{A}{l} \quad (7)$$

όπου  $\kappa$  και  $l$  εξαρτώνται μόνον από την φύση του αγωγού. Μονάδα μετρήσεως της αγωγιμότητας είναι  $\text{Ohm}^{-1}$  ή  $\text{mho}$  και της ειδικής αγωγιμότητας  $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ , ή  $\text{S.cm}^{-1}$  ( $S$  : Siemens)

Η ένταση του ρεύματος που διαρρέει αγωγό αντιστάσεως  $R$  στα άκρα του οποίου αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού  $\Delta\Phi$  δίνεται από την εξίσωση (Νόμος του Ohm),

$$i = \frac{\Delta\Phi}{R} \quad (8)$$

η δε ένταση του ηλεκτρικού πεδίου που αναπτύσσεται δίνεται από την σχέση,

$$E = - \left( \frac{\partial\Phi}{\partial x} \right) = \frac{\Delta\Phi}{l} \quad (9)$$

Από τις σχέσεις ορισμού της εντάσεως ρεύματος ( $i = dq/dt$ ) και ροής σε αγωγό σταθερής διατομής ( $J = dq/Adt = i/A$ ) έχουμε,

$$J = \frac{E}{\rho} \quad (10a)$$

και δεδομένου ότι  $\rho = 1/\kappa$

$$J = \kappa E \quad (10\beta)$$

όπου οι εξισώσεις (10a) και (10β) αποτελούν εκφράσεις του νόμου του Ohm.

Στα μέταλλα η αγωγιμότητα οφείλεται στην κίνηση των ηλεκτρονίων, όπου κάθε ένα μεταφέρει το στοιχειώδες αρνητικό φορτίο  $e$  και μόνον δεδομένου ότι η μάζα των ηλεκτρονίων μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα.

Σύμφωνα με την εξίσωση (4), εάν υ η ταχύτητα του ηλεκτρονίου έχουμε,

$$J = \dot{n} u e \quad (11)$$

από την οποία βάσει της εξισώσεως (10β), προκύπτει ότι,

$$\kappa = \frac{\dot{n} u e}{E} \quad (12)$$

Η ειδική αγωγιμότητα για δεδομένο μέταλλο είναι σταθερή και είναι προφανές ότι εφόσον  $n$  και  $e$  είναι δεδομένα, μεταβάλλοντας την ένταση του πεδίου  $E$  μεταβάλλεται η ταχύτητα κινήσεως των  $e$  στο μέταλλο. Δηλ. η ταχύτητα κινήσεως των ηλεκτρονίων είναι ανάλογη της εντάσεως του ηλεκτρικού πεδίου, ήτοι

$$u = uE \quad (13)$$

όπου η σταθερά αναλογίας υπονομάζεται ευκινησία του ηλεκτρονίου και γενικά του οποιουδήποτε φορέως φορτίου.

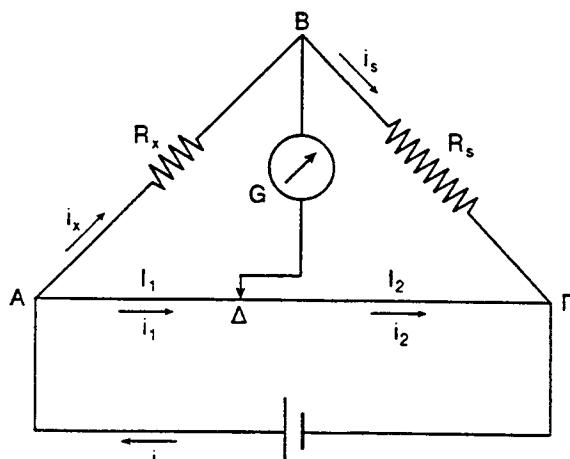
Στα διαλύματα ηλεκτρολυτών η αγωγιμότητα οφείλεται στην κίνηση των θετικών και αρνητικών ιόντων του διαλύματος. Κατά την κίνηση των ιόντων παρατητείται όχι μόνον μεταφορά φορτίου αλλά και μάζης. Δεδομένου ότι το φορτίο που μεταφέρουν τα θετικά και αρνητικά ιόντα δεν είναι ισοδύναμο, εντός του διαλύματος αναπτύσσεται βαθμίδα συγκεντρώσεως ( $\partial c / \partial x$ ) στην κατεύθυνση εφαρμογής του ηλεκτρικού πεδίου. Τα ιόντα φθάνοντας στην περιοχή των ηλεκτροδίων αποβάλλουν το φορτίο τους μέσω της μεσεπιφάνειας διαλύματος-ηλεκτροδίου. Πραγματοποιείται δηλ. χημική αντίδραση (ηλεκτρόλυση) στα δύο ηλεκτρόδια.

Τα φαινόμενα που παρατηρούνται κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου διακρίνονται επομένως σ' αυτά που πραγματοποιούνται σ' όλη την έκταση του διαλύματος και μελετώνται στο κεφάλαιο αυτό και σ' αυτά που πραγματοποιούνται στην μεσεπιφάνεια διαλύματος-ηλεκτροδίου και αναπτύσσονται στο κεφάλαιο "Ηλεκτρικά φαινόμενα στην μεσεπιφάνεια".

### Μέτρηση της αγωγιμότητας διαλυμάτων ηλεκτρολυτών

Για τη μέτρηση της αγωγιμότητας, το μέγεθος που στην πραγματικότητα πρέπει να προσδιορισθεί είναι, σύμφωνα με την εξίσωση (7) η αντίσταση  $R$ , εφόσον ο λόγος  $(I/A)$  είναι γνωστός.

Η μέθοδος της μετρήσεως άγνωστης αντιστάσεως στηρίζεται στο τροποποιημένο κύκλωμα της γέφυρας Wheatstone, απλοποιημένη μορφή του οποίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.



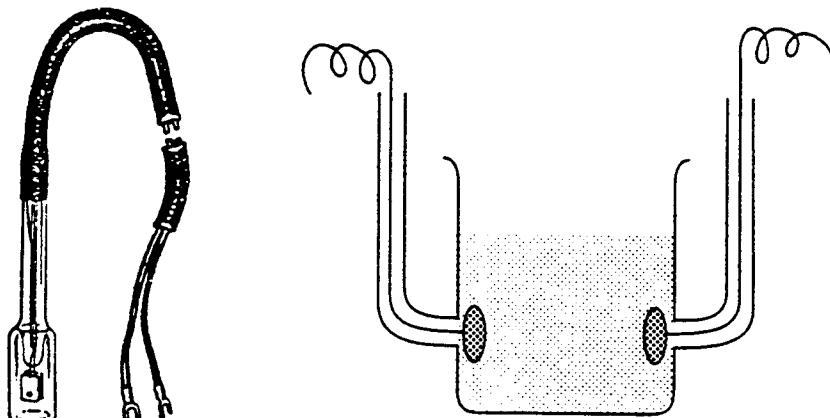
Σχήμα 2. Σχηματική παράσταση κυκλώματος (γέφυρα Wheatstone) για τη μέτρηση της τιμής άγνωστης αντιστάσεως  $R_x$ .

Στο κύκλωμα αυτό  $R_x$  είναι η άγνωστη αντίσταση,  $R_S$  μία σταθερή αντίσταση,  $I_1$  και  $I_2$  τρίματα μιας ρυθμιστικής αντιστάσεως. Σε κάποια θέση του δρομέα Δ πάνω στη ρυθμιστική αντίσταση ΑΓ δεν υπάρχει διαφορά δυναμικού στα άκρα Β και Δ, δηλαδή δεν διέρχεται ρεύμα δια του γαλβανομέτρου  $G$  και ισχύει, μετά από εφαρμογή των δύο νόμων του Kirchhoff,

$$R_x = R_S \cdot (I_2 / I_1) \quad (14)$$

Με τη μέθοδο αυτή προσδιορίζεται και η αντίσταση ηλεκτρολυτικού αγωγού υπό ορισμένες δόμως τροποποιήσεις, που είναι απαραίτητες λόγω της διαφορετικής φύσεως των ηλεκτρολυτικών από τους ηλεκτρονικούς αγωγούς.

Ο ηλεκτρολυτικός "αγωγός" που παίρνει τη θέση της άγνωστης μεταλλικής αντιστάσεως τοποθετείται σε "δοχεία αγωγιμότητας", που αποτελούνται από γυαλί πολύ μικρής διαλυτότητας στο νερό: Εντός του δοχείου αγωγιμότητας έχουν τοποθετηθεί αντιδιαμετρικά δύο ηλεκτρόδια από λεπτά πλακίδια Pt επικαλυμμένα με ηλεκτροεναπόθεση με λεπτά διαμελισμένο μέλανα Pt (Σχήμα 3). Η αγωγιμότητα, η οποία μετρείται, αναφέρεται στον όγκο του διαλύματος που περιέχεται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Για την μέτρηση της αγωγιμότητας ασθενούς ηλεκτρολύτη χρησιμοποιούνται δοχεία, τα οποία έχουν ηλεκτρόδια μεγάλης επιφάνειας και απέχουν μικρή μεταξύ τους απόσταση, δηλ. έχουν μικρή σταθερά δοχείου, C, της τάξεως των  $0.50 - 0.02 \text{ cm}^{-1}$ . Για τη μέτρηση της αγωγιμότητας διαλυμάτων ισχυρών ηλεκτρολυτών χρησιμοποιούνται δοχεία, τα οποία έχουν ηλεκτρόδια με μικρή επιφάνεια και απέχουν αρκετά μεταξύ τους.



Σχήμα 3. Διάφοροι τύποι δοχείων (στοιχείων) αγωγιμότητας.

Σύμφωνα με την εξίσωση (7) η αγωγιμότητα  $L$  διαλύματος εξαρτάται από το εμβαδόν  $A$  των ηλεκτροδίων και τη μεταξύ τους απόσταση,  $I$ . Για ένα δεδομένο δοχείο αγωγιμότητας τα μεγέθη  $A$  και  $I$  είναι σταθερά, ο δε λόγος  $I/A$  ονομάζεται "σταθερά του δοχείου (ή στοιχείου) αγωγιμότητας"  $C$ ,

$$C = I/A \quad (15)$$

Η σταθερά  $C$  δύσκολα μπορεί να μετρηθεί άμεσα με ακρίβεια. Προσδιορίζεται συνήθως έμμεσα με μέτρηση της αγωγιμότητας πρότυπων διαλυμάτων γνωστής ειδικής αγωγιμότητας κ. Ως πρότυπο διάλυμα χρησιμοποιείται διάλυμα χλωριούχου καλίου. Μερικές τιμές της ειδικής αγωγιμότητας διαλύματος  $KCl$  συγκεντρώσεως  $0.01\text{ N}$  συναρτήσει της θερμοκρασίας δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί (πίνακας 1).

**Πίνακας 1.** Τιμές ειδικής αγωγιμότητας κ διαλύματος  $KCl$   $0.01\text{ N}$  συναρτήσει της θερμοκρασίας.

$\theta\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$\kappa\text{ (}\mu\text{S.cm}^{-1}\text{)}$	$\theta\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$\kappa\text{ (}\mu\text{S.cm}^{-1}\text{)}$
20.0	1278	26.0	1440
21.0	1305	27.0	1476
22.0	1332	28.0	1494
23.0	1359	29.0	1522
24.0	1386	30.0	1549
25.0	1413		

Μία επίσης βασική τροποποίηση στις μετρήσεις σε ηλεκτρολυτικούς αγωγούς είναι η χρησιμοποίηση εναλλασσόμενου ρεύματος, δεδομένου ότι το συνεχές προκαλεί ηλεκτρόλυση του διαλύματος, με αποτέλεσμα την πόλωση των ηλεκτροδίων και την μεταβολή της συνθέσεως του ηλεκτρολύτη στην πολύ κοντινή περιοχή των ηλεκτροδίων. Μεταξύ των ηλεκτροδίων και του διαλύματος δηλιμουργείται διαφορά δυναμικού (αντίρροπη ΗΕΔ) και η αντίσταση που μετρείται είναι μεγαλύτερη της πραγματικής. Η συχνότητα του εναλλασσομένου ρεύματος κυμαίνεται μεταξύ  $1000\text{-}3000\text{ c/sec (Hz)}$ , ώστε η μικρής εκτάσεως ηλεκτρόλυση που πραγματοποιείται κατά το πρώτο ήμισυ του κύκλου, να είναι απόλυτα αντιστρεπτή κατά το δεύτερο ήμισυ του κύκλου.

Σημαντικός είναι επίσης ο έλεγχος της θερμοκρασίας λόγω της αυξήσεως της θερμοκρασίας από την δίοδο του ρεύματος.

Τέλος το χρησιμοποιούμενο  $H_2O$  για την παρασκευή των διαλυμάτων πρέπει να είναι απόλυτα καθαρό δεδομένου ότι η παρουσία προσμίξεων αυξάνει συνήθως την τιμή της αγωγιμότητας, αλλά μπορεί επίσης να επηρεάσει τον ιονισμό του διαλύτη.

Η ειδική αγωγιμότητα κ του καθαρότερου νερού που έχει επιτευχθεί είναι  $5 \cdot 10^{-8} \text{ mho.cm}^{-1}$  στους  $25^\circ C$ . Οι τιμές της αγωγιμότητας πρέπει να διορθώνονται ανάλογα με τη φύση του ήλεκτρολύτη και οπωσδήποτε, εφ' δοσον πρόκειται για αραιά διαλύματα.

Σε αραιά διαλύματα η διόρθωση της αγωγιμότητας,  $L$ , γίνεται σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$L_{\text{ήλεκτρολύτη}} = L_{\text{διαλύματος}} - L_{\text{διαλύτη}} \quad (16)$$

### Μοριακή και ισοδύναμη αγωγιμότητα

Όπως αναφέρθηκε προηγούμενα το φορτίο που διέρχεται από οποιοδήποτε ηλεκτρικό αγωγό είναι ανάλογο του αριθμού των φορέων του. Συνεπώς στα διαλύματα ηλεκτρολυτών η αγωγιμότητα εξαρτάται από την συγκέντρωση του διαλύματος. Είναι φανερό ότι έχει μεγάλη πρακτική σημασία να υπάρχει σχέση που να συνδέει την αγωγιμότητα με την συγκέντρωση, ώστε να εξασφαλίζεται η συγκρισιμότητα των αγωγιμοτήτων των διαφόρων ηλεκτρολυτών και των διαφόρων συγκεντρώσεων του ίδιου ηλεκτρολύτη.

Έτσι εισάγεται η έννοια της μοριακής αγωγιμότητας  $\Lambda$ , η οποία ορίζεται ως η ειδική αγωγιμότητα της μονάδας του όγκου διαλύματος ( $1 \text{ m}^3$ ) που περιέχει 1 mole ηλεκτρολύτη, ήτοι,

$$\Lambda = \frac{K}{c} \quad (17)$$

όπου  $c$  ο αριθμός των moles στην μονάδα του όγκου, οπότε η  $\Lambda$  έχει μονάδες  $\Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

Εάν η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη  $c$  εκφράζεται σε  $\text{mol dm}^{-3}$  και η ειδική αγωγιμότητα στο σύστημα C.G.S. σε  $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , η μοριακή αγωγιμότητα παρέχεται από την σχέση,

$$\Lambda = \frac{1000 K}{c} \quad (18)$$

όπου η  $\Lambda$  έχει μονάδες  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

Εάν η συγκέντρωση εκφράζεται σε γραμμοϊσοδύναμα ανά  $\text{dm}^3$ , τότε η σχέση (18) παρέχει την "ισοδύναμη αγωγιμότητα" σε μονάδες  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ g.eq}^{-1}$ .

Κατά συνέπεια για να είναι συγκρίσιμες οι μοριακές αγωγιμότητες διαλυμάτων ουσιών θα πρέπει να προέρχονται από ποσά ουσιών που δίνουν κατά την διάσταση τους στα υδατικά τους διαλύματα, τον ίδιο αριθμό

φορτίων. Π.χ. για την σύγκριση των μοριακών αγωγιμοτήτων υδατικών διαλυμάτων  $\text{NaCl}$  και  $\text{ZnSO}_4$  χρησιμοποιείται 1 mol  $\text{NaCl}$  και  $1/2$  mol  $\text{ZnSO}_4$ . Σε 1  $\text{dm}^3$  διαλύματος από κάθε ένα των τηλεκτρολυτών αυτών περιέχεται ίδιος αριθμός φορτίων και έτσι έχει έννοια η σύγκριση των μοριακών αγωγιμοτήτων των διαφόρων τηλεκτρολυτών. Υπό την έννοια αυτή θα πρέπει να χρησιμοποιείται η ισοδύναμη αγωγιμότητα.

**Πίνακας 2.** Μοριακές αγωγιμότητες Λ διαλυμάτων ηλεκτρολυτών σε διάφορες συγκεντρώσεις στους  $25^\circ\text{C}$ .

	$\Lambda (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1})$		
M	0.001	0.01	0.1
HCl	421.4	412.0	391.0
KCl	147.0	141.3	129.0
$1/2 \text{ ZnSO}_4$	114.5	84.9	52.6
LiOH	133.4	225.6	204.5
$\text{CH}_3\text{COOH}$	48.6	16.2	5.2

### Αγωγιμότητα διαλυμάτων ηλεκτρολυτών

Η αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών αποτελεί εκδήλωση του φαινομένου μεταφοράς που οφείλεται στην κίνηση των ιόντων διά μέσου του διαλύματος και προκαλείται λόγω υπάρξεως βαθμίδας δυναμικού ή/και συγκεντρώσεως.

Το ηλεκτροχημικό δυναμικό  $\tilde{\mu}_i$  κάθε είδους ιόντος στο διάλυμα δίνεται από την εξίσωση

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \psi \quad (19)$$

όπου  $\mu_i$  το χημικό δυναμικό ιόντος σθένους  $z_i$  στο διάλυμα και  $\psi$  το δυναμικό που αναπτύσσεται από το ιόν.

Αναλύοντας το ηλεκτροχημικό δυναμικό  $\tilde{\mu}_i$  του ιόντος, θεωρώντας ότι το διάλυμα είναι αραιό ιδανικό, η εξίσωση (19) γράφεται,

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \psi \quad (20)$$

όπου  $a$  η ενεργότητα του ιόντος, η οποία στην περίπτωση αυτή ισούται προσεγγιστικά προς την συγκέντρωση  $c_i$ .

Αυθόρμητη μετακίνηση του ιόντος στο διάλυμα πραγματοποιείται από περιοχή υψηλού προς περιοχή χαμηλού ηλεκτροχημικού δυναμικού του ιόντος με ταχύτητα ανάλογη της βαθμίδας του ηλεκτροχημικού δυναμικού ( $\partial\tilde{\mu}/\partial x$ ) ως προς την κατεύθυνση κινήσεως  $x$ , δηλ.,

$$u_i = -k_i \left( \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial x} \right) \quad (21)$$

όπου  $k_i$  σταθερά ταχύτητας.

Βάσει της εξισώσεως (20), η (21) γράφεται,

$$u_i = -k_i \left[ RT \left( \frac{\partial \ln c_i}{\partial x} \right) + z_i F \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \right] \quad (22)$$

Σύμφωνα με τις εξισώσεις (1) και (3) στην περίπτωση μεταφοράς ιόντος η ροή δίνεται από την εξίσωση,

$$j_i = \frac{dn_i}{dt} = c_i u_i \quad (23)$$

όπου  $j_i$  ο αριθμός των γραμμοίδων,  $c_i$  η συγκέντρωση και  $u_i$  η ταχύτητα κινήσεως του ιόντος στο διάλυμα και επομένως η ροή εκφράζεται σε  $\text{mol/m}^2\text{s}$ .

Βάσει των εξισώσεων (22) και (23) η ροή παρέχεται από την σχέση,

$$j_i = -k_i c_i \left[ RT \left( \frac{\partial \ln c_i}{\partial x} \right) + z_i F \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \right] \quad (24)$$

η οποία εκφράζει την συνεισφορά της βαθμίδας συγκεντρώσεως και της βαθμίδας δυναμικού στη ροή.

Εάν η ροή πραγματοποιείται υπό την επίδραση της βαθμίδας συγκεντρώσεως μόνον και δεν υπάρχει στο διάλυμα βαθμίδα δυναμικού,  $(\partial\psi/\partial x) = 0$ , έχουμε

$$j_i = -k_i c_i RT \left( \frac{\partial \ln c_i}{\partial x} \right) = -k_i RT \left( \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad (25)$$

ή

$$j_i = -D_i \left( \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad (26)$$

Η εξίσωση (26) αποτελεί έκφραση του πρώτου νόμου διαχύσεως του Fick όπου  $D_i$  ο συντελεστής διαχύσεως που ορίζεται από την

$$D_i = k_i RT \quad (27)$$

και έχει μονάδες  $\text{m}^2 / \text{s}$ .

Εάν η βαθμίδα συγκεντρώσεως είναι μηδέν, η ροή καθορίζεται από την βαθμίδα δυναμικού και εκφράζεται από την,

$$j_i = k_i c_i z_i F \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \quad (28)$$

ή

$$j_i = \frac{D_i}{RT} c_i z_i F \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \quad (29)$$

Δεδομένου ότι ένα γραμμοϊόν χημικού είδους i σθένους  $z_i$  μεταφέρει φορτίο  $|z_i F|$  (όπου  $F$  η σταθερά Faraday), η πυκνότητα ροής φορτίου  $J$  είναι,

$$J = z_i F j_i = \frac{D_i}{RT} c_i z_i^2 F^2 \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \quad (30)$$

Από την σχέση (30), λαμβάνοντας υπόψη ότι,

$$\kappa = J/E = \frac{i/A}{\Delta \phi / I}$$

έχομε

$$\kappa_i = \frac{J}{(\partial \psi / \partial x)} = \frac{c_i D_i z_i^2 F^2}{RT} \quad (31)$$

ή

$$\lambda_i = \frac{\kappa_i}{c_i} = \frac{D_i i^2 F^2}{RT} \quad (32)$$

όπου ο όρος  $\lambda_i$  ορίζεται ως η ιοντική αγωγιμότητα του ιόντος.

### Κίνηση ιόντων επί την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου

Κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου σε ιοντικό διάλυμα, τα ιόντα υπό την επίδραση του πεδίου τούτου επιταχύνεται, ενώ ταυτόχρονα κατά την κίνησή τους μέσα στο διάλυμα επιμβραδύνονται από δυνάμεις τριβής, εξαρτώμενες κυρίως από το ιξώδες του διαλύτη.

Αν θεωρήσουμε το ιόν ως σφαίρα ακτίνας  $r$ , η δύναμη τριβής,  $F$ , που δρα πάνω σ' αυτό, δίνεται από το νόμο του Stokes:

$$F = 6\pi\eta r \quad (33)$$

όπου  $\eta$  ο συντελεστής ιξώδους του διαλύτη και  $\bar{n}$  η μέση ταχύτητα του ιόντος.

Το ηλεκτρικό πεδίο  $E$  εξασκεί στο ιόν μία δύναμη  $f$  ίση με,

$$f = z e E \quad (34)$$

όπου  $z$  το σθένος του ιόντος,  $e$  το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο (δηλ. ο όρος για αποτελεί το φορτίο του ιόντος) και  $E$  η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου.

Όταν οι δύο αυτές δυνάμεις εξισωθούν ( $F = f$ ) το ιόν αποκτά σταθερή ταχύτητα  $\bar{u}$  με την οποία κινείται μέσα στο διάλυμα. Συνεπώς θα ισχύει,

$$z e E = 6\pi r \bar{u} \quad (35)$$

οπότε η ταχύτητα του κατιόντος και ανιόντος παρέχονται αντίστοιχα από τις εξισώσεις,

$$\bar{u}_+ = (z_+ e E) / (6\pi r_+ n) \quad (36\alpha)$$

$$\bar{u}_- = (z_- e E) / (6\pi r_- n) \quad (36\beta)$$

Επομένως οι ταχύτητες των κατιόντων και ανιόντων  $u_+$ ,  $u_-$  είναι ανάλογες της έντασης  $E$  του ηλεκτρικού πεδίου,

$$\bar{u}_+ = u_+ E \quad (37\alpha)$$

και

$$\bar{u}_- = u_- E \quad (37\beta)$$

όπου οι συντελεστές αναλογίας  $u_+$ ,  $u_-$  σύμφωνα με την εξίσωση (13) είναι η απόλυτη ιοντική αγωγιμότητα ή ευκινησία,  $u_+$ , του κατιόντος, ή ευκινησία,  $u_-$ , του ανιόντος, αντίστοιχα:

$$u_+ = (z_+ e) / (6\pi r_+ n) \quad (38\alpha)$$

και

$$u_- = (z_- e) / (6\pi r_- n) \quad (38\beta)$$

Η ευκινησία,  $u$ , ιόντος είναι χαρακτηριστική ιδιότητα του είδους των και η αριθμητική τιμής της εξαρτάται από τις εξωτερικές συνθήκες, όπως θερμοκρασία, πίεση, είδος διαλύτη και συγκέντρωση ηλεκτρολύτη.

Ο Kohlrausch απέδειξε πειραματικά ότι "στην αγωγιμότητα ενός διαλύματος κάθε ιόν συμβάλλει χωριστά" (Νόμος ανεξάρτητης οδεύσεως των ιόντων). Έστω λοιπόν, ότι  $n_+$ ,  $n_-$  είναι ο αριθμός, ανά  $m^3$ , των θετικών και αρνητικών ιόντων ανίστοιχα,  $u_+$ ,  $u_-$  οι ταχύτητες αυτών και  $z_+ e$ ,  $z_- e$  τα φορτία τους (όπου  $z$  το σθένος,  $e$  το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο).

Σύμφωνα με την εξίσωση μεταφοράς (4) έχομε,

$$J = \dot{n}_+ \bar{u}_+ z_+ e + \dot{n}_- \bar{u}_- z_- \quad (39)$$

Στην περίπτωση τηλεκτρολύτη του τύπου  $A_{V+} B_{V-}$  που δισταται σύμφωνα με την εξίσωση,

$$A_{V+} B_{V-} = v_+ A^{Z+} + v_- B^{Z-} \quad (40)$$

ο αριθμός των μορίων που υπάρχουν σε  $1 \text{ m}^3$  διαλύματος περιέχοντος  $c \text{ moles/m}^3$  είναι

$$\dot{n} = N \dot{c} \quad (41)$$

δημο N η σταθερά Avogadro, ( $N = 6.022 \times 10^{23}$ ) ενώ ο αριθμός των θετικών και αρνητικών ιόντων που υπάρχουν σε  $1 \text{ m}^3$  είναι αντίστοιχα,

$$\dot{n}_+ = v_+ N \dot{c} \quad (42)$$

και

$$\dot{n}_- = v_- N \dot{c} \quad (43)$$

Επομένως η (39) γράφεται,

$$J = N \dot{c} e (v_+ \bar{u}_+ z_+ + v_- \bar{u}_- z_-) \quad (44)$$

Τα ιόντα που προέρχονται κατά την πλήρη διάσταση 1 mole τηλεκτρολύτη έχουν φορτίο 1 F, δημο F είναι η σταθερά Faraday, η οποία ορίζεται ως η τηλεκτρική ποσότητα που αντιστοιχεί σε 1 mol "μοναδιαίων φορτίων", δηλ.

$$F = Ne = (6.022 \times 10^{23}) (1.6021 \times 10^{-19}) = 96487 \text{ C mol}^{-1} \quad (45)$$

Επομένως

$$J = F \dot{c} (v_+ \bar{u}_+ z_+ + v_- \bar{u}_- z_-) \quad (46)$$

Βάσει της εξισώσεως (13), η (46) γράφεται,

$$J = F \dot{c} (v_+ z_+ u_+ + v_- z_- u_-) E \quad (47)$$

Εισάγοντας την ειδική αγωγιμότητα στην προηγούμενη σχέση από την εξίσωση (10β) έχουμε,

$$\kappa = F \dot{c} (v_+ z_+ u_+ + v_- z_- u_-) \quad (48)$$

σύμφωνα δε με τον ορισμό της μοριακής αγωγιμότητας (εξίσωση (17)) έχουμε

$$\Lambda = v_+ F z_+ u_+ + v_- F z_- u_- \quad (49)$$

Εάν ορίσομε τις ιοντικές αγωγμότητες κατιόντων και ανιόντων αντίστοιχα δια των εξισώσεων,

$$\lambda_+ = Fz_+ u_+ \quad \text{και} \quad \lambda_- = Fz_- u_- \quad (50)$$

η εξίσωση (49) γράφεται,

$$\Lambda = v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_- \quad (51)$$

Η εξίσωση (51) υποδηλώνει ότι η μοριακή αγωγμότητα αποτελεί το άθροισμα της ανεξάρτητης συνεισφοράς κάθε είδους ιόντων στο διάλυμα και εκφράζει τον νόμο της ανεξάρτητης οδεύσεως των ιόντων και μπορεί να θεωρηθεί απόλυτα σωστό μόνον σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα απείρου αραιώσεως ( $c=0$ ), δεδομένου ότι τα φορτισμένα ιόντα σε μετρίως αραιά και φυσικά σε πικνότερα διαλύματα αλληλεπιδρούν αμοιβαίως.

Η μοριακή αγωγμότητα σε άπειρη αραιώση συμβολίζεται με  $\Lambda^0$ . Οι ιοντικές αγωγμότητες  $\lambda_+^0, \lambda_-^0$  και οι ευκινησίες  $u_+^0, u_-^0$  φθάνουν στις οριακές τους τιμές (μέγιστες) σε άπειρη αραιώση, οπότε οι εξισώσεις (50) και (51) γράφονται,

$$\lambda_+^0 = Fz_+ u_+^0, \quad \lambda_-^0 = Fz_- u_-^0 \quad (52)$$

και

$$\Lambda^0 = v_+ \lambda_+^0 + v_- \lambda_-^0 \quad (53)$$

Η εξίσωση αυτή ισχύει και εφαρμόζεται σε διαλύματα ισχυρών αλλά και ασθενών ηλεκτρολυτών. Τιμές ιοντικών αγωγμοτήτων σε άπειρη αραιώση παρουσιάζει ο Πίνακας 3.

Στην περίπτωση ασθενούς ηλεκτρολύτη με βαθμό διαστάσεως  $a$ , οι εξισώσεις (46), (48) λαμβάνονται υπόψη ότι,

$$\dot{n}_+ = v_+ N(a \dot{c}) \quad \text{και} \quad \dot{n}_- = v_- N(a c) \quad (54)$$

γράφονται,

$$J = Fa\dot{c} (v_+ z_+ \bar{u}_+ + v_- z_- \bar{u}_-) \quad (55)$$

και

$$\kappa = F a \dot{c} (v_+ z_+ u_+ + v_- z_- u_-) \quad (56)$$

Σε άπειρη αραιώση των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων,  $a = 1$ , οπότε οι εξισώσεις (55), (56) δίνουν αντίστοιχα τις (46), (48).

Σε διάλυμα πολλών ηλεκτρολυτών η εξίσωση (48) μπορεί να γενικευθεί και γράφεται,

$$\kappa = \sum_i v_i \dot{c}_i \lambda_i \quad (57)$$

όπου η άθροιση αφορά όλα τα είδη των θετικών και αρνητικών ιόντων.

Πίνακας 3. Ιοντικές αγωγιμότητες σε άπειρη αραιότητα σε θερμοκρασία 25°C.

Κατιόν	$\lambda_+^o$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )	Ανιόν	$\lambda_-^o$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )
H <sup>+</sup>	349.81	OH <sup>-</sup>	198.00
Li <sup>+</sup>	38.68	Cl <sup>-</sup>	76.35
Na <sup>+</sup>	50.11	Br <sup>-</sup>	78.20
K <sup>+</sup>	73.52	J <sup>-</sup>	76.90
Rb <sup>+</sup>	77.80	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71.44
Cs <sup>+</sup>	77.3	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	64.60
Ag <sup>+</sup>	61.92	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	55.80
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73.40	JO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	40.50
1/2 Mg <sup>2+</sup>	53.06	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	67.30
1/2 Ca <sup>2+</sup>	59.50	IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	54.50
1/2 Sr <sup>2+</sup>	59.46	HCOO <sup>-</sup>	54.60
1/2 Ba <sup>2+</sup>	63.64	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40.90
1/2 Cu <sup>2+</sup>	54.00	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	35.80
1/2 Fe <sup>3+</sup>	68.00	1/2 C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	24.00
1/3 Fe <sup>3+</sup>	68.00	1/2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80.00
1/3 Ce <sup>3+</sup>	69.8	1/3 Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	99.10

Από την εξίσωση (32) λύνοντας ως προς  $D_i$  έχομε,

$$D_i = \frac{\kappa_i RT}{z^2 F^2 c_i} \quad (58)$$

και

$$D_i = \frac{\lambda_i RT}{z^2 F^2} \quad (59)$$

Εισάγοντας δε την σχέση (50) στην (59) έχομε,

$$D_i = \frac{u_i RT}{zF} \quad (60)$$

Η σχέση (60) αποτελεί την εξίσωση Einstein.

Λαμβάνοντας υπόψη τις εξισώσεις (38), η (60) γράφεται,

$$D_i = \frac{RT}{6\pi r_i \eta} \left( \frac{e}{F} \right) \quad (61)$$

και

$$D_i = \frac{RT}{6\pi r_i \eta N} \quad (62)$$

Η σχέση (62) αποτελεί την εξίσωση Stokes-Einstein.

Συγκρίνοντας τις εξισώσεις Einstein και Stokes-Einstein λαμβάνομε,

$$u_i = \frac{z_i F}{6\pi r_i \eta N} \quad (63)$$

και

$$\lambda_i = \frac{z^2 Fe}{6\pi r_i \eta} \quad (64)$$

Σε άπειρη αραίωση έχομε,

$$\lambda_i^o \eta_o = \frac{z^2 Fe}{6\pi r_i} \quad (65)$$

Η εξίσωση αυτή εκφράζει τον κανόνα του Walden και αποτελεί την θεωρητική του έκφραση. Ο κανόνας αυτός είχε διατυπωθεί ενωρίτερον επί εμπειρικής βάσεως κατά τον οποίο απλά διαπιστωνόταν ότι το γινόμενο  $\lambda_i^o \eta_o$  είναι σταθερό στα διαλύματα του ίδιου ηλεκτρολύτη σε διαφορετικούς διαλύτες (όπου η<sub>o</sub> το ιξώδες του καθαρού διαλύτη).

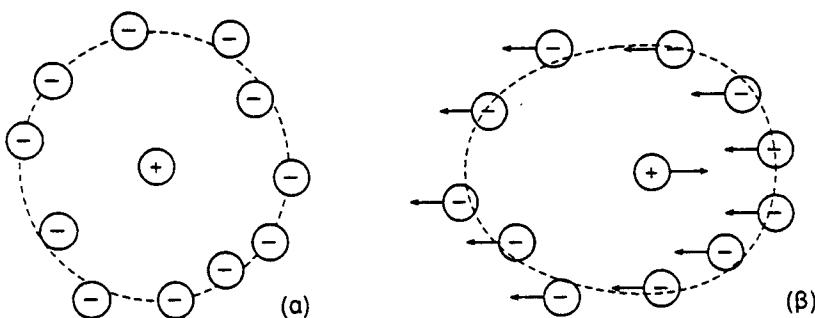
Αποκλίσεις από τον κανόνα του Walden παρουσιάζουν κυρίως διαλύματα που περιέχουν μικρά ιόντα, λόγω της εφυδατώσεως τους αφού είναι εντονότερη σ' αυτά και προκαλεί αύξηση της δραστικής ακτίνας τους και συνεπώς μείωση της αγωγιμότητας.

### Αλληλεπιδράσεις ιόντων σε διαλύματα ηλεκτρολυτών

Οι ισχυροί ηλεκτρολύτες κατά την διάλυση τους διιστανται πλήρως στα ιόντα που αποτελούν τους στερεούς ιοντικούς τους κρυστάλλους. Όμως τα ιόντα αυτά στο διάλυμα δεν είναι ελεύθερα να κινηθούν ανεξάρτητα από την επιρροή των άλλων ιόντων αλλά μόνον στην περίπτωση διαλύματος

απείρου αραιώσεως. Η τυχαία θερμική κίνηση των ιόντων στο διάλυμα επηρεάζεται από μια ιοντική ατμόσφαιρα αντιθέτου φορτίου που περιβάλλει κατά ένα μέσο χρονικό διάσπορμα κάθε θετικό και αρνητικό ίόν.

Υπό την επίδραση τηλεκτρικού πεδίου το κεντρικό ίόν κινείται σε αντίθετη κατεύθυνση από ότι η ιοντική ατμόσφαιρα που το περιβάλλει με αποτέλεσμα την συνεχή διάσπαση αλλά και επανασύσταση της ιοντικής ατμόσφαιρας γύρω από το ίόν καθώς κινείται κατά την κατεύθυνση του τηλεκτρικού πεδίου. 'Όμως λόγω της υπάρξεως ενός χρόνου υστερήσεως μεταξύ της επανασυστάσεως της ιοντικής ατμόσφαιρας και της κινήσεως του κεντρικού ιόντος, προκαλείται παραμόρφωση της συμμετρικής μορφής της ιοντικής ατμόσφαιρας σε ασύμμετρη (Σχήμα 4). Συνεπώς το κεντρικό ίόν γίνεται έκκεντρο και έλκεται από την ιοντική του ατμόσφαιρα αντίθετα προς την κατεύθυνση κινήσεως με αποτέλεσμα την μείωση της ταχύτητάς του. Η συμπεριφορά αυτή ονομάζεται "χαλαρωτική ή ασύμμετρη επίδραση" (relaxation ή asymmetry effect).



Σχήμα 4. Ιοντική ατμόσφαιρα θετικού κεντρικού ιόντος. (α) απουσία και (β) παρουσία τηλεκτρικού πεδίου.

Η ιοντική ατμόσφαιρα του κεντρικού ιόντος περιλαμβάνει επίσης και μόρια διαλύτη λόγω της επιδιαλυτώσεως (συνήθως εφυδατώσεως) των ιόντων της ιοντικής ατμόσφαιρας που προκαλεί παρεμπόδιση της κινήσεως του κεντρικού ιόντος δεδομένου ότι κινούνται επίσης αντίθετα προς αυτό. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ηλεκτροφορητική επίδραση.

Είναι προφανές ότι οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι σημαντικές όσον η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη αυξάνει.

Στην περίπτωση διαλύματος σε απείρη αραιόση δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων ή ιόντος-μορίου-διαλύτη και τα ιόντα κινούνται ελεύθερα στο διάλυμα παρέχοντας την μεγίστη τιμή αγωγιμότητας (Νόμος ανεξάρτητης οδεύσεως των ιόντων, εξίσωση (53)).

Είναι προφανές ότι οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι σημαντικές όσον η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη αυξάνεται. Η ηλεκτροφορητική επίδραση και

η επίδραση ασυμμετρίας έχουν ως αποτέλεσμα την μείωση της μοριακής αγωγιμότητας.

Σε ορισμένες περιπτώσεις οι τιμές της μοριακής αγωγιμότητας είναι σημαντικά μικρότερες από τις υπολογιζόμενες από την εξίσωση Onsager όπως επίσης και οι μέσοι συντελεστές ενεργότητας δεν υπολογίζονται επιτυχώς από την θεωρία Debye-Hückel.

Ο Bjerrum απέδοσε την αποκλίνουσα αυτή συμπεριφορά στον σχηματισμό ιοντικού ζεύγους μεταξύ των αντιθέτως φορτισμένων ιόντων. Η βασική υπόθεση της θεωρίας Bjerrum της "συζεύξεως των ιόντων" είναι ότι τα ιόντα ακολουθούν την θεωρία Debye-Hückel και σχηματίζουν ιοντική ατμόσφαιρα, δταν απέχουν από το αντιθέτως φορτισμένο ίόν, απόσταση μεγαλύτερη της  $r$  όπου

$$r = \frac{z_+ z_- e^2}{8\pi \epsilon_0 \epsilon K T} \quad (66)$$

όπου  $\epsilon$ ,  $\epsilon_0$  η διαπερατότητα του μέσου και στο κενό,  $K$  σταθερά Boltzmann.

Είναι προφανές επομένως ότι η σύζευξη των ιόντων ευνοείται στα μικρά ιόντα με μεγάλο φορτίο εντός διαλύτη με μικρή διηλεκτρική σταθερά. Για τον λόγο αυτό τέτοιες περιπτώσεις σε υδατικά διαλύματα με  $\epsilon = 78.54 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^4 \text{ A}^2$  είναι σπάνιες.

## Εξάρτηση της μοριακής αγωγιμότητας από την συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη

Στα διαλύματα των ηλεκτρολυτών διακρίνονται τρεις περιπτώσεις συμπεριφοράς δσον αφορά στην αγωγιμότητα που παρουσιάζουν σε σχέση με την συγκέντρωση και συνεπώς πρόκειται για i) τα διαλύματα ισχυρών ηλεκτρολυτών, ii) τα διαλύματα ασθενών ηλεκτρολυτών και iii) τα διαλύματα ηλεκτρολυτών, κυρίως ισχυρών, στα οποία τα ιόντα σχηματίζουν ζεύγη που συμπεριφέρονται πλέον ως ενιαία μονάδα αγωγής του ρεύματος, μειώνοντας έτσι τον αριθμό των φορέων και συνεπώς την αγωγιμότητα.

### i) Διαλύματα ισχυρών ηλεκτρολυτών

Στα διαλύματα των ισχυρών ηλεκτρολυτών που διστανται πλήρως, η εξάρτηση της αγωγιμότητας από την συγκέντρωση συνδέεται με το μέγεθος των αλληλεπιδράσεων των ιόντων δεδομένου ότι μεταβάλλονται με την συγκέντρωση.

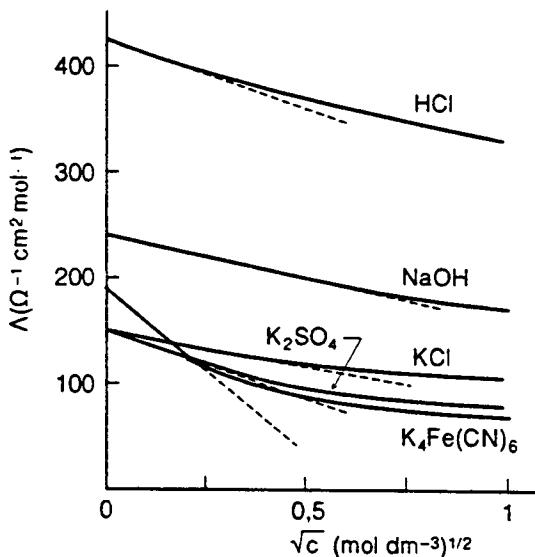
Από την εκτενέστατη μελέτη της αγωγιμότητας ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, ο F. Kohlrausch (1900) συνήγαγε ότι η μοριακή αγωγιμότητα

εξαρτάται από την συγκέντρωση, η οποία στα αραιά διαλύματα ισχυρών ηλεκτρολυτών εκφράζεται από την εξίσωση,

$$\Lambda = \Lambda_0 - k \sqrt{c} \quad (67)$$

όπου  $k$  σταθερά εξαρτώμενη από την στοιχειομετρία (τύπο) του ηλεκτρολύτη και όχι από την φύση του και  $\Lambda^0$  η οριακή τιμή της μοριακής αγωγιμότητας, δηλ. η μοριακή αγωγιμότητα σε άπειρη αραίωση ( $c \rightarrow 0$ ) όπου τα μόρια δεν αλληλεπιδρούν.

Γραφική παράσταση της  $\Lambda^0 = f(\sqrt{c})$  σειράς μετρήσεων διαφορετικών αραιών συγκεντρώσεων δίνει ευθεία γραμμή, προεκβολή της οποίας όταν  $c=0$  παρέχει την τιμή της  $\Lambda^0$  (Σχήμα 5).



Σχήμα 5. Γραφική παράσταση της  $\Lambda = f(\sqrt{c})$  διαφόρων ισχυρών ηλεκτρολυτών.

Στα μή αραιά διαλύματα τα ιόντα υπόκεινται στην χαλαρωτική ή ασύμμετρη επίδραση λόγω της ιοντικής ατμόσφαιρας που περιβάλλει το κεντρικό ιόν και στην ηλεκτροφορητική επίδραση λόγω της εφυδατώσεως (γενικότερα επιδιαλυτώσεως) των ιόντων του ηλεκτρολύτη με μόρια ύδατος (γενικότερα του διαλύτη). Και οι δύο αυτές επιδράσεις καθίστανται εντονότερες με την αύξηση της συγκεντρώσεως και έχουν άμεση σχέση με την ιοντική ατμόσφαιρα και συνεπώς την θεωρία Debye-Hückel που περιγράφει την συμπεριφορά των ιοντικών διαλυμάτων.

Ο Onsager βάσει της θεωρίας Debye-Hückel διατύπωσε την εξίσωση που εκφράζει ποσοτικά τις δύο αυτές επιδράσεις. Η τελική έκφραση της

μοριακής αγωγιμότητας είναι αρκετά πολύπλοκη στην περίπτωση όμως 1:1 ηλεκτρολύτη γράφεται

$$\Lambda = \Lambda^0 - \left[ \frac{8.249 \cdot 10^{-4}}{(\epsilon T)^{1/2} \eta} + \frac{8.20 \cdot 10^5 \Lambda^0}{(\epsilon T)^{3/2}} \right] \sqrt{c} \quad (68)$$

όπου  $\eta$  και  $c$  το ιξώδες και η διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη,  $T$  η θερμοκρασία και  $\epsilon$  η συγκέντρωση σε mol/dm<sup>3</sup> του διαλύματος. Στην εξίσωση αυτή ο πρώτος αφαιρετέος αφορά στην ηλεκτροφορητική επίδραση καὶ ο δεύτερος στην χαλαρωτική ή ασύμμετρη

Η γραφική παράσταση των πειραματικών τιμών της  $\Lambda$  ως προς  $c^{1/2}$  αποτελεί έλεγχο της ισχύος της εξισώσεως (68) εφόσον η κλίση δίνει την δια τιμή μ' αυτή που υπολογίζεται από την (68). Η σύμπτωση των δύο αυτών τιμών είναι πολύ ικανοποιητική σε διαλύματα ηλεκτρολυτών 1:1 σε συγκεντρώσεις έως 0.02 M (Σχήμα 5).

Αποκλίσεις από την προβλεπόμενη τιμή στην κλίση της εξισώσεως Onsager, στους ηλεκτρολύτες με γινόμενο σθένους  $|z_+ z_-| < 4$  παρατηρούνται και σε μικρότερες συγκεντρώσεις ενώ αντιθέτως σε  $|z_+ z_-| \geq 4$  παρατηρούνται αρνητικές αποκλίσεις που οφείλονται στο σχηματισμό ζεύγους ιόντων.

Στην περίπτωση υδατικών διαλυμάτων όπου  $\epsilon_0 = 8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^4 \text{ A}^2$ ,  $n = 8.937 \cdot 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} = 0.008937 \text{ poise}$  και σε θερμοκρασία  $T = 298 \text{ K}$ , η εξίσωση Onsager γράφεται

$$\Lambda = \Lambda_0 - (0.230 \Lambda_0 + 6.060 \cdot 10^{-3}) \sqrt{c} \quad (69)$$

ή γενικότερα

$$\Lambda = \Lambda_0 - (B_1 \Lambda_0 + B_2) \sqrt{c} \quad (70)$$

Η εξίσωση Onsager υπό την μορφή της εξισώσεως (70) που προέκυψε θεωρητικά συμπίπτει με την εμπειρική σχέση του Kohlrausch που είχε εκφρασθεί ενωρίτερα.

## ii) Διαλύματα ασθενών ηλεκτρολυτών

Τα διαλύματα ασθενών ηλεκτρολυτών δεν ακολουθούν την γραμμική εξάρτηση της αγωγιμότητας με την συγκέντρωση, αλλά απλά ο βαθμός διαστάσεως α του ηλεκτρολύτη μειώνεται με την συγκέντρωση. Ο Arrhenius έδειξε ότι ο βαθμός διαστάσεως παρέχεται από τον λόγο της μοριακής αγωγιμότητας του διαλύματος προς αυτή σε άπειρη αραίωση, δηλ.

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0} \quad (71)$$

Η σταθερά διαστάσεως ασθενούς ηλεκτρολύτη δίνεται από την σχέση

$$k = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (72)$$

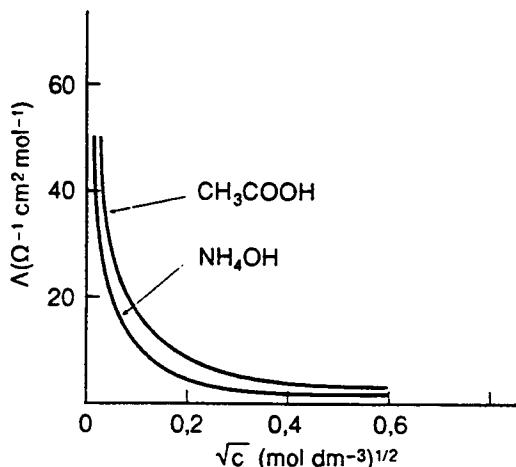
προσεγγιστικά δε, όταν  $\alpha \ll 1$ ,  $k = \alpha^2 c$ .

Εισαγωγή της εξισώσεως (71) στην (72) δίνει,

$$k = \frac{\Lambda^2 c}{(\Lambda^0)^2 \left(1 - \frac{\Lambda}{\Lambda^0}\right)} = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda)} \quad (73)$$

Η τιμή της σταθεράς διαστάσεως που υπολογίζεται από την εξίσωση (73) είναι αρκετά ικανοποιητική παρά το ότι τα διαλύματα (ακόμη και τα αραιά) δεν είναι ιδανικά και οι αγωγιμότητες εξαρτώνται από την συγκέντρωση όχι δύναμης με μία γραμμική συνάρτηση  $\Lambda = f(v/c)$  δύναμης στους ισχυρούς ηλεκτρολύτες (Σχήμα 6).

Μικρές διορθώσεις μπορούν να γίνουν με την εισαγωγή του συντελεστή ενεργότητας σύμφωνα με την θεωρία Debye-Hückel.

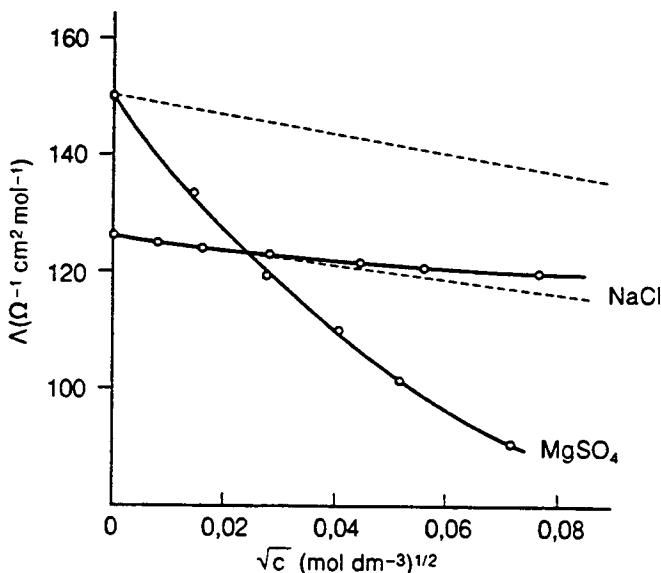


Σχήμα 6. Αγωγιμότητα ασθενών ηλεκτρολυτών συναρτήσει της  $\sqrt{c}$ .

### iii) Διαλύματα που εμφανίζουν σύζευξη ιόντων

Όπως προαναφέρθηκε για την ισχύ της εξισώσεως Onsager, σε μεγάλες συγκεντρώσεις ηλεκτρολυτών με μονοσθενή ιόντα (1:1), οι μοριακές αγωγιμότητες που υπολογίζονται από πειραματικές μετρήσεις είναι υψηλότερες από τις προβλεπόμενες από την εξίσωση Onsager (Σχήμα 5), ενώ σε

ηλεκτρολύτες με γινόμενο σθένους  $|z_+ z_-| \geq 4$ , οι αποκλίσεις είναι σημαντικότατες και στα πλέον αραιά διαλύματα, οι δε πειραματικές υπολογιζόμενες μοριακές αγωγιμότητες είναι σημαντικά μικρότερες των προβλεπομένων από την εξίσωση Onsager (Σχήμα 7).



Σχήμα 7. Αγωγιμότητα ισχυρών ηλεκτρολυτών συναρτήσει της  $\sqrt{c}$ .

Οι αποκλίσεις αυτές είναι ενδεικτικές δραστικής μειώσεως του αριθμού των φορέων στο διάλυμα γεγονός που αποδίνεται στην σύζευξη των ιόντων.

Η ενέργεια, η οποία αναπτύσσεται κατά την προσέγγιση δύο ιόντων σε απόσταση  $r$ , δίνεται από την σχέση

$$E = -\frac{z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r} \quad (74)$$

όπου  $e$  είναι η διηλεκτρική σταθερά του μέσου. Είναι προφανές ότι στο H<sub>2</sub>O με  $\epsilon = 78.54 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^4 \text{ A}^2$  η ενέργεια από την αλληλεπίδραση των δύο ιόντων είναι μικρή ενώ σε διαλύτες με μικρή διηλεκτρική σταθερά, συνήθως 3 ή 4 φορές μικρότερη του H<sub>2</sub>O για την ίδια απόσταση προσεγγίσεως η ενέργεια συζεύξεως των ιόντων είναι μεγαλύτερη.

Οι αποκλίσεις συνεπώς είναι εντονότερες στα μικρά ιόντα, στα μεγάλα φορτία και σε διαλύτες με μικρή διηλεκτρική σταθερά.

**Προσδιορισμός μοριακής αγωγιμότητας ηλεκτρολύτη σε άπειρη αραίωση**

Η μοριακή αγωγιμότητα σε άπειρη αραίωση ισχυρών ηλεκτρολυτών προσδιορίζεται από την γραφική παράσταση  $\Lambda = f(v_c)$  δεδομένου ότι σύμφωνα με την εξίσωση (70) η συνάρτηση αυτή είναι ευθύγραμμη και η προεκβολή της δίδει την  $\Lambda^0$  ως την τεταγμένη επί την αρχή.

Στους ασθενείς ηλεκτρολύτες η εξίσωση αυτή δεν ισχύει. Η μοριακή αγωγιμότητα σε άπειρη αραίωση ασθενούς ηλεκτρολύτη υπολογίζεται βάσει της σχέσεως (53) από τις ιοντικές αγωγιμότητες του κατιόντος και του ανιόντος, οι οποίες υπολογίζονται αντίστοιχα από ενώσεις τους που είναι ισχυροί ηλεκτρολύτες. Συγκεκριμένα η  $\Lambda^0$  του  $\text{CH}_3\text{COOH}$  υπολογίζεται από τις σχέσεις

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}^0 = \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 + \lambda_{\text{H}^+}^0$$

$$\lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0 = \lambda_{\text{HCl}}^0$$

$$\lambda_{\text{Cl}^-}^0 + \lambda_{\text{Na}^+}^0 = \lambda_{\text{NaCl}}^0$$

Επομένως

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 + \lambda_{\text{H}^+}^0 = \lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}^0 + \lambda_{\text{HCl}}^0 - \lambda_{\text{NaCl}}^0 \quad (75)$$

**Παράδειγμα.** Στους 25°C οι πειραματικές τιμές των ισχυρών ηλεκτρολυτών HCl, NaCl,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  είναι:

$$\lambda_{\text{HCl}}^0 = 4.262 \cdot 10^{-12} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{NaCl}}^0 = 1.265 \cdot 10^{-2} >$$

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}^0 = 0.910 \cdot 10^{-2} >$$

Ζητείται να ευρεθεί η  $\lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}^0$ .

Θέτοντας τα δεδομένα αυτά στην εξίσωση (75) λαμβάνομε την

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}^0 = 3.907 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}.$$

Η τιμή της  $\Lambda^0$  αναφέρεται σε συγκεκριμένη τυπική μονάδα του ηλεκτρολύτη. Η μοριακή αγωγιμότητα του διαλύματος του ηλεκτρολύτη

ανακλά το ποσόν του ρεύματος που μπορεί να μεταφέρει. Όμως συγκρίνοντας τις τιμές  $\Lambda^0$  διαφόρων ηλεκτρολυτών είναι βασικό ν' αναφερόμαστε σε ποσόν του ηλεκτρολύτη που σ' όλες τις περιπτώσεις παρέχει 1 mole μοναδιών φορτίων δηλ.  $6.023 \cdot 10^{23}$  στοιχειώδη φορτία. Επομένως η αγωγογμομετρική συμπεριφορά των ηλεκτρολυτών ανακλάται αληθέστερα, προκειμένου για τους ηλεκτρολύτες  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ , από τις τιμές των  $\Lambda^0$  ( $\text{NaCl}$ ),  $\Lambda^0(1/2\text{MgSO}_4)$ ,  $\Lambda^0(1/2\text{BaCl}_2)$ , δηλ. από την ισοδύναμη αγωγιμότητα.

'Οσον αφορά στην σύγκριση των ιοντικών αγωγιμοτήτων και σε αυτούς τη αγωγιμομετρική τους συνεισφορά προκύπτει από τις τιμές  $\lambda_+^0$ ,  $\lambda_-^0$  που αφορούν στην ποσότητα που παρέχει Ν φορτία δηλ. 1 γραμμοϊσοδύναμο ιόντων. Επομένως σημασία έχει η σύγκριση των  $\lambda^0$  ( $\text{Na}$ ),  $\lambda^0(1/2\text{Mg}^{2+})$ ,  $\lambda^0(1/3\text{Fe}^{3+})$ .

**Παράδειγμα.** Να υπολογισθούν οι μοριακές αγωγιμότητες σε άπειρη αραίωση των ηλεκτρολυτών  $\text{LiCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ , από τις ιοντικές αγωγιμότητες του Πίνακα 3.

Από την σχέση,  $\Lambda^0 = v_+ \lambda_+^0 + v_- \lambda_-^0$ , έχουμε

$$\Lambda^0(\text{LiCl}) = 38.68 + 76.35 = 115.03 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda^0(\text{MgSO}_4) = 106.12 + 160.0 = 266.12 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda^0(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2 \times 50.11 + 160.0 = 260.22 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda^0(\text{BaCl}_2) = 127.28 + 2 \times 76.35 = 279.98 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Για την σύγκριση όμως της αγωγιμομετρικής συμπεριφοράς των ηλεκτρολυτών χρησιμοποιούνται οι  $\Lambda^0$  ( $\text{LiCl}$ ),  $\Lambda^0(1/2\text{MgSO}_4)$ ,  $\Lambda^0(1/2\text{Na}_2\text{SO}_4)$ ,  $\Lambda^0(1/2\text{BaCl}_2)$  που αποτελούν τις ισοδύναμες αγωγιμότητες. Επομένως,

$$\Lambda^0(\text{LiCl}) = 38.68 + 76.35 = 115.03 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$$

$$\Lambda_{1/2}^0(\text{MgSO}_4) = 53.06 + 80 = 133 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$$

$$\Lambda_{1/2}^0(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50.11 + 80 = 130.11 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$$

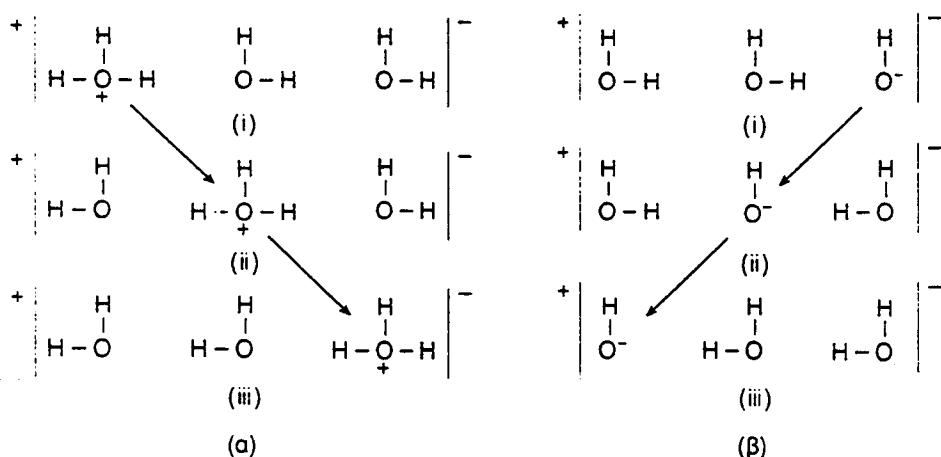
$$\Lambda_{1/2}^0(\text{BaCl}_2) = 63.64 + 76.35 = 139.99 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$$

### Μηχανισμός μεταφοράς πρωτονίων

'Οπως φαίνεται από τον Πίνακα (3) οι τιμές των ιοντικών αγωγιμοτήτων των ιόντων υδρογόνου και υδροξειδίου είναι σημαντικά μεγαλύτερες από αυτές των άλλων ιόντων. Οι τιμές αυτές δεν είναι δυνατόν να αποδοθούν σ' ένα μηχανισμό μετακινήσεως  $\text{H}_3\text{O}^+$  ή  $\text{OH}^-$  μέσω του διαλύματος όπως τα άλλα ιόντα δεδομένου ότι στον μηχανισμό αυτό η κίνηση επιβραδύνεται από τις δυνάμεις τριβής με τα μόρια του μέσου. Στα δξιά διαλύματα η αγωγιμότητα οφείλεται στην μεταβίβαση πρωτονίων μέσω της αλυσίδας των διπόλων μορίων του  $\text{H}_2\text{O}$  προς την κάθιδο (Σχήμα 8α). Το πρωτόνιο δηλ. μεταβιβάζε-

ται από το ιόν  $H_3O^+$  στο γειτονικό μόριο  $H_2O$ , το οποίο μετατρέπει σε  $H_3O^+$ , αφήνοντας το προηγουμένο μόριο  $H_2O$  σε διαφορετικό προσανατολισμό. Η πορεία του πρωτονίου συνεχίζεται έως ότου φθάσει στην κάθοδο. Η συνεχής ροή φορτίου προϋποθέτει στροφή του μορίου κατά  $90^\circ$  προς επανάκτηση του προσανατολισμού που επιτρέπει την μεταφορά  $H^+$  και η αγωγιμότητα προκύπτει ότι καθορίζεται από την ταχύτητα στροφής του μορίου  $H_2O$  μεταξύ των δύο προσανατολισμών.

Ανάλογος είναι ο μηχανισμός στην περίπτωση αλκαλικών διαλυμάτων (Σχήμα 8β).



Σχήμα 8. Στάδια μηχανισμού μεταφοράς υδρογοϊόντων και υδροξυλιόντων.

### Εξάρτηση της ισοδύναμης αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία

Η θερμοκρασία επηρεάζει την ιοντική αγωγιμότητα ανιόντων και κατιόντων στα υδατικά διαλύματα σύμφωνα με την εξίσωση

$$\lambda^0 = \lambda^0_{25^\circ C} (1 + 0.02 (\theta - 25)) \quad (76)$$

όπου θ η θερμοκρασία του διαλύματος σε  $^\circ C$ . Ο συντελεστής 0.02 ισχύει για όλα τα ιόντα εκτός των ( $H^+$ ) και ( $OH^-$ ) που είναι 0.0139 και 0.018 αντίστοιχα.

Η αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας με την θερμοκρασία οφείλεται στην ελάττωση του ιερόδους του ύδατος, και είναι της τάξεως του 2%, ενώ των  $H^+$  και  $OH^-$  έχουν θερμικούς συντελεστές  $1.4 \times 10^{-3}$  και  $1.6 \times 10^{-3}$  αντίστοιχα. Τούτο οφείλεται στον ιδιαίτερο μηχανισμό αγωγιμότητας μέσω των ιόντων αυτών.

### Επίδραση πεδίου υψηλής εντάσεως και υψηλών συχνοτήτων επί της αγωγιμότητας

Σε πεδία πολύ υψηλής εντάσεως ( $E > 10^5 \text{ V/cm}$ ) παρατηρείται αύξηση της αγωγιμότητας. Η επίδραση αυτή ονομάζεται "επίδραση Wien" (Wien effect) και οφείλεται στην αύξηση της ταχύτητας των ιόντων, ώστε να διέρχονται μέσα από την ιοντική ατμόσφαιρα (διαμέτρου της τάξεως των  $10^{-8} \text{ cm}$ ) σε πολύ μικρό χρόνο, μικρότερο από το "χρόνο αποκαταστάσεως" (της τάξεως των  $10^{-9} \text{ sec}$ ) με αποτέλεσμα το ίον να χάνει το ιοντικό νέφος που το περιβάλλει. Σπηλαίη πραγματικότητα ο χρόνος δεν επαρκεί για να σχηματιστεί το ιοντικό νέφος (δεν εμφανίζεται "χαλαρωτικό φαινόμενο") και η αγωγιμότητα αυξάνεται.

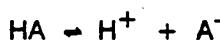
Σε υψηλές συχνότητες ( $v > 3 \cdot 10^6 \text{ c/sec}$ ) παρατηρείται επίσης αύξηση της αγωγιμότητας. Στις υψηλές αυτές συχνότητες, για το λόγο αυτό το ίον αλλάζει τόσο γρήγορα κατεύθυνση κινήσεως, ώστε η ιοντική του ατμόσφαιρα δεν ακολουθεί την κίνησή του και η αγωγιμότητα αυξάνεται. Η επίδραση αυτή ονομάζεται "επίδραση Debye-Falgenhangen". Στις συχνότητες αυτές δεν εμφανίζονται "ηλεκτροφορητικό" ή "χαλαρωτικό" φαινόμενο.

### Προσδιορισμός της σταθεράς ιονισμού ασθενούς οξέος

Η σταθερά ιονισμού  $K$ , ασθενούς οξέος, μπορεί να προσδιορισθεί εύκολα από μετρήσεις της αγωγιμότητας διαλυμάτων του, δεδομένου ότι παρέχεται από την σχέση (72) στην οποία ο βαθμός διαστάσεως δίνεται από την

$$\alpha = \Lambda / \Lambda_0$$

Στα διαλύματα ηλεκτρολυτών, ασθενών και ισχυρών, υπάρχει μία ισορροπία μεταξύ των αδιαστάτων μορίων (ή των ιοντικών ζευγών στους ισχυρούς ηλεκτρολύτες), και των ελεύθερων ιόντων τους. Η θέση ισορροπίας καθορίζεται από τη σταθερά ιονισμού και σε μια ισορροπία, π.χ. της μορφής



Θα έχουμε:

$$K = \frac{\alpha_{\text{H}} + \alpha_{\text{A}^-}}{\alpha_{\text{HA}}} = \frac{c_{\text{H}} + c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}} + \gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}}} \quad (77)$$

όπου  $K$  η "θερμοδυναμική" σταθερά ισορροπίας, που εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία του διαλύματος, α η ενεργότητα και γ ο συντελεστής ενεργότητας.

Από το νόμο του Ostwald για ασθενείς ηλεκτρολύτες έχουμε επίσης ότι:

$$\frac{c_H + c_{A^-}}{c_{HA}} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = k \quad (78)$$

όπου  $\alpha$  ο βαθμός διάστασεως του ασθενούς οξείος και  $k$  σταθερά της ισορροπίας, η οποία εξαρτάται δύναμης από τη συγκέντρωση (και τη θερμοκρασία) του διαλύματος.

Έτσι, μεταξύ των δύο σταθερών  $K$  και  $k$  υπάρχει η σχέση:

$$K = k \frac{\gamma_H + \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \quad (79)$$

Για ασθενείς ηλεκτρολύτες και για αραιά διαλύματα, επειδή  $\gamma \approx 1$ , οι τιμές των  $K$  και  $k$  τείνουν να συμπέσουν ( $K = k$ ).

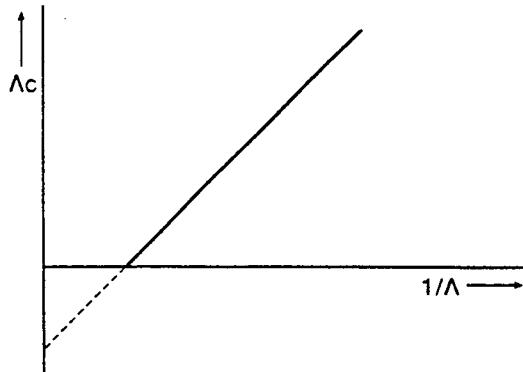
Από την εξίσωση (78) προκύπτει ότι:

$$k = \frac{(\Lambda/\Lambda_0) c}{1 - (\Lambda/\Lambda_0)} \quad (80)$$

ή

$$c\Lambda = k(\Lambda_0)^2 (1/\Lambda) - k\Lambda_0 \quad (81)$$

Σύμφωνα με την εξίσωση (81) γραφική παράσταση της συναρτήσεως  $(c\Lambda) = f(1/\Lambda)$  δίνει ευθεία γραμμή της οποίας η κλίση είναι  $k(\Lambda_0)^2$  και η τομή στον άξονα  $c\Lambda$  δίνει την τιμή του γινομένου  $-k\Lambda_0$  (Σχήμα 9).



Σχ. 9. Γραφική παράσταση της συναρτήσεως  $c\Lambda = f(1/\Lambda)$ .

Η τιμή της  $K$  δεν προσδιορίζεται από την τομή στον άξονα  $cL$  διότι η τιμή του  $-cL_0$  είναι πολύ μικρή και συνεπώς εμφανίζονται μεγάλα σφάλματα· υπολογίζεται από την κλίση  $L_0$ , όπου το  $L_0$  υπολογίζεται από άλλα δεδομένα (π.χ. ιοντικές αγωγιμότητες κλπ.).

Για τον προσδιορισμό της  $K$  λαμβάνομε υπόψη ότι, στην περίπτωση μονοσθενών ιόντων ( $H^+$ ,  $A^-$ ), οι ιοντικοί συντελεστές ενεργότητας,  $\gamma_H^+$  και  $\gamma_A^-$ , είναι ίσοι, οπότε η εξίσωση (79) γράφεται,

$$K = k \cdot \gamma_{\pm}^2 \quad (82)$$

και μετά από λογαρίθμηση:

$$\log K = \log k + 2 \log \gamma_{\pm} \quad (83)$$

Ο μέσος συντελεστής ενεργότητας,  $\gamma_{\pm}$ , σύμφωνα με την εξίσωση Debye-Hückel είναι,

$$\log \gamma_{\pm} = -A \sqrt{I} \quad (84)$$

Επειδή όμως για το συγκεκριμένο ηλεκτρολύτη  $HA$ , είναι  $I = 1/2 (c_H^+ + c_A^-)$ , και επί πλέον  $c_H^+ = c_A^- = ac$ , η ιοντική ισχύς  $I$  του διαλύματος θα είναι ίση με:

$$I = ac \quad (85)$$

ή

$$\log \gamma_{\pm} = -A \sqrt{ac} \quad (86)$$

οπότε η εξίσωση (83) γίνεται:

$$\log K = \log k - 2A \sqrt{ac} \quad (87)$$

Αν παραστήσουμε γραφικά τον  $\log k$  σε συνάρτηση με τη  $\sqrt{ac}$  θα πάρουμε ευθεία, η οποία προεκτεινόμενη τέμνει τον άξονα  $\log k$  σε θέση που δίνει τον  $\log K$ , από όπου και υπολογίζεται η τιμή της σταθεράς ιονισμού του ασθενούς οξέος,  $K$ .

### Προσδιορισμός της σταθεράς ιονισμού ύδατος

Η σταθερά ιονισμού του  $H_2O$  δίνεται από την σχέση,

$$K_w = a_{H^+} a_{OH^-} \quad (88)$$

Επειδή η διάσταση του  $H_2O$  προς  $H^+$  και  $OH^-$  είναι πολύ μικρή, οι τιμές της ενεργότητας συμπίπουν με της συγκεντρώσεως. Σε πολύ καθαρό  $H_2O$ , η συγκέντρωση των  $H^+$  είναι ίση με των  $OH^-$ ,

$$c_{H^+} = c_{OH^-} = c \quad (89)$$

ώστε

$$K_w = c_{H^+} c_{OH^-} \quad (90)$$

όπου όλες οι συγκεντρώσεις αναφέρονται ανά  $m^3$ . Η ειδική αγωγιμότητα του καθαρού  $H_2O$  δίνεται βάσει των (50) και (48) από την,

$$\kappa = c_{H^+} \lambda_{H^+} + c_{OH^-} \lambda_{OH^-} \quad (91)$$

ή

$$\kappa = K_w^{1/2} (\lambda_{H^+} + \lambda_{OH^-}) \frac{c}{1000} \quad (92)$$

Θέτοντας τις τιμές των ιοντικών αγωγιμοτήτων των  $H^+$  και  $OH^-$  που αναφέρονται στον Πίνακα 3 στην εξίσωση (92), όπως επίσης την μετρηθείσα τιμή της ειδικής αγωγιμότητάς του  $H_2O$ , η οποία στους  $25^\circ C$  είναι  $5.5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} m^{-1}$  έχομε  $K_w = 1.01 \cdot 10^{-14}$ . Η πιο ακριβής τιμή για την  $K_w$  που έχει βρεθεί είναι  $1.008 \cdot 10^{-14}$ . Στον πίνακα 4 αναγράφονται τιμές της σταθεράς ιονισμού για διάφορες θερμοκρασίες.

Πίνακας 4. Τιμές σταθεράς ιονισμού  $H_2O$ .

$\theta (^\circ C)$	0	10	20	25	30	40
$K_w / 10^{-14}$	0.1139	0.2920	0.6809	1.008	1.469	2.919

### Προσδιορισμός της διαλυτότητας δυσδιάλυτου άλατος

Η ειδική αγωγιμότητα  $\kappa$ , που παρουσιάζει κεκορεσμένο διάλυμα δυσδιάλυτου άλατος δίνεται από τη σχέση:

$$\kappa (\text{άλατος}) = \kappa (\text{διαλύματος}) - \kappa (H_2O) \quad (93)$$

Η διόρθωση αυτή της ειδικής αγωγιμότητας του διαλύματος ως προς αυτήν του ύδατος είναι απαραίτητη δεδομένου ότι ο αριθμός των ιόντων στο διάλυμα που προέρχονται από την διάλυση του άλατος είναι μικρός.

Από την εξίσωση (17) έχουμε ότι:

$$\Lambda (\text{άλατος}) = \kappa (\text{άλατος}) / c \quad (94)$$

όπου  $c$  η διαλυτότητα (συγκέντρωση) του άλατος.

Λόγω επίσης του μικρού αριθμού των ιόντων του άλατος στο διάλυμα, η μοριακή αγωγιμότητα του άλατος  $\Lambda$  (άλατος) μπορεί, χωρίς μεγάλα σφάλματα, να ληφθεί ως η μοριακή αγωγιμότητα σε άπειρη αραίωση, δηλ:

$$\Lambda (\text{άλατος}) = \Lambda^0 (\text{άλατος}) \quad (95)$$

Επομένως από τις εξ. (93), (94) και (95), έχουμε:

$$c = \frac{\kappa(\text{διαλύματος}) - \kappa(H_2O)}{\Lambda^0 (\text{άλατος})} \quad (96)$$

Αν το άλας είναι τύπου MA, το γινόμενο διαλυτότητας,  $K_{sp}$ , αυτού δίνεται από τη σχέση:

$$K_{sp} = a_{M+} \cdot a_{A-} = (m_{M+} \cdot m_{A-}) \cdot (y_{M+} \cdot y_{A-}) = m_{\pm}^2 \cdot y_{\pm}^2 \quad (97)$$

όπου  $a$  η ενεργότητα και  $y$  ο συντελεστής ενεργότητας.

Η εξ. (97) γράφεται,

$$\log K_{sp} = 2 \log m_{\pm} + 2 \log y_{\pm} \quad (98)$$

$$\log m_{\pm} = -\log y_{\pm} + \log \sqrt{K_{sp}} \quad (99)$$

$$\log m_{\pm} = Az_+ \cdot z_{-\Gamma} + \log \sqrt{K_{sp}} \quad (100)$$

Από την εξ. (100) βλέπουμε ότι η διαλυτότητα ενός άλατος εξαρτάται από την ιοντική ισχύ  $|$  του διαλύματος και αν παραστήσουμε γραφικά τη συνάρτηση  $\log m = f(\Gamma)$ . Θα πάρουμε ευθεία γραμμή της οποίας η κλίση είναι  $Az_+ \cdot z_-$ . Η δε προεκβολή της στον άξονα  $\log m$  παρέχει την τιμή της  $K_{sp}$ .

### Αγωγιμομετρικές τιτλοδοτήσεις

Κατά τη διάρκεια μιας τιτλοδοτήσεως οι συγκεντρώσεις των διαφόρων ιόντων στο διάλυμα μεταβάλλονται, με αποτέλεσμα τη μεταβολή της αγωγιμότητας του διαλύματος. Επομένως, είναι δυνατόν να παρακολουθήσουμε την πορεία μιας τιτλοδοτήσεως που περιλαμβάνει αντιδράσεις ιόντων, από αγωγιμομετρικές μετρήσεις. Η τεχνική αυτή βρίσκει τη μεγαλύτερη εφαρμογή της σε περιπτώσεις τιτλοδοτήσεως οξέων-βάσεων και σε τιτλοδοτήσεις καθιζήσεως (αγωγιμομετρικές τιτλοδοτήσεις). Ιδιαίτερα η τεχνική αυτή

προσφέρεται αν κατά τις αντιδράσεις αυτές εμφανίζονται έγχρωμα ή θολά διαλύματα ή αν οι ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις δεν είναι δυνατές.

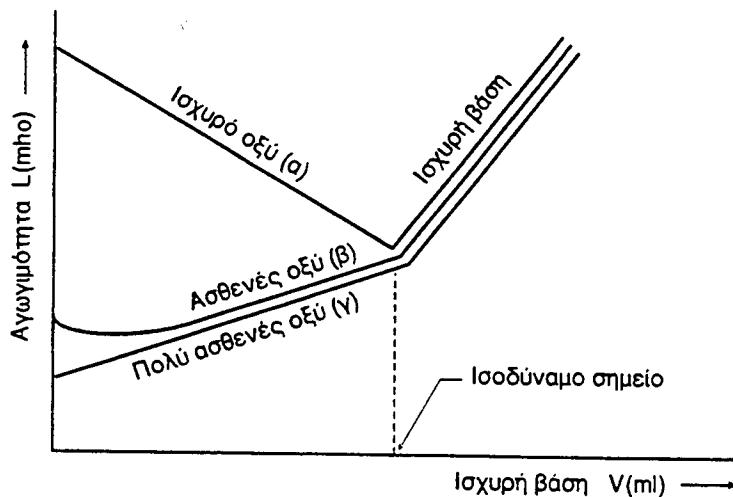
Για να ερμηνεύσουμε την πορεία των αγωγιμομετρικών τιτλοδοτήσεων θα πρέπει να γνωρίζουμε τις ιοντικές αγωγιμότητες σε άπειρη αραίωση των ιόντων που υπάρχουν στο διάλυμα (πίνακας 3). Όπως φαίνεται από τον πίνακα αυτό, οι ιοντικές αγωγιμότητες των ιόντων σε άπειρη αραίωση μεταβάλλονται από 40-70  $\text{mho.cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , με εξαίρεση μόνο τις αγωγιμότητες των  $\text{H}^+$  και  $\text{OH}^-$ , που έχουν τιμές αντίστοιχα 350 και  $198 \text{ mho.cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  κατά προσέγγιση. Με βάση αυτά είναι δυνατό να μελετήσουμε τις αγωγιμομετρικές τιτλοδοτήσεις και να ερμηνεύσουμε τις μεταβολές στην αγωγιμότητα των διαλυμάτων.

Λόγω της ομοιότητας που εμφανίζουν ορισμένες τιτλοδοτήσεις για τη μελέτη τους τις κατατάσσουμε στις παρακάτω περιπτώσεις:

**Iσχυρό οξύ - ισχυρή βάση.** Έστω για παράδειγμα, η τιτλοδότηση του υδροχλωρικού οξέος από υδροξείδιο του νατρίου. Αρχικά στο διάλυμα υπάρχουν  $\text{H}^+$  και  $\text{Cl}^-$ . Κατά τη βαθμαία προσθήκη του  $\text{NaOH}$ , τα  $\text{OH}^-$  συνενούνται με τα  $\text{H}^+$  προς σχηματισμό του ελάχιστα διϊστάμενου  $\text{H}_2\text{O}$  με αποτέλεσμα μείωση των  $\text{H}^+$  στο διάλυμα, ενώ αντίθετα τα  $\text{Na}^+$  στο διάλυμα συνεχώς αυξάνονται. Στο ισοδύναμο σημείο της αντιδράσεως, όλα τα  $\text{H}^+$  (που προέρχονται από τη διάσταση του οξέος) έχουν δεσμευτεί από τα υδροξυλίδντα της βάσεως και στο διάλυμα έχουμε μόνο ιόντα  $\text{Na}^+$  και  $\text{Cl}^-$ . Παραπέρα προσθήκη της βάσεως αυξάνει βαθμαία τα  $\text{OH}^-$  του διαλύματος.

Αν στη μελέτη της μεταβολής αυτής του αριθμού των ιόντων κατά την τιτλοδότηση ληφθούν υπόψη οι ιοντικές αγωγιμότητες των ιόντων, γίνεται σαφές ότι δύο η αντίδραση προχωρεί προς το ισοδύναμο σημείο τα μεγάλης ιοντικής αγωγιμότητας ιόντα  $\text{H}^+$  αντικαθίστανται από τα μικρής αγωγιμότητας  $\text{Na}^+$ . Συνεπώς η αγωγιμότητα του διαλύματος μειώνεται. Μετά το ισοδύναμο σημείο η παραπέρα προσθήκη  $\text{NaOH}$  συντελεί μόνο στην αύξηση των  $\text{Na}^+$  και  $\text{OH}^-$ , τα οποία συμβάλλουν στη συνεχή αύξηση της αγωγιμότητας. Επομένως αν παραστήσουμε γραφικά την αγωγιμότητα του διαλύματος σε συνάρτηση με τον όγκο  $V$  του τιτλοδοτούντος αντιδραστηρίου θα πάρουμε το Σχήμα 10.

Μια τέτοια γραμμική μεταβολή της αγωγιμότητας θα ελαμβάνετο μόνο αν η προσθήκη του αλκαλεούς δεν προκαλούσε μεταβολή στον όγκο του διαλύματος. Στην πραγματικότητα όμως ο όγκος του διαλύματος αυξάνεται με αποτέλεσμα ο ίδιος αριθμός ιόντων να υπάρχει σε μεγαλύτερο όγκο και να προκαλείται μείωση της αγωγιμότητας άρα απόκλιση από τη γραμμική μεταβολή. Η απόκλιση αυτή μπορεί να διορθωθεί πολλαπλασιάζοντας την ένδειξη της αγωγιμότητας με το κλάσμα  $(v+N)/V$ , όπου  $v$  ο αρχικός όγκος του διαλύματος και  $N$  ο όγκος του προστιθέμενου αντιδραστηρίου.



**Σχήμα 10.** Γραφικές παραστάσεις των συναρτήσεων  $L = f(V)$  κατά τις αγωγιμομετρικές τιτλοδοτήσεις (α) ισχυρού, (β) ασθενούς και (γ) πολύ ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση ( $\text{NaOH}$ ).

Χωρίς μεγάλα σφάλματα είναι δυνατό να αποφύγουμε τη διόρθωση χρησιμοποιώντας για την τιτλοδότηση αντιδραστήριο 20 μέχρι 10 φορές πιο πυκνό από το τιτλοδοτούμενο.

**Ασθενές οξύ - ισχυρή βάση.** Στην περίπτωση ασθενούς οξέος ( $\text{HA}$ ) το αρχικό διάλυμα περιέχει μη ιονισμένα μόρια  $\text{HA}$  και μικρό αριθμό  $\text{H}^+$  και ανιόντων  $\text{A}^-$ , λόγω περιορισμένου ιονισμού του ασθενούς οξέος ( $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ ). Κατά τη βαθμιαία προσθήκη ισχυρής βάσεως π.χ.  $\text{NaOH}$ , τα  $\text{H}^+$  αντικαθίστανται από  $\text{Na}^+$ . Με τη δέσμευση των  $\text{H}^+$  προς το ελάχιστο διστάμενο  $\text{H}_2\text{O}$ , όλα μόρια του οξέος διστανται για ν' αναπληρωθεί η ισορροπία μεταξύ ιόντων και μη ιονισμένων μορίων. Ο ιονισμός δύναμης αυτός είναι μικρότερος, διότι περιορίζεται από την παρουσία των ιόντων  $\text{A}^-$ , τα οποία υπάρχουν στο διάλυμα σαν ελεύθερα ιόντα και που θεωρούνται ως ανιόντα του άλατος  $\text{NaA}$ , το οποίο είναι ένας ισχυρός ηλεκτρολύτης. Συνεπώς αρχικά ο αριθμός των  $\text{H}^+$  μειώνεται μ' αποτέλεσμα τη μείωση της αγωγιμότητας.

Στη συνέχεια της τιτλοδοτήσεως και πέρα από το σημείο που εμφανίζεται η πιο μικρή διάσταση του οξέος, κάθε προσθήκη θεωρείται ως αντικατάσταση των μη ιονισμένων μορίων  $\text{HA}$  από τα ιόντα  $\text{Na}^+$  και  $\text{A}^-$  με αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητας. Μετά το ισοδύναμο σημείο η περίσσεια του  $\text{NaOH}$  συντελεί στην αύξηση των  $\text{Na}^+$  και  $\text{OH}^-$  στο διάλυμα. Δεδομένου δε ότι η ιονική αγωγιμότητα των  $\text{OH}^-$  είναι μεγαλύτερη των από αυτή των ιόντων  $\text{A}^-$ , η αγωγιμότητα του διαλύματος μετά το ισοδύναμο σημείο συνεχίζει ν' αυξάνεται, αλλά με μεγαλύτερο ρυθμό. Δηλ. το ισοδύναμο σημείο

είναι η τομή δύο ευθειών που έχουν και οι δύο θετική κλίση αλλά οι τιμές των δύο κλίσεων είναι διαφορετικές (Σχήμα 10).

Στην περίπτωση αυτή πρέπει να σημειωθεί ότι το άλας που προκύπτει, επειδή προέρχεται από ασθενές οξύ και ισχυρή βάση, υδρολύεται. Μακριά από το ισοδύναμο σημείο, όπου υπάρχει περίσσεια οξέος ή βάσεως, η υδρόλυση περιορίζεται, ενώ γίνεται φανερή η υδρόλυση στην περιοχή του ισοδύναμου σημείου. Επομένως στην περιοχή του ισοδύναμου σημείου η εξάρτηση δεν είναι απόλυτα γραμμική και η γωνία των δύο ευθειών που τέμνονται εμφανίζεται ως καμπύλο τμήμα. Όμως η ακρίβεια του προσδιορισμού δεν μειώνεται διότι το ισοδύναμο σημείο μπορεί να ευρεθεί με προεκβολή των ευθειών που ορίζονται από μετρήσεις μακριά από το ισοδύναμο σημείο του τιτλοδοτούμενου συστήματος.

Πολύ ασθενές οξύ - ισχυρή βάση. Στην περίπτωση αυτή μπορούμε να θεωρήσουμε ότι ο αριθμός των ιόντων στο αρχικό διάλυμα είναι αμελητέος. Κατά τη βαθμιαία προσθήκη της ισχυρής βάσεως σχηματίζεται άλας που ιονίζεται πλήρης, δηλ. συνεχώς ο αριθμός των ιόντων του διαλύματος αυξάνεται με συνέπεια και την αύξηση της αγωγιμότητας. Μετά το ισοδύναμο σημείο, η αγωγιμότητα αυξάνεται με μεγαλύτερο ρυθμό από ότι πριν το ισοδύναμο σημείο λόγω, όπως αναφέρθηκε προηγούμενα, της μεγαλύτερης ιοντικής αγωγιμότητας των OH<sup>-</sup> (Σχήμα 6).

Στην περίπτωση αυτή η υδρόλυση περί το ισοδύναμο σημείο προκαλεί ασάφεια στη γραφική παράσταση, η οποία αποφεύγεται με προέκταση των ευθειών που ορίζονται από μετρήσεις μακριά από το ισοδύναμο σημείο.

Πολύ ασθενή οξέα ( $K < 10^{-5}$ ) δεν τιτλοδοτούνται ικανοποιητικά σε υδατικά διαλύματα με αγωγιμομετρική μέθοδο λόγω, όπως αναφέρθηκε, του αμελητέου ιονισμού τους στο αρχικό διάλυμα και της υδρολύσεως του σχηματιζόμενου άλατος. Η μέθοδος όμως έχει ικανοποιητικά αποτελέσματα αν προστεθεί ασθενές οξύ HA στο διάλυμα πριν την τιτλοδότηση, οπότε επιτυγχάνεται ιονισμός της βάσεως κατά το σχήμα:



Το διάλυμα αυτό τιτλοδοτείται με ισχυρό οξύ SH, οπότε το τμήμα της καμπύλης πριν το ισοδύναμο σημείο αφορά στην αντικατάσταση των ιόντων A<sup>-</sup> του ασθενούς οξέος από τα ιόντα του ισχυρού

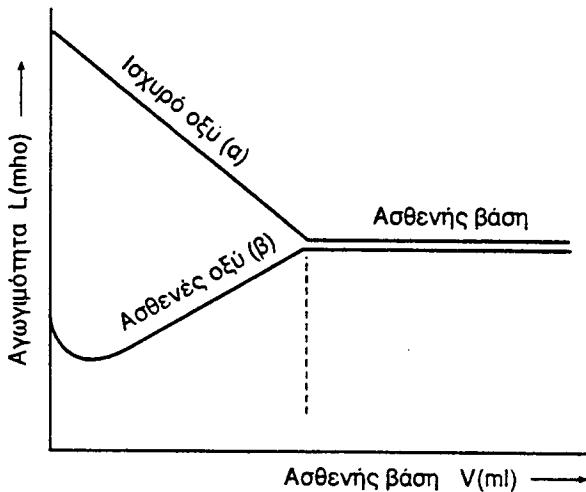


ενώ μετά το ισοδύναμο σημείο ο αριθμός των H<sup>+</sup> αυξάνεται λόγω της περίσσειας του ισχυρού οξέος.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η σταθερά ιονισμού του ΗΑ πρέπει να είναι πολύ μικρότερη αυτής των SH αλλά και αρκετά μεγάλη ώστε να προκαλέσει τον ιονισμό της βάσεως. Σε περιπτώσεις μη υδατοδιαλυτών βάσεων χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα οξεικού οξέος ή μίγμα 1:1 νερού-αιθανόλης, που περιέχει 0.75 τοι οξεικού οξέος ανά λίτρο. (Η αιθανόλη περιορίζει την υδρόλυση).

Η ίδια πορεία ακολουθείται για πολύ ασθενή οξέα. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιούμε υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του αμμωνίου και υδροξείδιο του λιθίου ως τιτλοδοτούσα βάση.

**Οξέα - ασθενείς βάσεις.** Όταν οξέα τιτλοδοτούνται με ασθενείς βάσεις, η γραφική παράσταση πριν το ισοδύναμο σημείο είναι όμοια με αυτή που λαμβάνεται με ισχυρή τιτλοδοτούσα βάση. Μετά το ισοδύναμο σημείο, η αγωγιμότητα παραμένει σταθερή παρά τη συνεχή προσθήκη αντιδραστηρίου (Σχήμα 11). Τούτο οφείλεται στο γεγονός ότι η περίσσεια της βάσεως βρίσκεται στο διάλυμα υπό μορφή αδιάστατων μορίων.



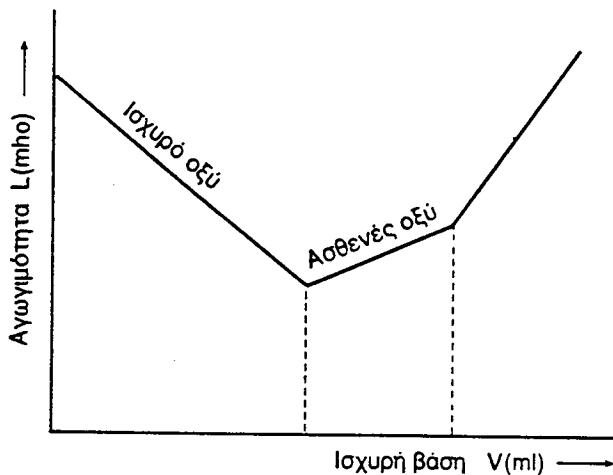
**Σχήμα 11.** Γραφικές παραστάσεις  $L = f(V)$  αγωγιμομετρικής τιτλοδοτήσεως (α) ισχυρού οξέος και (β) ασθενούς οξέος, με ασθενή βάση.

Στην περίπτωση τιτλοδοτήσεως ισχυρού οξέος με ασθενή βάση, η υδρόλυση του άλατος που σχηματίζεται προκαλεί ασάφεια περί το ισοδύναμο σημείο με ελαφρά καμπύλωση των ευθειών στο σημείο τομής. Στην περίπτωση όμως τιτλοδοτήσεως ασθενούς οξέος με ασθενή βάση ο βαθμός υδρολύσεως του άλατος που σχηματίζεται είναι μεγαλύτερος και προκαλείται ασάφεια σε μεγαλύτερη περιοχή του διαγράμματος, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατός ο προσδιορισμός του ισοδύναμου σημείου. Ικανοποιητικά αποτελέ-

σματα λαμβάνονται αν η σταθερά ιονισμού του οξέος ή της βάσεως δεν είναι μικρότερη από  $10^{-5}$ .

**Μίγματα οξέων - ισχυρή βάση.** Αν μίγμα ασθενούς και ισχυρού οξέος τιτλοδοτηθεί με ισχυρή βάση, η πρώτη αντίδραση η οποία πραγματοποιείται είναι η αντικατάσταση των  $H^+$  που προέρχονται από το ισχυρό οξύ από τα κατιόντα της βάσεως. Η αγωγιμότητα στο στάδιο αυτό μεταβάλλεται όπως στην απλή περίπτωση της τιτλοδοτήσεως ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση.

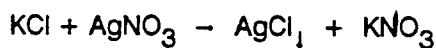
Στη συνέχεια τα μη ιονιζόμενα μόρια του ασθενούς οξέος αντικαθίστανται από τα ίοντα του σχηματιζόμενου άλατος. Στο στάδιο αυτό η αγωγιμότητα αυξάνεται όπως στην απλή περίπτωση τιτλοδοτήσεως ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση. Περαιτέρω ακολουθεί αύξηση της αγωγιμότητας με μεγαλύτερο ρυθμό όπως συμβαίνει στην περίπτωση των ισχυρών αλλά και ασθενών ηλεκτρολυτών (Σχήμα 12).



Σχήμα 12. Γραφική παράσταση της συναρτήσεως  $L = f(V)$  κατά την αγωγιμομετρική τιτλοδότηση μίγματος ισχυρού και ασθενούς οξέος, με ισχυρή βάση.

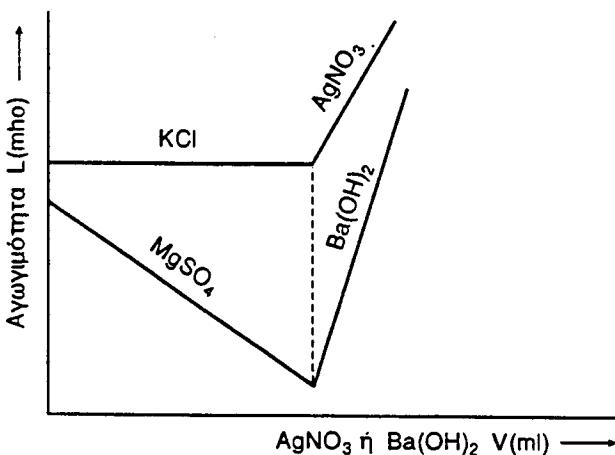
Η γραφική παράσταση στην περίπτωση αυτή περιέχει δύο ισοδύναμα σημεία που αντιστοιχούν το πρώτο στο ισχυρό οξύ και το δεύτερο στο ασθενές οξύ.

**Τιτλοδοτήσεις καθιζήσεως.** Έστω η τιτλοδότηση διαλύματος χλωριούχου καλίου με διάλυμα νιτρικού αργύρου. Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η



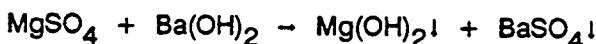
Αρχικά το διάλυμα αποτελείται από ιόντα  $K^+$  και  $Cl^-$ . Κατά τη βαθμιαία προσθήκη του  $AgNO_3$  και λόγω της δυσδιαλυτότητας του  $AgCl$ , σε κάθε στάδιο μέχρι το ισοδύναμο σημείο, το διάλυμα περιέχει ιόντα  $K^+$ , ιόντα  $Cl^-$  που μειώνονται συνεχώς και ιόντα  $NO_3^-$  που συνεχώς αυξάνονται.

Αν από τον πίνακα συγκρίνουμε τις ιοντικές αγωγιμότητες των ιόντων αυτών βλέπουμε ότι είναι πολύ κοντινές. Έτσι η αγωγιμότητα του διαλύματος παραμένει σταθερή μέχρι το ισοδύναμο σημείο και στη συνέχεια αυξάνεται, επειδή αυξάνει ο αριθμός των ιόντων (Σχήμα 13).



Σχήμα 13. Γραφική παράσταση της συναρτήσεως  $L = f(V)$ , κατά την αγωγιμοτυπική τιτλοδότηση: α)  $KCl$  με  $AgNO_3$  και β)  $MgSO_4$  με  $Ba(OH)_2$ .

Κατά την τιτλοδότηση διαλύματος  $MgSO_4$  με διάλυμα  $Ba(OH)_2$  σχηματίζονται δύο πολύ δυσδιάλυτες ενώσεις, του  $BaSO_4$  και του  $Mg(OH)_2$ :



Επομένως, λόγω της συνεχούς μειώσεως των ιόντων  $Mg^{2+}$  και  $SO_4^{2-}$ , η αγωγιμότητα μειώνεται, μέχρι μηδενισμού σχεδόν, στο ισοδύναμο σημείο. Μετά το ισοδύναμο σημείο, η αγωγιμότητα αυξάνεται λόγω αυξήσεως του αριθμού των ιόντων στο διάλυμα με την συνέχιση της προσθήκης του  $Ba(OH)_2$ .

## Βιβλιογραφία

1. "Principles and Applications of Electrochemistry", D.R. Crow, Chapman and Hall, 3rd ed., 1991.
2. "Physical Chemistry", G.W. Castellan, The Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc., 1989.
3. "Επιλογή Εργαστηριακών Ασκήσεων Φυσικοχημείας", Θ. Γιαννακόπουλου, Αθήνα 1951.

## ΑΡΙΘΜΟΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΙΟΝΤΩΝ

### Μεταφορά ιόντων σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα

Κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου σε ιοντικό διάλυμα αφενός λαμβάνει χώρα ηλεκτρόλυση αφετέρου μεταφορά ιόντων μέσα στο διάλυμα προς τα ηλεκτρόδια. Τα φαινόμενα είναι εντελώς διαφορετικά συνδέονται όμως στο βαθμό που ο χώρος των ηλεκτροδίων δρα ως αφετηρία των βαθμίδων μεταβολής συγκεντρώσεως ( $\partial c / \partial x$ ) και δυναμικού ( $\partial \psi / \partial x$ ) (κεφ. "Αγωγιμότητα ηλεκτρολυτών").

'Οπως αναφέρθηκε, στην αγωγιμότητα του διαλύματος συμβάλλουν όλα τα ιόντα του διαλύματος, θετικά και αρνητικά, μεταφέροντας ένα ποσοστό φορτίου και συνεπώς ρεύματος.

Το κλάσμα του ρεύματος που μεταφέρεται από ένα είδος ιόντων στο διάλυμα ως προς το συνολικό διερχόμενο ρεύμα ονομάζεται αριθμός μεταφοράς του ιόντος. Σύμφωνα με τις εξισώσεις (48) και (50) έχομε,

$$t_j = \frac{c_j \lambda_j}{\kappa} = \frac{c_j \lambda_j}{\sum_i c_i \lambda_i} \quad (1)$$

Είναι προφανές ότι ο αριθμός μεταφοράς ενός ιόντος δεν είναι μόνον μία ιδιότητα του ιόντος, αλλά εξαρτάται από τα είδη των ιόντων που υπάρχουν στο διάλυμα και φυσικά τις συγκεντρώσεις τους.

'Εστω ισχυρός ηλεκτρολύτης του τύπου  $A_v^+ B_v^-$  που διέσταται κατά την

$$A_{v+} B_{v-} = v_+ A^{z+} + v_- B^{z-} \quad (2)$$

συγκεντρώσεως  $c$  moles/cm<sup>3</sup> ( $c_+$ ,  $c_-$  συγκέντρωση κατιόντων και ανιόντων αντίστοιχα) και μέστης ταχύτητας  $\bar{u}$  που καθορίζεται από την εξισορρόπηση της δυνάμεως επιταχύνσεως λόγω της εφαρμογής του πεδίου και των δυνάμεων επιβραδύνσεως λόγω της χαλαρωτικής και ηλεκτροφορητικής επιδράσεως.

Το ρεύμα που μεταφέρεται από τα ιόντα του ηλεκτρολύτη ισοδυναμεί με την ταχύτητα μεταφοράς φορτίου, η δε ροή (πυκνότητα ρεύματος) στην οποία συγεισφέρουν κατιόντα και ανιόντα δίνεται από την σχέση,

$$J = F \dot{c}_+ v_+ \bar{u}_+ z_+ + F \dot{c}_- v_- \bar{u}_- z_- \quad (3)$$

σύμφωνα με την εξίσωση (46) της σελ. 152.

Επομένως το κλάσμα της πυκνότητας ροής που πραγματοποιείται από τα κατιόντα και ανιόντα προς την συνολική ροή δίνεται αντίστοιχα από τις σχέσεις

$$t_+ = \frac{\dot{c}_+ v_+ \bar{u}_+ z_+ F}{F (\dot{c}_+ v_+ \bar{u}_+ z_+ + \dot{c}_- v_- \bar{u}_- z_-)} \quad (4\alpha)$$

και

$$t_- = \frac{\dot{c}_- v_- \bar{u}_- z_- F}{F (\dot{c}_+ v_+ \bar{u}_+ z_- + \dot{c}_- v_- \bar{u}_- z_+)} \quad (4\beta)$$

Ως γνωστόν  $u = uE$ , οπότε οι εξισώσεις (4α), (4β) γράφονται,

$$t_+ = \frac{v_+ \dot{c}_+ u_+ z_+}{v_+ \dot{c}_+ u_+ z_+ + v_- \dot{c}_- u_- z_-} \quad (5\alpha)$$

$$t_- = \frac{v_- \dot{c}_- u_- z_-}{v_+ \dot{c}_+ u_+ z_- + v_- \dot{c}_- u_- z_+} \quad (5\beta)$$

Δεδομένου ότι το διάλυμα είναι ηλεκτρικώς ουδέτερο έχομε,

$$|v_+ z_+| = |v_- z_-| \quad (6)$$

Επομένως από τις (5α), (5β) προκύπτει ότι,

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad (7\alpha)$$

$$t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \quad (7\beta)$$

Στην περίπτωση ασθενούς ηλεκτρολύτη βαθμού ιονισμού α, έχομε,

$$J = a \dot{c} F (v_+ z_+ u_+ + v_- z_- u_-) \quad (8)$$

σύμφωνα με την εξίσωση (55) της σελ. 153 και συνεπώς έχομε,

$$t_+ = \frac{a v_+ z_+ \dot{c} u_+}{a \dot{c} (v_+ z_+ u_+ + v_- z_- u_-)} \quad (9\alpha)$$

$$t_- = \frac{av_- z_- \dot{c}u_-}{a\dot{c}(v_+ z_+ u_+ + v_- z_- u_-)} \quad (9\beta)$$

από τις οποίες ομοίως καταλήγομε στις εξισώσεις (7α), (7β).

Σύμφωνα με τις εξισώσεις (50) της σελ. 153,

$$\lambda_+^0 = u_+^0 z_+ F \quad \text{και} \quad \lambda_-^0 = u_-^0 z_- F$$

οι εξισώσεις (7α), (7β) γράφονται,

$$t_+ = \frac{\lambda_+^0 / z_+ F}{\lambda_+^0 / z_+ F + \lambda_-^0 / z_- F} \quad (10\alpha)$$

$$t_- = \frac{\lambda_-^0 / z_- F}{\lambda_+^0 / z_+ F + \lambda_-^0 / z_- F} \quad (10\beta)$$

Από την συνθήκη ηλεκτροουδετερότητας (6) έχομε,

$$t_+^0 = \frac{v_+ \lambda_+^0}{\Lambda^0} \quad (11\alpha)$$

$$t_-^0 = \frac{v_- \lambda_-^0}{\Lambda^0} \quad (11\beta)$$

Οι εξισώσεις (11α), (11β) επιτρέπουν τον προσδιορισμό των ιοντικών αγωγιμοτήτων από μετρήσεις των αριθμών μεταφοράς σε διάφορες συγκεντρώσεις και προεκβολή προς την μηδενική συγκέντρωση παρέχει τις τιμές  $t_+^0$ ,  $t_-^0$ . Οι εξισώσεις (11α), (11β) ισχύουν για ισχυρούς και ασθενείς ηλεκτρολύτες σε άπειρη αραίωση.

Είναι προφανές από τις προηγούμενες εξισώσεις π.χ. (7α), (7β) ότι,

$$t_+ + t_- = 1 \quad (12)$$

Αν στη θέση της ροής του ηλεκτρικού ρεύματος θέσουμε το ηλεκτρικό φορτίο  $Q$  (από τη σχέση  $Q = It/A$ ), που μεταφέρεται από τα ιόντα του ηλεκτρολύτη για δεδομένο χρόνο  $t$ , θα έχουμε ότι:

$$t_+ = \frac{Q t_+}{Q_{\text{ol}}} \quad \text{και} \quad t_- = \frac{Q t_-}{Q_{\text{ol}}} \quad (13)$$

με

$$Qt_+ + Qt_- = Q_{\text{ol}} \quad (14)$$

όπου  $Qt_+$ ,  $Qt_-$  το φορτίο που μεταφέρεται από τα κατιόντα και ανιόντα του ηλεκτρολυτικού διαλύματος αντίστοιχα και  $Q_{\text{ol}}$  το συνολικά μεταφερόμενο ηλεκτρικό φορτίο.

Το φορτίο αυτό  $Q_i$ , που μεταφέρεται από το ίόν "i", είναι ανάλογο προς τη συγκέντρωση  $c_i$  και της ευκινησίας του,  $u_i$ , στο διάλυμα, δηλ.:

$$Q_i = K c_i u_i \quad (15)$$

$$Q_{\text{ol}} = K (c_+ u_+ + c_- u_-) \quad (16)$$

Στην περίπτωση που στο διάλυμα υπάρχουν περισσότερα από δύο ιόντα, είτε γιατί ο ηλεκτρολύτης διίσταται σε περισσότερα από δύο διαφορετικά ιόντα (π.χ.  $K_2HPO_4$ ), είτε γιατί το διάλυμα είναι μίγμα διαφόρων ηλεκτρολυτών (π.χ.  $KCl + NaBr$ ), το ολικό ηλεκτρικό φορτίο  $Q_{\text{ol}}$  που μεταφέρεται κατά την ηλεκτρόλυση, κατανέμεται σε όλα τα υπάρχοντα ιόντα, ανάλογα με τη συγκέντρωση και την ευκινησία καθενός χωριστά (εξίσωση (1)).

Από την εξίσωση (1) προκύπτει ότι, αφού ο αριθμός μεταφοράς ιόντος είναι ανάλογος της συγκεντρώσεως του στο διάλυμα, η τιμή του μπορεί πρακτικά να μηδενιστεί με το να αυξηθούν οι σχετικές συγκεντρώσεις των άλλων ιόντων, αν ιδιαίτεροι πειραματικοί λόγοι επιβάλλουν τούτο.

### Επίδραση της συγκεντρώσεως του ηλεκτρολύτη στους αριθμούς μεταφοράς των ιόντων του

Μικρή μεταβολή της συγκέντρωσης σε πολύ αραιά διαλύματα δεν επιφέρει αξιοσημείωτη μεταβολή στους αριθμούς μεταφοράς των ιόντων του διαλύματος. Στα μη ιδανικά αραιά διαλύματα, η εξάρτηση των αριθμών μεταφοράς από τη συγκέντρωση δίνεται από τη σχέση:

$$t = t_0 - A\sqrt{c} \quad (17)$$

όπου  $t$  ο αριθμός μεταφοράς του ιόντος στη δεδομένη συγκέντρωση  $c$ ,  $t_0$  ο αριθμός μεταφοράς σε άπειρη αραίωση και  $A$  μία σταθερά, που μπορεί να πάρει τιμές θετικές ή αρνητικές. Είναι φανερό ότι, επειδή  $t_+ + t_- = 1$ , αν η σταθερά  $A$  είναι θετική για το ένα ίόν του ηλεκτρολύτη, θα είναι αρνητική για το άλλο ίόν.

Οι αριθμοί μεταφοράς γενικά δεν απέχουν πολύ από την τιμή του 0.5 για τα περισσότερα ιόντα. Εξαίρεση αποτελούν τα ιόντα  $H^+$  και  $OH^-$ , που έχουν μεγάλες τιμές αριθμών μεταφοράς, αποτέλεσμα ειδικού μηχανισμού μεταφοράς των οποίο τα ιόντα αυτά ακολουθούν. Βασική εξάρτηση του αριθμού μεταφοράς ενός ιόντος σε διαλύματα της αυτής συγκεντρώσεως οφείλεται κυρίως στη φύση του αντίθετα φορτισμένου ιόντος του ηλεκτρολύτη. Π.χ. για δύο διαλύματα ιόντων  $Na^+$  της αυτής συγκεντρώσεως  $NaOH$  και  $NaCl$ , ο αριθμός μεταφοράς  $t(Na^+)$  είναι μεγαλύτερος στην περίπτωση του διαλύματος  $NaCl$ , γιατί τα  $OH^-$  είναι περισσότερο ευκίνητα από τα  $Cl^-$  (πίνακας 1).

Πίνακας 1. Αριθμοί μεταφοράς  $t_+$  κατιόντων σε διάφορες συγκεντρώσεις ( $25^\circ C$ ).

Συγκέντρωση	0.01 N	0.05 N	0.10 N
Ηλεκτρολύτης			
HCl	0.825	0.829	0.831
NaOH	0.202	0.189	0.183
LiCl	0.329	0.321	0.317
NaCl	0.392	0.388	0.385
KCl	0.490	0.490	0.490

### Επίδραση της εφυδατώσεως στους αριθμούς μεταφοράς

Εάν συγκρίνουμε τις ιοντικές αγωγιμότητες σε άπειρη αραίωση των ιόντων  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  (κεφ. "Αγωγιμότητα ηλεκτρολυτών", Πίνακας 3) παρατηρούμε ότι αυξάνονται από το  $Li^+$  προς το  $K^+$  ( $z_{Li^+} = 3$ ,  $z_{Na^+} = 11$ ,  $z_{K^+} = 19$ ) δύος αν το ιόν  $K^+$  ήταν το μικρότερο σε μέγεθος (σε υδατικό διάλυμα). Ανάλογα μεταβάλλονται και οι αριθμοί μεταφοράς εφόσον,

$$\lambda_+^0 = t_+^0 \Lambda^0 \quad \text{και} \quad \lambda_-^0 = t_-^0 \Lambda^0 \quad (18)$$

Αντίθετα κατά την σύγκριση των κρυστάλλων των αλογονούχων αλάτων των παραπάνω ιόντων, το ιόν  $K^+$  είναι μεγαλύτερο. Εάν εφαρμόσουμε τον νόμο του Stokes για κάθε ένα ιόν από αυτά έχομε,

$$\lambda_+^0 = \frac{Fez_+}{6\pi\eta r_+} \quad (19)$$

Βλέπομε δηλ. ότι οι ιοντικές αγωγιμότητες ελαττώνονται από το  $Li$  προς το  $K$ .

Η διαφορά αυτή ερμηνεύεται αν δεχθούμε την εφυδάτωση των ιόντων. Το ιόν  $\text{Li}^+$  λόγω της μικρής του ακτίνας δημιουργεί γύρω από αυτό ισχυρότερο πεδίο από ότι τα άλλα ιόντα  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  και συνεπώς συγκρατεί τα αρνητικά άκρα των διπόλων μορίων του  $\text{H}_2\text{O}$  ισχυρότερα. Έτσι το εφυδατωμένο ιόν  $\text{Li}^+$  εμφανίζεται μεγαλύτερο του εφυδατωμένου ιόντος  $\text{Na}^+$  και τούτο του εφυδατωμένου ιόντος  $\text{K}^+$ .

### Μέθοδοι προσδιορισμού του αριθμού μεταφοράς ιόντος

Οι αριθμοί μεταφοράς προσδιορίζονται με τρεις κυρίως μεθόδους i) την μέθοδο Hittorf, ii) την μέθοδο της κινούμενης οριακής στιβάδας και iii) μεθόδους που στηρίζονται σε μετρήσεις ηλεκτρεγερτικής δυνάμεως γαλβανικών στοιχείων και αναφέρονται στο αντίστοιχο κεφάλαιο (Γαλβανικά στοιχεία).

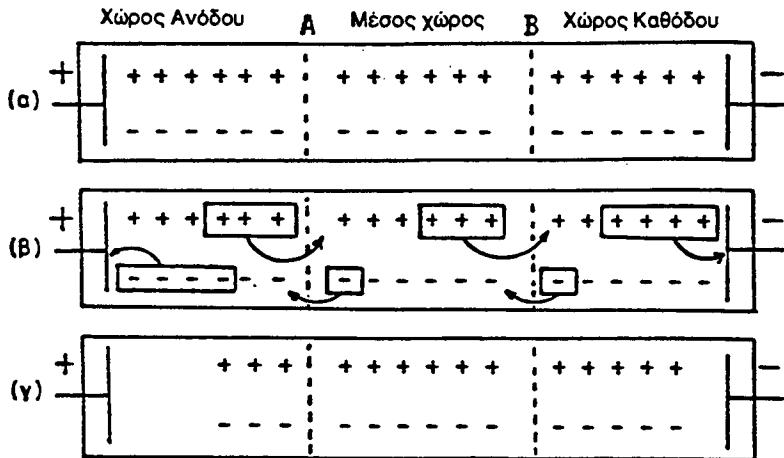
#### Μέθοδος Hittorf

Αποτέλεσμα της διαφορετικής ευκινησίας, που τα ιόντα ενός ηλεκτρολύτη εμφανίζουν κατά την εφαρμογή ομογενούς ηλεκτρικού πεδίου, είναι οι διαφορετικές μεταβολές της συγκεντρώσεως του ηλεκτρολύτη στους χώρους γύρω από τα ηλεκτρόδια κατά την ηλεκτρόλυση.

Πριν ακόμη ο Kohlrausch εκφράσει το νόμο της ανεξάρτητης οδεύσεως των ιόντων είχε διατυπωθεί η άποψη ότι κάθε ιόν συμβάλλει στη μεταφορά του ηλεκτρικού φορτίου κατά τη δίοδο του ρεύματος. Το 1853, ο Hittorf επενόησε μέθοδο προσδιορισμού της συνεισφοράς των ιόντων στη μεταφορά του ηλεκτρικού φορτίου από τις μεταβολές των συγκεντρώσεων στην περιοχή των ηλεκτροδίων λόγω μεταφοράς των ιόντων προς αυτά δια μέσου του διαλύματος και λόγω αντιδράσεων σ' αυτά.

Για την καλύτερη κατανόηση του φαινομένου, ας θεωρήσουμε ότι το όλο διάλυμα ηλεκτρολύτη  $MA$  ( $= M^+ + A^-$ ), που βρίσκεται μέσα σ' ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο, χωρίζεται νοερά σε τρεις περιοχές με τα διαφράγματα  $A$  και  $B$ . Έχουμε δηλ. τρεις διάκριτους χώρους, το χώρο ανόδου, τον κεντρικό χώρο και το χώρο καθόδου. Πριν αρχίσει η ηλεκτρόλυση οι συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη  $MA$ , και στους τρεις χώρους, είναι ίδιες (Σχήμα 1a). Στο σχήμα αυτό κάθε σημείο (+) ή (-) παριστάνει ένα γραμμοϊσοδύναμο κατιόντος ή ανιόντος αντίστοιχα.

Αν στο στοιχείο αυτό τα ηλεκτρόδια είναι αδρανή (π.χ. ηλεκτρόδια Pt) και από το διάλυμα περάσει ποσότητα ηλεκτρικού φορτίου ίση με 1 ηλεκτρικό ισοδύναμο (1 F), τότε τα κατιόντα οδεύουν προς την κάθοδο και τα ανιόντα προς την άνοδο, σε ποσά χημικώς ισοδύναμα μεταξύ τους, δημιουργώντας ένα γραμμοϊσοδύναμο κατιόντος ή ανιόντος αντίστοιχα.



**Σχήμα 1.** Σχηματική παράσταση των μεταβολών των συγκεντρώσεων των ιόντων ηλεκτρολύτη, κατά την ηλεκτρόλυση και διόδο ηλεκτρικού φορτίου.

Αν η ευκινησία του κατιόντος είναι τριπλασία αυτής του ανιόντος, ( $u_+ = 3u_-$ ), και από το στοιχείο περάσει ηλεκτρικό φορτίο ίσο με 4F, τότε στην άνοδο εκφορτίζονται 4 γραμμοίσοδύναμα ανιόντων και στην κάθοδο 4 γραμμοίσοδύναμα κατιόντων, ενώ από κάθε τομή παράλληλη προς τα ηλεκτρόδια διέρχονται 4F, δύο τα 3F μεταφέρονται από τα κατιόντα και το 1F μεταφέρεται από τα ανιόντα αντίθετα (Σχήμα 1β).

Η τελική κατάσταση παρουσιάζεται στο Σχήμα 3γ. Η μεταβολή των γραμμοίσοδύναμων του κατιόντος στην άνοδο είναι:

$$(\Delta n_+)_a = u^+ = 3$$

και των ανιόντων στην κάθοδο

$$(\Delta n)_K = u^- = 1$$

Ο λόγος δηλ. των μεταβολών της συγκεντρώσεως ισούται με το λόγο των ευκινησιών:

$$(\Delta n_+)_a / (\Delta n)_K = u_+ / u_- = 3$$

Αν από το διάλυμα περάσει ποσότητα ηλεκτρικού φορτίου Q, τότε τα κατιόντα, σύμφωνα με τον ορισμό του αριθμού μεταφοράς, μεταφέρουν φορτίο  $Qt_+$  και τ' ανιόντα  $Qt_-$ , δηλ. τα γραμμοίσοδύναμα των κατιόντων που

οδεύουν από το χώρο ανόδου στο κεντρικό χώρο και από το κεντρικό χώρο προς το χώρο της καθόδου είναι  $Qt_+/F$  και των ανιόντων από την κάθοδο προς την άνοδο αντίστοιχα  $Qt_-/F$ . Στην κάθοδο αποφορτίζονται  $Q/F$  γραμμοϊσοδύναμα κατιόντων και στην άνοδο  $Q/F$  γραμμοϊσοδύναμα ανιόντων. Άρα θα έχουμε:

$$(\Delta n_-)_\alpha = -\frac{Q}{F} + \frac{Qt_-}{F} = -\frac{Q(1-t_-)}{F} = -\frac{Qt_+}{F} \quad (20)$$

$$(\Delta n_+)_\kappa = -\frac{Q}{F} + \frac{Qt_+}{F} = -\frac{Q(1-t_+)}{F} = -\frac{Qt_-}{F} \quad (21)$$

Βλέπουμε δηλ. ότι στην περιοχή καθόδου η συγκέντρωση των κατιόντων και των ανιόντων μειώνεται κατά  $Qt_-/F$  γραμμοϊσοδύναμα, δηλ. συνολικά έχουμε μείωση της συγκεντρώσεως του ηλεκτρολύτη MA κατά  $Qt_-/F$  γραμμοϊσοδύναμα. Κατά τον ίδιο τρόπο στην περιοχή της ανόδου η συγκέντρωση των κατιόντων και των ανιόντων μεταβάλλεται κατά  $Qt_+/F$  γραμμοϊσοδύναμα, επομένως έχουμε συνολική μείωση της συγκεντρώσεως του ηλεκτρολύτη κατά  $Qt_+/F$  γραμμοϊσοδύναμα.

Οι μεταβολές που πραγματοποιούνται στην περιοχή της ανόδου και καθόδου κατά την ηλεκτρόλυση ηλεκτρολύτη MA, όταν διέρχεται 1 ισοδύναμο φορτίου (1F) παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 2.

Αν σε σειρά με το ηλεκτρολυτικό στοιχείο συνδέουμε ένα κουλόμετρο, σύμφωνα με τους νόμους του Faraday, θ' αποτεθεί στην κάθοδο του κουλομέτρου ο ίδιος αριθμός γραμμοϊσοδυνάμων  $Cu^{++}$  μ' αυτόν των γραμμοϊσοδυνάμων του κατιόντος  $M^+$ , που αποτίθενται στην κάθοδο του ηλεκτρολυτικού στοιχείου. Προκύπτει δηλ. ότι:

$$t_+ = \frac{Qt_+}{F} = \frac{Qt_+/F}{Q/F} = \quad (22)$$

$$= \frac{\text{Μεταβολή γραμμοϊσοδυνάμων } M^+ \text{ στο χώρο ανόδου}}{\text{γραμμοϊσοδύναμα } Cu^{++} \text{ ή } M^+ \text{ που αποτέθηκαν στην κάθοδο του κουλομέτρου ή του ηλεκτρολυτικού στοιχείου αντίστοιχα}}$$

Στην περίπτωση που τα ηλεκτρόδια είναι της ίδιας φύσεως με τα κατιόντα του ηλεκτρολύτη, π.χ. ηλεκτρόδια Ag σε διάλυμα  $AgNO_3$ , τότε έχουμε χημικές μεταβολές στην περιοχή των ηλεκτροδίων που πρέπει να ληφθούν υπόψη στον υπολογισμό της μεταβολής των συγκεντρώσεων. Κατά τη διέλευση φορτίου Q έχουμε αύξηση της συγκεντρώσεως του ηλεκτρολύτη στο χώρο ανόδου λόγω διαλύσεως της ανόδου του στοιχείου, οπότε  $Q/F$  γραμμοϊσοδύναμα κατιόντων εισέρχονται στο χώρο της ανόδου, ενώ απομα-

**Πίνακας 2.** Μεταβολή συγκεντρώσεως στους χώρους των ηλεκτροδίων κατά την ηλεκτρόλυση.

Χώρος Ανόδου	Κεντρικός χώρος	Χώρος Καθόδου
Απόθεση 1 γραμμοϊσοδύναμου ιόντος $A^-$ .	Εισοδος $t_+$ γραμμοϊσοδύναμου ιόντος $M^+$	Απόθεση 1 γραμμοϊσοδύναμου ιόντος $M^+$ .
Απομάκρυνση $t_+$ γραμμοϊσοδυνάμων ιόντος $M^+$ .	Απομάκρυνση $t_+$ γραμμοϊσοδυνάμων ιόντος $M^+$	Απομάκρυνση $t_-$ γραμμοϊσοδυνάμων ιόντος $A^-$ .
Εισοδος $t_-$ γραμμοϊσοδυνάμων ιόντος $A^-$ .	Εισοδος $t_-$ γραμμοϊσοδύναμων ιόντος $A^-$ .	Εισοδος $t_+$ γραμμοϊσοδυνάμων ιόντος $M^+$ .
<b>Τελικό αποτέλεσμα</b> Απώλεια $(1-t_-) = t_+$ γραμμοϊσοδυνάμων ιόντος $A^-$ . Απώλεια $t_+$ γραμμοϊσοδύναμων ιόντος $M^+$ .	<b>Τελικό αποτέλεσμα</b> Καμιά μεταβολή στη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη $MA$ .	<b>Τελικό αποτέλεσμα</b> Απώλεια $(1-t_+) = t_-$ γραμμοϊσοδυνάμων ιόντος $M^+$ . Απώλεια $t_-$ γραμμοϊσοδυνάμων ιόντος $A^-$ .
<b>Συνολικά</b> Απώλεια $t_+$ γραμμοϊσοδύναμων $(\Delta n)_A = t_+$ ηλεκτρολύτη $MA$ .		<b>Συνολικά</b> Απώλεια $t_-$ γραμμοϊσοδυνάμων $(\Delta n)_K = t_-$ ηλεκτρολύτη $MA$ .

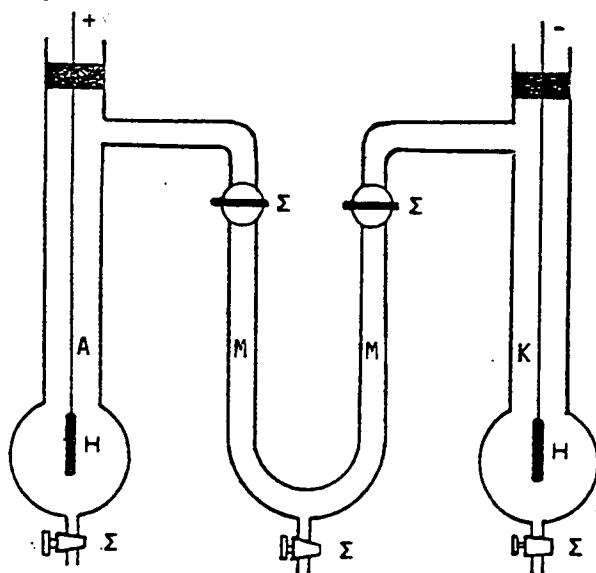
κρύνονται  $Q \cdot t_+ / F$  γραμμοϊσοδύναμα κατιόντων, δηλ. έχουμε συνολικά αύξηση της συγκεντρώσεως κατά

$$(\Delta n_+)_A = \frac{Q - Qt_+}{F} = \frac{Qt_-}{F} \quad (23)$$

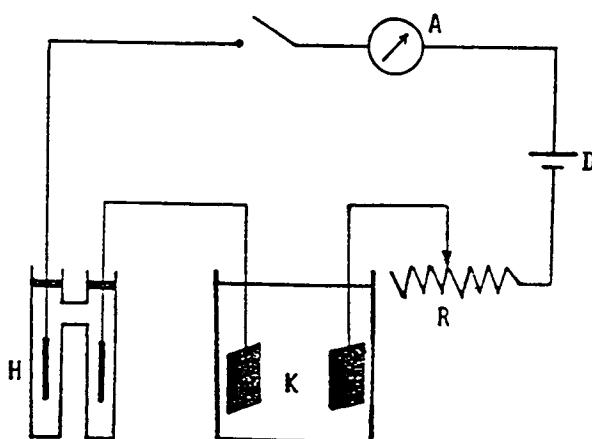
γραμμοϊσοδύναμα. Αντίστοιχη μεταβολή συμβαίνει στο χώρο της καθόδου.

Επομένως αν κατασκευασθεί μια ηλεκτρολυτική κυψέλη στην οποία ν' αποφεύγεται η διάχυση μεταξύ ανόδου και καθόδου, τότε οι μεταβολές των συγκεντρώσεων του ηλεκτρολύτη γύρω από τα ηλεκτρόδια είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό των αριθμών μεταφοράς. Μια τέτοια ηλεκτρολυτική κυψέλη είναι η συσκευή Hittorf.

Για τον προσδιορισμό των αριθμών μεταφοράς με τη μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται η ομώνυμη συσκευή (Σχήμα 2) και ένα κατάλληλο ηλεκτρικό κύκλωμα του οποίου η συνδεσμολογία δίνεται (Σχήμα 3). Το κύκλωμα αποτελείται από πηγή συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος  $D$ , ρυθμιστική αντίσταση  $R$ , μιλιαμπερόμετρο  $A$ , κουλόμετρο  $K$  και τη συσκευή Hittorf  $H$ .



**Σχήμα 2.** Συσκευή Hittorf: Α χώρος ανόδου, Μ μέσος χώρος, Κ χώρος καθόδου, Η ηλεκτρόδια, Σ στρόφιγγες.



**Σχήμα 3.** Σχηματική παράσταση του ηλεκτρικού κυκλώματος για τον προσδιορισμό του αριθμού μεταφοράς με δεδομένα ηλεκτρόλυσης: Α αμπερόμετρο, D τροφοδοτικό συνεχούς ρεύματος, K κουλόμετρο και Η συσκευή Hittorf.

Η συσκευή Hittorf αποτελείται από τρεις χώρους (χώρο ανόδου Α, μέσο χώρου Η, χώρο καθόδου Κ) τοποθετείται δε σε σειρά με το κουλόμετρο Κ, για τη μέτρηση του φορτίου που διέρχεται κατά την ηλεκτρόλυση. Και τα δύο συνδέονται με πηγή συνεχούς ρεύματος D μέσω της ρυθμιστικής αντιστάσεως

R και του μιλλιαμπερομέτρου για τη ρύθμιση της πυκνότητας του ρεύματος σε ορισμένη τιμή. Η συσκευή Hittorf γεμίζεται με διάλυμα ηλεκτρολύτη, ο οποίος κατά τη διάστασή του δίνει το ίόν του οποίου θέλουμε να προσδιορίσουμε τον αριθμό μεταφοράς. Το κύκλωμα κλείνεται και το διάλυμα ηλεκτρολύτη για χρονικό διάστημα αρκετό, ώστε να έχουμε εμφανή μεταβολή συγκεντρώσεων στην περιοχή των ηλεκτροδίων. Από την μεταβολή των συγκεντρώσεων στους δύο χώρους και την αύξηση του βάρους της καθόδου του κουλομέτρου, βρίσκομε τους αριθμούς μεταφοράς.

Η μέθοδος Hittorf παρουσιάζει πολλές δυσκολίες. Η συνεχής αύξηση της διαφοράς των συγκεντρώσεων, η οποία επέρχεται με τη δύοδο του ρεύματος, έχει σαν αποτέλεσμα τη διάχυση του ηλεκτρολύτη από περιοχές μεγαλύτερης, προς περιοχές μικρότερης συγκεντρώσεως. Το γεγονός αυτό τείνει ν' ανατρέψει το αποτέλεσμα που προσπαθούμε να μετρήσουμε. Για να περιορίσουμε τη διάχυση, το πείραμα δεν πρέπει να διαρκεί πολύ χρόνο. Από την άλλη πλευρά, ο χρόνος δεν πρέπει να είναι μικρός, γιατί οι μεταβολές των συγκεντρώσεων που πραγματοποιούνται είναι πολύ μικρές. Η ένταση του ρεύματος πρέπει να είναι μικρή, διότι σε μεγάλες τιμές εντάσεως παρατηρείται θέρμανση, η οποία προκαλεί επίσης φαινόμενα μεταφοράς. Παρ' όλα αυτά η μέθοδος Hittorf δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα.

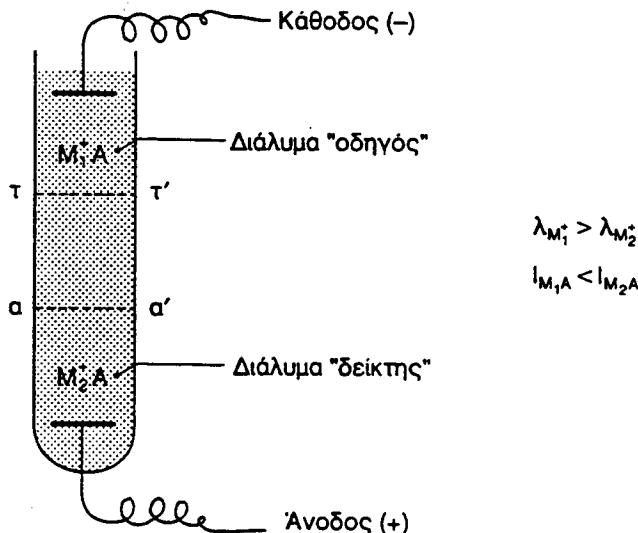
### Μέθοδος της κινούμενης διαχωριστικής στιβάδας (Moving Boundary)

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη μέτρηση της μετατόπισης της διαχωριστικής επιφάνειας μεταξύ δύο διαλυμάτων ηλεκτρολυτών κατά τη δύοδο του ρεύματος. Η μέθοδος τελειοποιήθηκε από τον MacInnes και τους συνεργάτες του και δίνει αποτελέσματα μεγάλης ακρίβειας.

Η αρχή της μεθόδου αυτής στηρίζεται στην μέτρηση της κινήσεως μιας σαφώς διακεκριμένης διαχωριστικής επιφάνειας μεταξύ δύο ηλεκτρολυτών διαφορετικής πυκνότητας ώστε να μην αναμιγνύονται, η οποία προκαλείται από την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου.

Οι δύο ηλεκτρολύτες έχουν κοινόν ανιόν (π.χ.  $M_1^+ A^-$  και  $M_2^+ A^-$ ) εφόσον ζητείται ο αριθμός μεταφοράς του κατιόντος  $M_1^+$  και κοινό κατίον (π.χ.  $M^+ A_1^-$  και  $M^+ A_2^-$ ) εφόσον ζητείται ο αριθμός μεταφοράς του ανιόντος  $A_1^-$ . Το διάλυμα που περιέχει το ίόν του οποίου ζητείται ο αριθμός μεταφοράς ονομάζεται συνήθως διάλυμα "οδηγός" (leading solution) και το άλλο διάλυμα "δείκτης" (indication solution).

Οι δύο ηλεκτρολύτες τοποθετούνται σε στενό κατακόρυφο σωλήνα που περιλαμβάνει δύο ηλεκτρόδια (Σχήμα 4). Στην περίπτωση των ηλεκτρολυτών  $M_1^+ A^-$ ,  $M_2^+ A^-$  όπου ζητείται ο αριθμός μεταφοράς  $i^+$  του  $M_1^+$ , ο ηλεκτρολύτης  $M_1 A$  είναι σε επαφή με ηλεκτρόδιο (κάθοδος) του μετάλλου  $M_1$ . Η άνοδος αποτελείται συνήθως από Cu ή Cd. Με την εφαρμογή του πεδίου η άνοδος διαλύεται και ένα διάλυμα  $CuA_2$  ή  $CdA_2$  σχηματίζεται γύρω από το ηλεκτρό-



**Σχήμα 4.** Απεικόνιση της μετακίνησης της διαχωριστικής στιβάδας των διαλυμάτων ηλεκτρολυτών  $M_1A$  και  $M_2A$ , κατά την διόδο ηλεκτρικού ρεύματος.

διο. Το διάλυμα που χρησιμοποιείται ως "δείκτης" πρέπει αφενός να έχει πυκνότητα  $\rho_{M_2A} > \rho_{M_1A}$ , η δε ιοντική αγωγιμότητα του  $M_2^+$  να είναι μικρότερη του  $M_1^+$ .

'Όταν ρεύμα διέρχεται από τον σωλήνα κατά τη διεύθυνση του βέλους (Σχήμα 4), τα κατιόντα οδεύουν προς την αντίθετη διεύθυνση. Η διαχωριστική επιφάνεια θα μετακινείται κατά τη φορά του ρεύματος και το κατιόν  $M_2^+$  θ' αντικαθίσταται από το κατιόν  $M_1^+$ , δηλ. ο ηλεκτρολύτης  $M_2A$  αντικαθιστά τον ηλεκτρολύτη  $M_1A$ .

Αν δια μέσου των διαλυμάτων διέλθει ηλεκτρικό φορτίο  $F$ , η διαχωριστική επιφάνεια θα μετακινηθεί από τη θέση  $a-a'$  στη θέση  $\tau-\tau'$  και ο όγκος  $V$  του διαλύματος του ηλεκτρολύτη (εκφρασμένος σε  $\text{cm}^3$ ), που περιέχεται μεταξύ των θέσεων  $a-a'$  και  $\tau-\tau'$ , αντικαθίσταται από το διάλυμα του ηλεκτρολύτη  $M_2A$ . Αν  $c$  η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη  $M_1A$  σε γραμμοϊσοδύναμα ανά  $\text{dm}^{-3}$ , τότε  $cV$  γραμμοϊσοδύναμα κατιόντος περιέχονται σε όγκο  $V$  και έχουν φορτίο  $cVF$ .

$$\text{Φορτίο ιόντων } M_1^+ = cVF \quad (24)$$

Εάν το ηλεκτρικό πεδίο εφαρμοσθεί επί χρόνον  $t$  και διέλθει ρεύμα εντάσεως  $i$ , το φορτίο που μεταφέρουν τα ιόντα  $M_1^+$  είναι,

$$\text{Φορτίο ιόντων } M_1^+ = i^+ t \quad (25)$$

Από τις εξ. (23) και (24) προκύπτει ότι:

$$t_1^+ = \frac{c_1 VF}{it} \quad (26)$$

Με τον ίδιο συλλογισμό προσδιορίζεται ο αριθμός μεταφοράς ενός ανιόντος, αν χρησιμοποιήσουμε στην περίπτωση αυτή ηλεκτρολύτες με κοινό κατιόν.

Η επιτυχής εφαρμογή της μεθόδου της "κινούμενης διαχωριστικής στιβάδας" προϋποθέτει ότι, α) Δεν έχουμε υπολογίσμα φαινόμενα μίξεως ή διαχύσεως. β) Δεν υπάρχουν μεταβολές στον δύκο που να επηρεάζουν τη θέση της διαχωριστικής επιφάνειας.

Για την ακρίβεια των αποτελεσμάτων, κατά τη μέθοδο αυτή, θα πρέπει η διαχωριστική επιφάνεια των δύο ηλεκτρολυτών να είναι λεπτή και σαφής. Τούτο επιτυγχάνεται, εφόσον  $\rho_{M_2A} > \rho_{M_1A}$  και  $\lambda_{M_2^+} < \lambda_{M_1^+}$  δημιουργώντας προαναφέρθηκε, υπό την προϋπόθεση ότι τα δύο ιόντα αποκτούν την ίδια ταχύτητα οδεύσεως υπό την επιδραση του πεδίου. Στην περίπτωση αυτή ο δύκος V που καλύπτεται από την κίνηση των δύο ιόντων είναι κοινός. Εάν η εξίσωση (26) εφαρμοσθεί και για το κατιόν  $M_2^+$  έχομε,

$$t_2^+ = \frac{c_2 VF}{it} \quad (26')$$

Από τις εξισώσεις (26), (26') έχομε,

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{t_2^+}{t_1^+} \quad (27)$$

προϋπόθεση που επίσης πρέπει να ισχύει για την ακρίβεια των αποτελεσμάτων.

Συμπερασματικά η μέθοδος της κινούμενης διαχωριστικής στιβάδας είναι ταχύτερη και ακριβέστερη της μεθόδου Hittorf αλλά απαιτεί σχετική επιδεξιότητα.

### Βιβλιογραφία

1. "Principles and Applications of Electrochemistry", D.R. Crow, Chapman and Hall, 3rd ed., 1991.
2. "Physical Chemistry", G.W. Castellan, The Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc., 1989.
3. "Επιλογή Εργαστηριακών Ασκήσεων Φυσικοχημείας", Θ. Γιαννακόπουλου, Αθήνα 1951.

## IV. ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

### Εισαγωγή

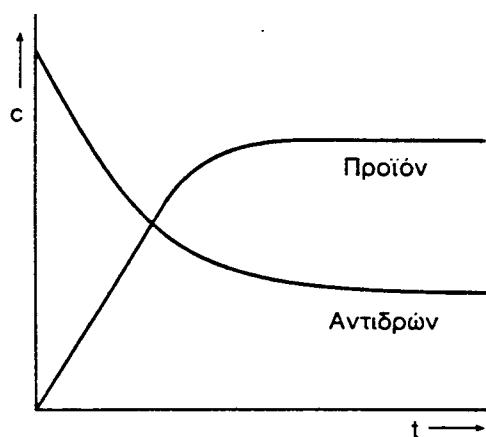
Η γέννηση της Χημικής Κινητικής συχνά θεωρείται ότι έγινε κατά το έτος 1850 όταν ο Γερμανός Χημικός Wilhelmy μελέτησε την ταχύτητα υβρετοποιήσεως του καλαμοσάκχαρου με μετρήσεις της γωνίας περιστροφής δέσμης επιπέδου πολωμένου φωτός μέσω διαλύματος σακχάρεως συναρτήσεις του χρόνου. Αυτή η πρωτοποριακή μελέτη είχε μεγάλη σπουδαιότητα καθώς ήταν η πρώτη φορά που έγινε ποσοτική αντιμετώπιση της ταχύτητας αντιδράσεως. Ο Wilhelmy ερμήνευσε επίσης την πορεία της αντιδράσεως με χρήση διαφορικής εξισώσεως και πρότεινε εμπειρική εξίσωση για την εξάρτηση της ταχύτητας από την θερμοκρασία.

Την εργασία του Wilhelmy ακολούθησαν οι Γάλλοι Χημικοί Berthelot και de Saint-Gilles, οι οποίοι το έτος 1862 δημοσίευσαν τα αποτελέσματα μελέτης της αντιδράσεως μεταξύ αιθυλικής αλκοόλης και οξεικού οξέος προς οξεικόν αιθυλεστέρα και νερό. Η εργασία αυτή αφορούσε κυρίως την ισορροπία που επήρχετο μετά πάροδο ικανοποιητικού χρονικού διαστήματος και έλαβαν κάποια αποτελέσματα σχετικά με την ταχύτητα αντιδράσεως της αιθανόλης και του οξεικού οξέος, η οποία βρέθηκε ότι είναι ανάλογη προς το γινόμενο των συγκεντρώσεων των αντιδρώσων ουσιών. Την ίδια περίοδο εποχή (1865-1867) ο Χημικός Harcouet επεξέτεινε τα πειράματα προγενεστέρων Χημικών και προέβη σε λεπτομερείς πειραματικές ανακαλύψεις όσον αφορά τις αντιδράσεις μεταξύ υπεροξειδίου του υδρογόνου αφενός και μεταξύ υπερμαγγανικού καλίου και οξαλικού οξέος αφετέρου. Αυτός εστίασε την προσοχή του στην επίδραση της ταχύτητας αντιδράσεως επί της συγκεντρώσεως των αντιδρώντων συστατικών. Τα αποτελέσματα του υπέστησαν μαθηματική ανάλυση από τον Μαθηματικό Esson που χρησιμοποίησε ολοκληρωμένες μορφές διαφορικών εξισώσεων, δηλαδή διεργασίες ανάλογες με αυτές που χρησιμοποιούνται σήμερα. Οι εξισώσεις που προέκυψαν παρείχαν την ποσότητα του σχηματιζομένου προϊόντος συναρτήσει του χρόνου για αντιδράσεις "πρώτης τάξεως", στις οποίες η ταχύτητα είναι ανάλογη προς την συγκέντρωση μιας μόνης αντιδρώσας ουσίας, και για αντιδράσεις δευτέρας τάξεως, στις οποίες η ταχύτητα είναι ανάλογη προς το γινόμενο των δύο συγκεντρώσεων.

Αντικείμενο της Χημικής Κινητικής αποτελεί η μελέτη των ταχυτήτων των χημικών αντιδράσεων καθώς και των παραγόντων που τις επηρεάζουν, όπως θερμοκρασία, πίεση και συγκεντρώσεις των συστατικών που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση. Τέτοιες μελέτες έχουν μεγάλη σπουδαιότητα προβλέποντας σημαντικές μαρτυρίες ως προς τους μηχανισμούς των χημικών διεργασιών. Πολύτιμα τεκμήρια όσον αφορά τους μηχανισμούς προβλέπονται επίσης από μη κινητικές έρευνες όπως η ανίχνευση ενδιαμέσων σταδίων αντιδράσεων και μελέτες ανταλλαγής ισοτόπων, η γνώση όμως του μηχανισμού αντιδράσεως μπορεί να πραγματοποιηθεί ικανοποιητικά μόνον μετά από προσεκτική κινητική έρευνα. 'Όμως και τότε δεν μπορεί να εξαχθεί θετικό συμπέρασμα καθόσον κατοπινές διερευνήσεις είναι δυνατόν να αποκαλύψουν μη αναμενόμενες πολύπλοκες καταστάσεις. Η κινητική μελέτη μπορεί να αναιρέσει ένα μηχανισμό όχι όμως και να επιβεβαιώσει εντελώς έναν άλλον.

### Μετρήσεις ταχυτήτων

Η παρακολούθηση της πορείας μιας αντιδράσεως γίνεται με πολλές μεθόδους, όπως μεταβολές πιέσεως, pH, δείκτου διαθλάσεως, όγκου, θερμικής αγωγιμότητας καθώς και μεταβολές στην απορρόφηση σε ένα ή περισσότερα μήκη κύματος. Εφόσον οι ταχύτητες των πλείστων χημικών αντιδράσεων είναι πολύ ευαίσθητες ως προς τη θερμοκρασία, το δοχείον αντιδράσεως πρέπει να φυλάσσεται εντός θερμοστάτου, ώστε να διατηρείται η θερμοκρασία του πειράματος σταθερά. Σε μερικές περιπτώσεις είναι απαραίτητο να ελέγχεται η πίεση. Δεν έχει σημασία ποιά ιδιότητα επιλέγεται προς μέτρηση, διότι τα δεδομένα μπορούν τελικώς να ερμηνευθούν ως μεταβολή της συγκεντρώσεως



Σχήμα 1. Μεταβολή της συγκεντρώσεως συναρτήσει του χρόνου.

ενός αντιδρώντος συστατικού ή προϊόντος. Το σχήμα 1 δείχνει αυτή τη μεταβολή για ένα αντιδρών συστατικό αφενός και για ένα προϊόν αφετέρου. Η συγκέντρωση κάθε αντιδρώντος συσταστικού ελαττώνεται από την αρχική της τιμή προς αυτήν της ισορροπίας, ενώ η συγκέντρωση του προϊόντος αυξάνεται από την αρχική της τιμή (συνήθως μηδέν) στην τιμή της ισορροπίας. Πριν γίνει λεπτομερής περιγραφή των καμπυλών, περιγράφονται πρωταρχικά οι διάφοροι νόμοι ταχυτήτων που βρέθηκαν πειραματικά. Κατόπιν ερμηνεύονται αυτοί οι νόμοι με δρους των μοριακών διεργασιών που εμπλέκονται.

Έστω η ακόλουθη χημική εξίσωση στη γενική της μορφή:

$$\sum_{i=1}^r v_i X_i = 0 \quad (1)$$

όπου  $X_i$  είναι ο χημικός τύπος του χημικού είδους i που συμμετέχει στη χημική αντίδραση και  $v_i$  είναι ο αντίστοιχος στοιχειομετρικός συντελεστής. Στην περίπτωση αυτή συμβατικώς καθορίζεται το πρόσημο των συντελεστών ως αρνητικό για τα καταναλισκόμενα και ως θετικό για τα παραγόμενα κατά την αντίδραση είδη. Ο αριθμός των γραμμομορίων του συστατικού i,  $n_i$ , δίνεται από την εξίσωση,

$$n_i = n_i^0 + v_i \xi \quad (2)$$

όπου  $\xi$  είναι η μεταβλητή προόδου της αντιδράσεως ή συντεταγμένη αντιδράσεως και ορίζεται δια της σχέσεως,

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{dn_1}{v_1} = \frac{dn_2}{v_2} = \dots = \frac{dn_r}{v_r} \quad (3)$$

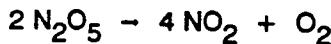
Η σχέση (2) αν παραγωγισθεί ως προς το χρόνο, προκύπτει ότι,

$$\frac{dn_i}{dt} = v_i \frac{d\xi}{dt} \quad \text{ή} \quad \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad (4)$$

Ορίζεται ως ταχύτητα αντιδράσεως η ταχύτητα αυξήσεως της μεταβλητής προόδου της αντιδράσεως συναρτήσει του χρόνου,

$$\text{ταχύτητα αντιδράσεως} = \frac{d\xi}{dt} \quad (5)$$

Έστω η εξίσωση,



Δια χρήσεως της εξισώσεως (4) προκύπτει ο συσχετισμός της ταχύτητας αντιδράσεως με τις μεταβολές των αριθμών των γραμμομορίων,

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dn_{N_2O_5}}{dt} = \frac{1}{4} \frac{dn_{NO_2}}{dt} = \frac{dn_{O_2}}{dt} \quad (6)$$

καθόσον

$$-\frac{dn_{N_2O_5}}{dt} = \text{ταχύτητα καταναλώσεως } N_2O_5$$

$$\frac{dn_{NO_2}}{dt} = \text{ταχύτητα σχηματισμού } NO_2$$

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = \text{ταχύτητα σχηματισμού } O_2$$

Η ταχύτητα αντιδράσεως είναι ίση με το ήμιου της ταχύτητας καταναλώσεως του  $N_2O_5$  ή με το τέταρτον της ταχύτητας σχηματισμού του  $NO_2$  ή με την ταχύτητα σχηματισμού του  $O_2$ .

Τελικώς επιλέγεται μια ευκόλως μετρούμενη ιδιότητα του συστήματος  $Z$ , με γνωστή την εξάρτηση του αριθμού των moles ή των συγκεντρώσεων των διαφόρων ουσιών που συμμετέχουν στην αντίδραση, δηλαδή, γνωρίζοντας την συνάρτηση,

$$Z = Z (n_1, n_2, n_3, \dots)$$

ισχύει τότε

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{\partial Z}{\partial n_1} \cdot \frac{\partial n_1}{\partial t} + \frac{\partial Z}{\partial n_2} \cdot \frac{\partial n_2}{\partial t} + \dots \quad (7)$$

Η (7) λόγω της (4) γίνεται,

$$\frac{dZ}{dt} = \left( v_1 \frac{\partial Z}{\partial n_1} + v_2 \frac{\partial Z}{\partial n_2} + \dots \right) \frac{d\xi}{dt} \quad (8)$$

ή

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{\frac{dZ}{dt}}{v_1 \frac{\partial Z}{\partial n_1} + v_2 \frac{\partial Z}{\partial n_2} + \dots} \quad (9)$$

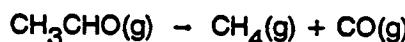
Αυτή είναι η απαιτούμενη σχέση μεταξύ της ταχύτητας αντιδράσεως,  $d\xi/dt$ , και της ταχύτητας μεταβολής της μετρούμενης ιδιότητας συναρτήσει του

χρόνου,  $dZ/dt$ . Εάν ο λόγος του συστήματος είναι σταθερός, τότε  $n_i = c_i V$  και η σχέση (9) γίνεται,

$$\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{\frac{dZ}{dt}}{v_1 \frac{\partial Z}{\partial \xi_1} + v_2 \frac{\partial Z}{\partial \xi_2} + \dots} \quad (10)$$

Ως μονάδα όγκου επιλέγεται το λίτρο και ως μονάδα συγκεντρώσεως το mol/lit.

*Παράδειγμα.* Η ταχύτητα αποσυνθέσεως της ακεταλδεΰδης, μελετάται δια μετρήσεως της πιέσεως σε ένα σύστημα υπό σταθερόν όγκον και θερμοκρασία. Να εκφρασθεί η ταχύτητα αντιδράσεως δια μεταβολής αυτής συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η αντίδραση είναι,



οπότε οι αριθμοί των γραμμομορίων είναι ίση προς,

$$n_1 = n^0 - \xi, \quad n_2 = 0 + \xi, \quad n_3 = 0 + \xi$$

Η δε πίεση λαμβάνει την εξής μορφή,

$$P = (n_1 + n_2 + n_3) \frac{RT}{V} = (n^0 - \xi + \xi + \xi) \frac{RT}{V} = (n^0 + \xi) \frac{RT}{V}$$

Η αρχική πίεση,  $P^0 = n^0 RT/V$ , τότε

$$P = P^0 + \left( \frac{RT}{V} \right) \xi,$$

και εξαυτής,

$$\frac{dP}{dt} = \frac{RT}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} \quad \text{ή} \quad \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{RT} \cdot \frac{dP}{dt}$$

Στο ίδιο αποτέλεσμα καταλήγει κανείς χρησιμοποιώντας την εξίσωση (8). Επειδή λοιπόν  $\partial P / \partial n_i = RT/V$

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dt} &= \left( v_1 \frac{RT}{V} + v_2 \frac{RT}{V} + v_3 \frac{RT}{V} \right) \frac{d\xi}{dt} = \frac{\Delta v RT}{V} \frac{d\xi}{dt} = \\ &= (-1 + 1 + 1) \frac{RT}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{RT}{V} \frac{d\xi}{dt} \end{aligned}$$

### Νόμοι ταχυτήτων

Η ταχύτητα αντιδράσεως είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας της πιέσεως και των συγκεντρώσεων  $c_i$  των διαφόρων χημικών ειδών που συμμετέχουν στην αντίδραση· επίσης είναι δυνατόν αυτή να εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις  $c_X$  χημικών ειδών, όπως καταλύτες ή παρεμποδιστές, οι οποίοι δεν εμφανίζονται στη συνολική αντίδραση. Εάν η αντίδραση είναι ομογενής (μονοφασική), η ταχύτητα είναι ανάλογη του όγκου  $V$  της φάσεως. Εάν η αντίδραση πραγματοποιείται επί ενεργού επιφανείας, η ταχύτητα είναι ανάλογη του εμβαδού αυτής. Έτσι η γενικευμένη μορφή της ταχύτητας αντιδράσεως θεωρείται ότι είναι το άθροισμα των ταχυτήτων της ομογενούς και επιφανειακής αντιδράσεως:

$$\frac{d\xi}{dt} = Vf(T, P, c_i, c_X) + AF(T, P, c_i, c_X) \quad (11)$$

όπου  $f(T, P, c_i, c_X)$  και  $F(T, P, c_i, c_X)$  είναι συναρτήσεις που προσδιορίζονται από πειραματικά δεδομένα. Η εξίσωση (11) είναι ο νόμος της ταχύτητας αντιδράσεως.

Οι αντιδράσεις από κινητικής απόψεως ταξινομούνται σε ομογενείς και ετερογενείς. Η ομογενής αντίδραση πραγματοποιείται καθόλην την διάρκεια σε μια μόνο φάση, ενώ μια ετερογενής αντίδραση πραγματοποιείται τουλάχιστον κατά ένα μέρος της σε περισσότερες της μιας φάσεως. Στον συνήθη τύπο ετερογενούς αντιδράσεως η ταχύτητα εξαρτάται από το εμβαδόν της επιφανείας του στερεού επί της οποίας λαμβάνει χώρα η αντίδραση.

Αυτή η επιφάνεια μπορεί να είναι το εσωτερικό τοίχωμα δοχείου αντιδράσεως ή η επιφάνεια στερεού καταλύτου. Σε οποιαδήποτε κινητική μελέτη είναι απαραίτητο σε κάθε στάδιο να ευρεθεί εάν η αντίδραση επηρεάζεται από τα τοιχώματα του δοχείου. Εάν το δοχείο είναι κατασκευασμένο από γυαλί, τότε καλύπτεται από υαλοβάμβακα ή σφαιρίδια ή πολλούς λεπτούς γυάλινους σωλήνες έτσι ώστε να αυξάνεται η εκτεθειμένη επιφάνεια. Εάν η αντίδραση είναι αυστηρώς ομογενής, η ταχύτητα δεν επηρεάζεται με την κατ' αυτόν τον τρόπον επικάλυψη του δοχείου. Για ομογενείς αντιδράσεις, ο δεύτερος όρος του δεξιού σκέλους της εξισώσεως (11) είναι αμελητέος και έτσι αυτή γίνεται,

$$\frac{d\xi}{dt} = Vf(T, P, c_i, c_X) \quad (12)$$

Δια διαιρέσεως και των δύο μελών της (12) δια  $V$ , τότε η (12) γίνεται,

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = f(T, P, c_i, c_x) \quad (13)$$

Η (13) είναι ο κινητικός νόμος για ομογενείς αντιδράσεις.

Εάν η εξίσωση (4) διαιρεθεί δια  $V$ , τότε αυτή γίνεται,

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{v_i V} \cdot \frac{dn_i}{dt}$$

εάν δε ο όγκος δεν μεταβάλλεται με το χρόνο, η εξίσωση παίρνει τη μορφή,

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{dc_i}{dt} \quad (14)$$

όπου  $c_i$  είναι η συγκέντρωση του χημικού είδους  $i$  ( $c_i = n_i/V$ ).

Σε πολλές περιπτώσεις, ο νόμος της ταχύτητας έχει την απλή μορφή,

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = K c_A^{\alpha} \cdot c_B^{\beta} \cdot c_C^{\gamma} \dots, \quad (15)$$

όπου  $c_A, c_B, c_C \dots$  δηλώνουν τις συγκεντρώσεις των χημικών ειδών που συμμετέχουν στην αντίδραση και  $K, \alpha, \beta, \gamma$  είναι σταθερές. Η σταθερά  $K$  ονομάζεται σταθερά ταχύτητας ή ειδική ταχύτητα αντιδράσεως, είναι δε ίση με την ταχύτητα αντιδράσεως όταν δλες οι συγκεντρώσεις είναι ίσες με την μονάδα και εξαρτάται από την θερμοκρασία και πίεση. Η σταθερά  $\alpha$  είναι η τάξη αντιδράσεως ως προς το συστατικό A, η σταθερά  $\beta$  είναι η τάξη αντιδράσεως προς το συστατικό B και τέλος η σταθερά  $\gamma$  είναι η τάξη αντιδράσεως ως προς το συστατικό C. Η συνολική τάξη αντιδράσεως είναι το άθροισμα:  $\alpha + \beta + \gamma$ .

Η τάξη της αντιδράσεως ρυθμίζει την μαθηματική μορφή του κινητικού νόμου και επομένως την μεταβολή της συγκεντρώσεως δλων των ειδών συναρτήσει του χρόνου. Η τάξη της αντιδράσεως δσον αφορά τα διάφορα χημικά είδη πρέπει να ανακαλυφθεί από το πείραμα. Ο πειραματικός προσδιορισμός της τάξεως της αντιδράσεως δσον αφορά τις διάφορες ουσίες που λαμβάνουν μέρος είναι ένα από τα πρωταρχικά αντικείμενα της κινητικής έρευνας. Είναι πολύ σημαντικό να τονισθεί ότι η τάξη της αντιδράσεως, αναφορικά με μια δεδομένη ουσία, ουδεμία σχέση έχει με τον στοιχειομετρικό συντελεστή της ουσίας στη χημική εξίσωση. Για παράδειγμα, στην αντίδραση διασπάσεως του  $N_2O_5$  προς  $NO_2$  και  $O_2$  που ο στοιχειομετρικός συντελεστής είναι 2 δεν συνάγεται συμπέρασμα από αυτό ότι η αντίδραση είναι δευτέρας τάξεως ως προς  $N_2O_5$ . Οι στοιχειώδεις αντιδράσεις εξαιρούνται.

### Ανάλυση Κινητικών Αποτελεσμάτων

Σημαντικό πρόβλημα της Χημικής Κινητικής είναι ο προσδιορισμός της ταχύτητας αντιδράσεως από τις συγκεντρώσεις των αντιδρωσών ουσιών. Είναι επίσης σημαντικό να γνωρίζει κανείς το πώς οι ταχύτητες επηρεάζονται από τα προϊόντα της αντιδράσεως ή από πρόσθετες ουσίες που δρουν είτε σαν καταλύτες ή σαν παρεμποδιστές. Άλλο πρόβλημα πρόβλημα είναι η μελέτη της επιδράσεως της θερμοκρασίας επί της ταχύτητας αντιδράσεως. Κατά συνέπεια η ταχύτητα πρέπει να εκφρασθεί με μια εξίσωση, η οποία συνδέει αυτή με τις συγκεντρώσεις, και να καθορισθεί η τάξη και η σταθερά ταχύτητας.

Υπάρχουν δύο κύριες μέθοδοι προσδιορισμού της τάξεως και της σταθεράς ταχύτητας της αντιδράσεως.

1) Η διαφορική μέθοδος

2) Η μέθοδος της ολοκληρώσεως

Κατά τη διαφορική μέθοδο, οι ταχύτητες μετρούνται άμεσα, με προσδιορισμό των κλίσεων των καμπυλών "συγκέντρωση-χρόνος", και η ανάλυση γίνεται με τρόπο, κατά τον οποίον η κλίση εξαρτάται από τη συγκέντρωση του αντιδρώντος συστατικού. Κατά την μέθοδο της ολοκληρώσεως συνεπάγεται κατά πρώτον η πραγματοποίηση προσεγγιστικής δοκιμής με σκοπό να προσδιορισθεί ποιά πρέπει να είναι η τάξη αντιδράσεως. Η διαφορική εξίσωση που αντιστοιχεί στην πιθανή τάξη αντιδράσεως ολοκληρώνεται, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται μια συνάρτηση της συγκεντρώσεως ως προς το χρόνο. Γίνεται τότε δοκιμή κατά πόσον ταιριάζουν οι πειραματικές τιμές της συγκεντρώσεως συναρτήσει του χρόνου στην ολοκληρωμένη εξίσωση. Εάν αυτό συμβαίνει, έχει επιλεγεί η σωστή τάξη και κατόπιν εύκολα υπολογίζεται η σταθερά ταχύτητας. Εάν τα αποτελέσματα δεν ικανοποιούν την τάξη αντιδράσεως, πρέπει να επιλεγεί άλλη τάξη. Οι δύο αυτές μέθοδοι θα αναπτυχθούν λεπτομερώς.

#### i. Διαφορική μέθοδος

Κατά τη διαφορική μέθοδο, η οποία προτάθηκε για πρώτη φορά από τον van't Hoff, η διαδικασία είναι ο προσδιορισμός των ταχυτήτων δια μετρήσεως των κλίσεων των καμπυλών "συγκέντρωση-χρόνος", η αντίδραση έχει τάξη η ως προς το συγκεκριμένο αντιδρών,

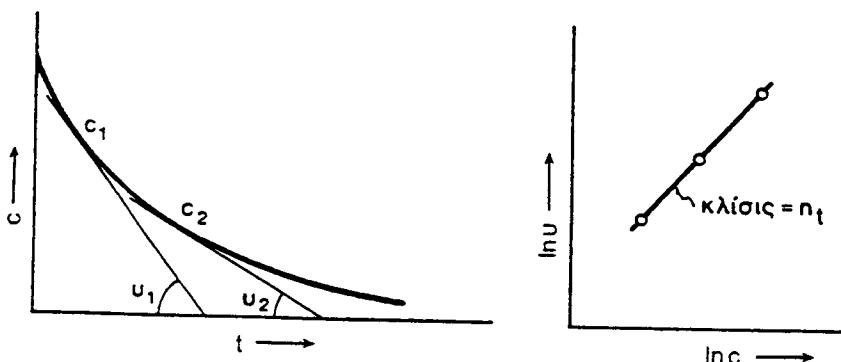
$$u = - \frac{dc}{dt} = kC^n \quad (16)$$

Λογαρίθμηση της εξισώσεως δίνει ευθεία γραμμή με κλίση n, δηλαδή,

$$\ln u = \ln k + n \ln C \quad (17)$$

Εάν δεν προκύψει ευθεία γραμμή, η ταχύτητα δεν αναπαρίσταται με την εξίσωση (16) που σημαίνει ότι η αντίδραση δεν έχει την τάξη  $n_c$  προς το συγκεκριμένο αντιδρών συστατικό.

Η μέθοδος μπορεί να εφαρμοσθεί κατά δύο διαφορετικούς τρόπους:  
 α) Στον ένα εξ αυτών που απεικονίζεται στο σχήμα 2, η ταχύτητα αντιδράσεως σε συγκεκριμένο πείραμα ευρίσκεται εκ της κλίσεως της καμπύλης  $c = f(t)$  για διάφορους χρόνους  $t$ . Εάν τεθεί ο λογαρίθμος της ταχύτητας  $\ln c$ , έναντι του λογαρίθμου της αντιστοίχου συγκεντρώσεως προκύπτει βάσει της εξισώσεως (17), ευθεία με κλίση την τάξη της αντιδράσεως (Σχήματα (2) και (3)).



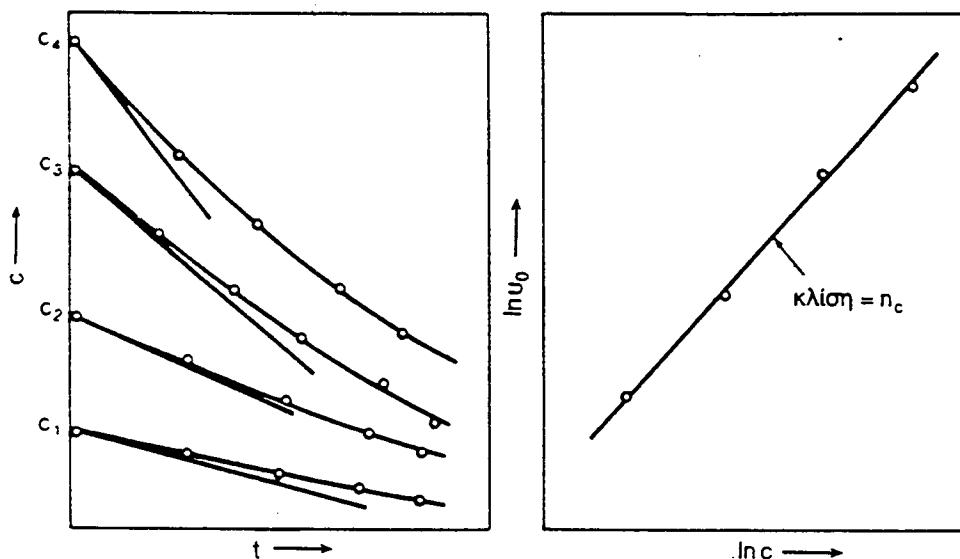
**Σχήμα 2. Μεταβολή της συγκεντρώσεως συναρτήσει του χρόνου.**

**Σχήμα 3. Διάγραμμα  $\ln c$  συναρτήσει  $\ln t$ .**

Κατά τον Letort, η τάξη αυτή αναφέρεται ως τάξη συναρτήσει του χρόνου, ή (χρονική τάξη).

β) Εάν θεωρηθεί μόνον η αρχική ταχύτητα ( $-dc/dt$ ), δηλαδή η κλίση της καμπύλης  $c = f(t)$ , στην αρχή της αντιδράσεως, τότε για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις προκύπτουν διαφορετικές αρχικές ταχύτητες. Τούτο φαίνεται στα σχήματα 4 και 5.

Ο λογαρίθμος των αρχικών ταχυτήτων έναντι του λογαρίθμου των αρχικών συγκεντρώσεων, σε διάφορα πειράματα, δίνει βάσει της εξισώσεως (17), ευθεία με κλίση την τάξη  $n_c$ . Επειδή στην αρχή της αντιδράσεως δεν έχει σχηματισθεί υπολογίσιμη ποσότητα προϊόντων ή ενδιαμέσων, ο υπολογισμός της αρχικής ταχύτητας οδηγεί σε τάξη, η οποία χαρακτηρίζεται ως αληθής τάξη,  $n_c$ , ή τάξη συναρτήσεως, η οποία δεν είναι πάντοτε ίση με την χρονική τάξη ή για δεδομένη αντίδραση.



**Σχήμα 4.** Διάγραμμα συγκεντρώσεων αντιδρώντων συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.

**Σχήμα 5.** Διάγραμμα  $\ln u_0$  συναριθμητική σει  $\ln c$ .

### ii. Μέθοδος ολοκληρώσεως

Η μέθοδος της ολοκληρώσεως χρησιμοποιήθηκε κατά πρώτον από τον Wilhelmy το 1850 και 15 περίπου χρόνια αργότερα επεξετάθη από τους Harcourt και Esson. Κατά την μέθοδο αυτή προτείνεται καταρχήν εξίσωση, η οποία θεωρείται ότι αποδίδει τις πειραματικές τιμές της συγκεντρώσεως συναρτήσει του χρόνου. Εάν π.χ. θεωρηθεί ότι ακολουθείται αντίδραση πρώτης τάξεως εκ της διαφορικής εξίσωσεως,

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad (18)$$

όπου  $c$  η συγκέντρωση του αντιδρώντος συστατικού, δι' ολοκληρώσεως προκύπτει η  $c$  ως συνάρτηση του  $t$ . Με αντικατάσταση των πειραματικών τιμών  $c$  και  $t$  στην ολοκληρωμένη εξίσωση, ευρίσκεται εκ της τιμής της σταθεράς ταχύτητας  $k$  εάν πράγματι η αντίδραση είναι αυτής της τάξεως. Εάν δεν υπάρχει σύμπτωση, ως προς τις τιμές  $k$ , τα πειραματικά δεδομένα χρησιμοποιούνται σε άλλη εξίσωση ταχύτητας (π.χ. δευτέρας τάξεως κ.λ.π.) μέχρις ότου υπάρξει ικανοποιητική σύμπτωση ως προς την τιμή  $k$ .

### Αντιδράσεις πρώτης τάξεως

Έστω η αντίδραση,

$$A \rightarrow P$$

Υποτίθεται ότι σε χρόνο  $t = 0$ , η συγκέντρωση του A είναι  $a$ , του δε προϊόντος P είναι μηδέν. Μετά χρόνου  $t$  η συγκέντρωση του P είναι  $x$  και του A είναι  $a-x$ . Η ταχύτητα σχηματισμού του προϊόντος P είναι  $dx/dt$  και συνεπώς για αντίδραση πρώτης τάξεως ισχύει:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) \quad (19)$$

Αν ολοκληρωθεί η διαφορική εξίσωση (19), λαμβάνεται η σχέση:

$$-\ln(a-x) = kt + C \quad (20)$$

όπου C η σταθερά ολοκληρώσεως. Η σταθερά αυτή υπολογίζεται εκ της οριακής συνθήκης ότι για  $t = 0$ ,  $x = 0$  και κατά συνέπεια,  $C = -\ln a$ . Επομένως,

$$\ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = kt \rightarrow \frac{a}{a-x} = e^{kt} \quad (21)$$

$$(a-x) = ae^{-kt}, \quad \text{είτε} \quad x = a(1-e^{-kt}) \quad (22)$$

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι για να εξακριβωθεί αν οι εξισώσεις αυτές συμφωνούν με τα πειραματικά δεδομένα.

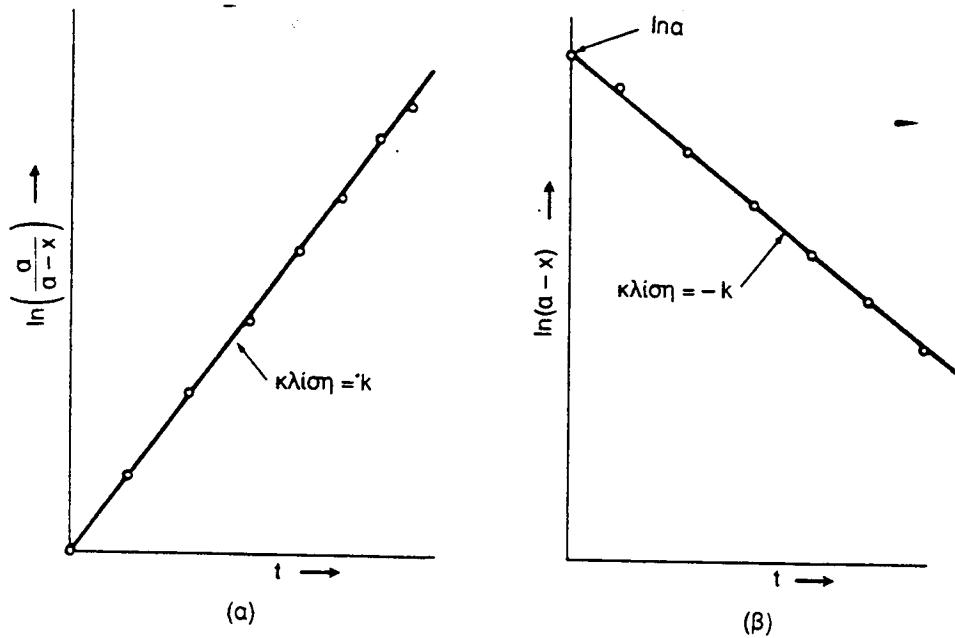
a. Γραφική μέθοδος. Αυτή απεικονίζεται στο σχήμα 6 (α και β). Σε διάγραμμα  $\ln [a/(a-x)] = f(t)$ , τα πειραματικά σημεία, βάσει της εξισώσεως

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt,$$

πρέπει να κείνται επ' ευθείας, η οποία διέρχεται από την αρχή των αξόνων και με κλίση ίση προς την σταθερά k. Εντελώς ανάλογα σε διάγραμμα  $\ln (a-x) = f(t)$  βάσει της εξισώσεως

$$\ln (a-x) = \ln a - kt$$

λαμβάνεται ευθεία με κλίση -k.



**Σχήμα 6.** Μέθοδος ολοκληρώσεως και ανάλυση αποτελεσμάτων για αντίδραση πρώτης τάξεως.

- (α) Διάγραμμα  $\ln [a/(a-x)]$  συναρτήσει  $t$ .
- (β) Διάγραμμα  $\ln (a-x)$  συναρτήσει  $t$ .

β. Υπολογιστική μέθοδος. Κατά τη μέθοδο αυτή οι πειραματικές τιμές των συγκεντρώσεων τίθενται στην εξίσωση

$$k = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{a}{a-x} \right) \quad (23)$$

για διαφόρους χρόνους. Εάν η τιμή  $k$  που ευρίσκεται κάθε φορά είναι σταθερή, τότε πράγματι η αντίδραση είναι πρώτης τάξεως, διαφορετικά πρέπει τα πειραματικά δεδομένα να αντικατασταθούν σε εξίσωση άλλης τάξεως.

γ. Άλλο κριτήριο αντιδράσεως πρώτης τάξεως είναι ο χρόνος υποδιπλασισμού της αντιδράσεως, ο οποίος ορίζεται ως ο χρόνος που απαιτείται, ώστε η ποσότητα της αντιδρώσας ουσίας να ελαττωθεί στο ήμισυ της αρχικής της τιμής. Ο χρόνος αυτής ευρίσκεται εκ της εξισώσεως (4.7)

$$a-x = ae^{-kt}$$

Εάν τεθεί

$$a - x = \frac{a}{2} \quad \text{για } t = t_1 / 2, \text{ προκύπτει ότι,}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (24)$$

Ο χρόνος υποδιπλασιασμού για αντιδράσεις πρώτης τάξεως είναι ανεξάρτητος της αρχικής συγκεντρώσεως του αντιδρώντος συστατικού και συνδέεται με τη σταθερά ταχύτητας με απλή σχέση. Η ραδιενεργός διάσπαση των πυρήνων ακολουθεί πάντοτε αντίδραση πρώτης τάξεως. Η ταχύτητα της ραδιενεργού διασπάσεως παρέχεται από τη σχέση,

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (25)$$

όπου  $N$  είναι ο αριθμός των πυρήνων σε χρόνο  $t$  και  $\lambda$  η σταθερά διασπάσεως. Έκ της (4.10) προκύπτει,

$$-\frac{dN}{N} = -d\ln N = \lambda dt \quad \text{ή} \quad \ln N = -\lambda t + C$$

όταν  $t = 0$ , τότε  $C = \ln N_0$  (όπου  $N_0$  ο αρχικός αριθμός των πυρήνων). Άρα,

$$\begin{aligned} \ln N &= -\lambda t + \ln N_0 = \\ N &= N_0 e^{-\lambda t} \end{aligned} \quad (26)$$

### Αντιδράσεις μηδενικής τάξεως

Η ταχύτητα αντιδράσεως εδώ δεν επηρεάζεται από τις μεταβλητές των συγκεντρώσεων και η κινητική εξίσωση αυτών είναι

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dx}{dt} = k' c_A^0 = k \quad (27)$$

όπου  $x$  η συγκέντρωση του προϊόντος και  $c_A$  η συγκέντρωση της αντιδρώσας ουσίας. Εάν ολοκληρωθεί η (27) προκύπτει η σχέση,

$$x = kt + C \quad (28)$$

Για  $t = 0$ , τότε  $x = 0$  και κατά συνέπεια  $C = 0$ . Άρα,

$$x = kt - c_A^0 \cdot c_A = kt \quad (29)$$

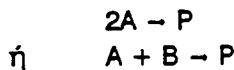
Για τον υπολογισμό του χρόνου υποδιπλασιασμού,  $t_{1/2}$  εάν τεθεί  $x = c_A^0/2$  τότε ισχύει η σχέση,

$$t_{1/2} = \frac{c_A^0}{2k} \quad (30)$$

Πράγμα που σημαίνει ότι σε αντιδράσεις μηδενικής τάξεως ο χρόνος υποδιπλασιασμού είναι ανάλογος της αρχικής συγκεντρώσεως.

### Αντιδράσεις δευτέρας τάξεως

Η πιο απλή περίπτωση αντιδράσεως δευτέρας τάξεως είναι εκείνη κατά την οποία υφίσταται ένα αντιδρών συστατικό A, και η ταχύτητα της αντιδράσεως είναι ανάλογη του τετραγώνου της συγκεντρώσεως του συστατικού αυτού. Άλλη περίπτωση, παρόμοια της πρώτης είναι η αντίδραση μεταξύ δύο διαφορετικών συστατικών, υπό την προϋπόθεση ότι οι αρχικές τους συγκεντρώσεις είναι ίδιες. Τέλος, τρίτη περίπτωση είναι εκείνη κατά την οποίαν η ταχύτητα αντιδράσεως είναι ανάλογη του γινομένου δύο διαφορετικών συγκεντρώσεων των συστατικών A και B. Έστω λοιπόν οι αντιδράσεις,



εφόσον οι αρχικές συγκεντρώσεις των A και B είναι ίσες, η κινητική εξίσωση είναι:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2 \quad (31)$$

όπου  $c = a - x$ , η συγκέντρωση σε χρόνο t, x η ελάττωση της συγκεντρώσεως των A και B σε χρόνο t και a η αρχική συγκέντρωση. Κατά συνέπεια,

$$\frac{dx}{(a - x)^2} = kdt \quad (32)$$

Αν ολοκληρωθεί η (32), τότε ισχύει η σχέση,

$$\frac{1}{a - x} = kt + C \quad (33)$$

Για  $t = 0$ ,  $x = 0$  και  $C = 1/a$ .

Κατά συνέπεια,

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt \quad (34)$$

είτε

$$\frac{x}{a(a-x)} = kt \quad (35)$$

Για  $t = \infty$ , τότε προκύπτει ότι  $x/a = 1$ , δηλαδή η αντίδραση οδεύει ποσοτικώς προς την πλευρά των προϊόντων. Εάν εφαρμοσθεί η γραφική μέθοδος για τη σύγκριση των τιμών συγκεντρώσεως και χρόνου, προσδιορίζεται η σταθερά ταχύτητας. Έτσι διάγραμμα  $x/a(a-x) = f(t)$  δίνει ευθεία, η οποία διέρχεται από την αρχή των αξόνων και έχει κλίση  $k$ . Η υπολογιστική μέθοδος περιλαμβάνει τον υπολογισμό της τιμής  $x/a(a-x) \cdot 1/t$  σε διάφορους χρόνους. Εάν η αντίδραση είναι δευτέρας τάξεως, η τιμή είναι ίδια σε κάθε χρονική στιγμή. Αν τεθεί  $a-x = a/2$ , προκύπτει ότι,

$$t_{1/2} = \frac{1}{ak} \quad (36)$$

Εάν κατά την αντίδραση δευτέρας τάξεως οι αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων συστατικών  $A$  και  $B$  είναι διαφορετικές, τότε η ταχύτητα αντιδράσεως είναι,

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = -\frac{d(b-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (37)$$

ή

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = kdt \quad (38)$$

Αν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος των μερικών κλασμάτων, η (38) μετασχηματίζεται στην εξής σχέση,

$$\begin{aligned} \int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} &= \frac{1}{a-b} \left[ \int -\frac{dx}{a-x} + \int \frac{dx}{b-x} \right] = \\ &= \frac{1}{a-b} [\ln(a-x) - \ln(b-x)] \end{aligned} \quad (39)$$

και

$$\frac{1}{a-b} \ln \left( \frac{a-x}{b-x} \right) = \int kdt = kt + C \quad (40)$$

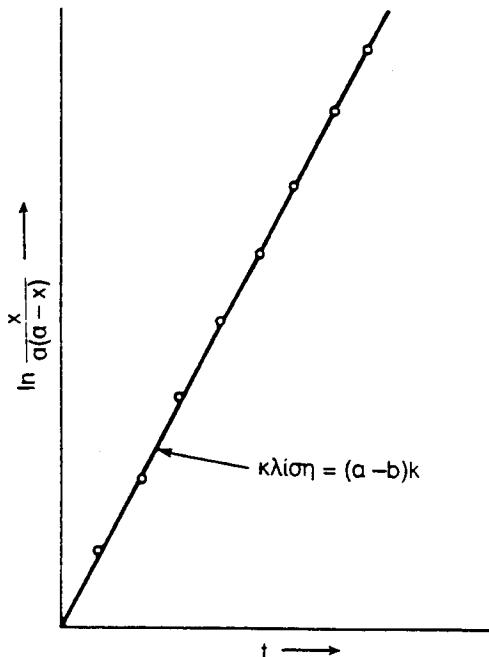
Όταν  $t = 0, x = 0$ , άρα

$$C = \frac{1}{a-b} \ln \frac{a}{b} \quad (41)$$

Κατά συνέπεια

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (42)$$

Η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων, βάσει της εξισώσεως (42) γίνεται είτε με τη γραφική ή με την υπολογιστική μέθοδο. Αν τα δεδομένα τεθούν σε διάγραμμα  $\ln [b(a-x)/a(b-x)] = f(t)$  λαμβάνεται ευθεία με κλίση  $(a-b)k$ . όπου  $a>b$ .



Σχήμα 7. Μέθοδος ολοκληρώσεως και ανάλυση αποτελεσμάτων για αντιδράσεις δευτέρας τάξεως. Διάγραμμα  $\ln [b(a-x)/a(b-x)] = f(t)$

Η ένωση του χρόνου υποδιπλασιασμού στην περίπτωση αυτή δεν είναι χρήσιμη εφόσον οι αρχικές συγκεντρώσεις είναι διαφορετικές.

#### Αντιδράσεις τρίτης τάξεως

Όταν οι αρχικές συγκεντρώσεις είναι ίσες τότε ισχύουν τα εξής.

$3A \rightarrow$  προϊόντα

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^3 \quad (43)$$

και

$$\frac{1}{2(a - x)^2} = kt + C \quad (44)$$

όπου  $C$  η σταθερά ολοκληρώσεως.

Για  $t = 0, x = 0$  και κατά συνέπεια,

$$C = \frac{1}{2a^2}$$

Στην περίπτωση κατά την οποία οι αρχικές συγκεντρώσεις είναι διαφορετικές, ισχύουν τα εξής,

$$A + B + C \rightarrow$$
 προϊόντα

και η διαφορική εξίσωση της ταχύτητας είναι,

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)(c - x) \quad (45)$$

Αν η (45) ολοκληρωθεί, με τη βοήθεια της μεθόδου των μερικών κλασμάτων προκύπτει η ακόλουθη σχέση,

$$kt = \frac{1}{(a - b)(a - c)} \ln \frac{a}{a - x} + \frac{1}{(b - a)(b - c)} \ln \frac{b}{b - x} + \frac{1}{(c - a)(c - b)} \ln \frac{c}{c - x} \quad (46)$$

είτε

$$kt = \frac{-\ln \left[ \left( \frac{a}{a - x} \right)^b - c \left( \frac{b}{b - x} \right)^c - a \left( \frac{c}{c - x} \right)^a \right]}{(a - b)(b - c)(c - a)} \quad (47)$$

Αντιδράσεις η τάξεως

Για αντιδράσεις η τάξεως, με ίσες αρχικές συγκεντρώσεις, η κινητική εξίσωση είναι,

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^n \quad (48)$$

Κατόπιν ολοκληρώσεως προκύπτει ότι,

$$\frac{1}{n-1} \cdot \frac{1}{(a-x)^{n-1}} = kt + C \quad (49)$$

Για  $t = 0$  προκύπτει ότι  $x = 0$ , οπότε

$$C = \frac{1}{(n-1)a^{n-1}}$$

Κατά συνέπεια

$$kt = \frac{1}{n-1} \left[ \frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] \quad (50)$$

Η εξίσωση αυτή ισχύει για κάθε  $n \neq 1$ . Εάν στην εξίσωση (50) τεθεί  $x = a/2$  λαμβάνεται ο χρόνος υποδιπλασιασμού  $t_{1/2}$ , δηλαδή,

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)ka^{n-1}} \quad (51)$$

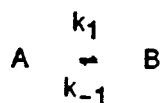
### Σύγκριση των δύο μεθόδων

Η μέθοδος της ολοκληρώσεως χρησιμοποιείται ευρύτατα στην ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων. Η συνήθης διαδικασία για τον καθορισμό της τάξεως μιας αντιδράσεως είναι να συγκριθούν τα πειραματικά αποτελέσματα με τις ολοκληρωμένες εξισώσεις διαφόρων τάξεων. Μολονότι η μέθοδος αυτή είναι ικανοποιητική σε ιδανικές περιπτώσεις, δεν είναι δύνατος πάντοτε αξιόπιστη. Η μέθοδος της ολοκληρώσεως εφαρμόζεται σε ένα ορισμένο πείραμα και σχετίζεται με την τάξη  $n$  και όχι την τάξη  $n_c$ . Εάν η διεργασία επαναληφθεί και σε άλλες αρχικές συγκεντρώσεις και ευρεθεί διαφορετική σταθερά ταχύτητας, τούτο υποδηλώνει ότι η τάξη  $n_c$  είναι διαφορετική από την τάξη  $n$ . Η διαφορική μέθοδος είναι από θεωρητική άποψη προτιμώτερη, αλλά η κυριώτερη δυσκολία είναι ο ακριβής προσδιορισμός της κλίσεως της καμπύλης.

### Αμφιδρομες αντιδράσεις

Κατά τη μελέτη αντιδράσεως πρώτης τάξεως  $x = a(1-e^{-kt})$ , προκύπτει ότι ο λόγος  $x/a$  τείνει προς τη μονάδα για  $t \rightarrow \infty$ , πράγμα που σημαίνει ότι οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν προϋποθέτουν η χημική αντίδραση να προχωρεί πρακτικώς μέχρι τέλους. Δηλαδή, η θέση της ισορροπίας είναι

αρκετά μετατοπισμένη προς την πλευρά των προϊόντων. Υπάρχουν όμως πάρα πολλές αντιδράσεις στις οποίες όταν αποκατασταθεί η ισορροπία υπάρχει σημαντική ποσότητα αντιδρώντων συστατικών. Έστω η περίπτωση κατά την οποίαν η ταχύτητα της αντιστρόφου αντιδράσεως είναι αμελητέα, είναι δε και οι δύο αντιδράσεις πρώτης τάξεως, δηλαδή,



Εάν στην αρχή του πειράματος υπάρχει μόνον το αντιδρών συστατικό  $A$  αρχικής συγκεντρώσεως  $a$ , τότε μετά χρονόν  $t$  η συγκέντρωση του προϊόντος  $B$  είναι  $x$ , του δε  $A$  ( $a-x$ ). Η ταχύτητα της αρχικής αντιδράσεως είναι ίση προς  $k_1(a-x)$ , ενώ της αντιστρόφου αντιδράσεως είναι  $k_{-1}x$ . Η κινητική εξίσωση κατά συνέπεια είναι η εξής,

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) - k_{-1} x \quad (52)$$

Εάν η συγκέντρωση του προϊόντος  $B$  στην κατάσταση ισορροπίας είναι  $x_e$ , τότε ισχύει η σχέση,

$$k_1 (a - x_e) = k_{-1} x_e \quad (53)$$

Οταν απαλειφθεί η σταθερά  $k_{-1}$  από τις σχέσεις (52) και (53) τότε προκύπτει ότι,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 a}{x_e} (x_e - x) \quad (54)$$

Ολοκλήρωση της διαφορικής εξίσωσεως (54), λαμβάνοντας υπόψιν ότι  $x = 0$  όταν  $t = 0$ , δίνει

$$k_1 t = \frac{x_e}{a} \ln \left( \frac{x_e}{x_e - x} \right) \quad (55)$$

Αν χαραχθεί το διάγραμμα

$$\frac{x_e}{a} \ln \left( \frac{x_e}{x_e - x} \right) = f(t),$$

δοθέντος ότι είναι δυνατόν να μετρηθεί η τιμή  $x_e$ , η τιμή της κλίσης της ευθείας δίνει την τιμή  $k_1$ . Η σταθερά ταχύτητας  $k_{-1}$  της αντιστρόφου

αντιδράσεως υπολογίζεται με τη βοήθεια της σχέσεως  $K = k_1/k_{-1}$  (όπου  $K$  είναι σταθερά ισορροπίας). Εάν η (53) μετασχηματισθεί στη σχέση,

$$\frac{x_e}{a} (k_1 + k_{-1}) = k_1 a \quad (56)$$

είτε

$$\frac{x_e}{a} = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} \quad (57)$$

Τότε η (55) μετασχηματίζεται στη σχέση,

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{x_e}{x_e - x} \right) \quad (58)$$

Η εξίσωση (58) είναι τυπικώς ανάλογη της εξισώσεως (23) για αντιδράσεις πρώτης τάξεως.

Στην κινητική εξίσωση (52) θεωρήθηκε ότι η αρχική συγκέντρωση του προϊόντος  $B$  είναι μηδέν. Εάν όμως οι αρχικές συγκεντρώσεις των  $A$  και  $B$  είναι  $a$  και  $b$  αντιστοίχως, τότε η αντίστοιχη διαφορική εξίσωση είναι η εξής,

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) - k_{-1} (b + x) \quad (59)$$

Στην κατάσταση ισορροπίας θα ισχύει η σχέση,

$$k_1 (a - x_e) - k_{-1} (b + x_e) = 0 \rightarrow x_e = \frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 + k_{-1}} \quad (60)$$

Ολοκλήρωση της (59) δίνει τη σχέση,

$$(k_1 + k_{-1}) t = \ln \frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 a - k_{-1} b - (k_1 + k_{-1}) x} \quad (61)$$

και με τη βοήθεια της (60) προκύπτει ότι,

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{x_e}{x_e - x} \right) \quad (62)$$

που είναι ίδια με την εξίσωση (58).

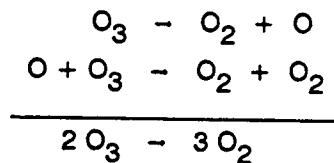
### Αλυσωτές αντιδράσεις

Αντιδράσεις μεταξύ σταθερών μορίων που λαμβάνουν χώρα σε ένα στάδιο είναι σπάνιες, εφόσον η αντίδραση απαιτεί ανακατατάξεις στους

δεσμούς των μορίων. Δηλαδή οι αντιδράσεις μεταξύ των μορίων δεν είναι στοιχειώδεις, αλλά απαιτούν την ύπαρξη διαδοχικών ενδιαμέσων αντιδράσεων, των οποίων τα αντιδρώντα και προϊόντα είναι σε πολλές περιπτώσεις, λίαν ενεργά ενδιάμεσα συστατικά, τα οποία καλούνται και ενεργά κέντρα. Τα ενεργά κέντρα είναι διαφόρων μορφών, όπως ελεύθερες ρίζες, ιόντα, άτομα, σύμπλοκα σε ομογενή διαλύματα, σύμπλοκα επί της επιφάνειας, σύμπλοκα με ένζυμα κ.λ.π.

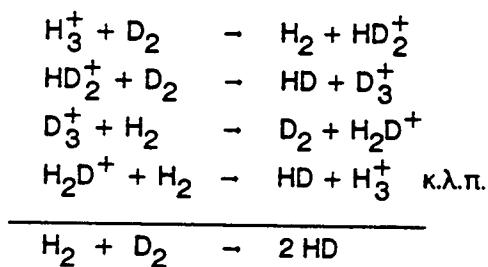
Εάν το ενεργό κέντρο αναπαράγεται (όχι κατ' ανάγκη το ίδιο) κατά τα διάφορα ενδιάμεσα στάδια της αντιδράσεως, προκύπτει, από ένα ενεργό κέντρο, ένας μεγάλος αριθμός μορίων του προϊόντος.

Είναι δυνατόν όμως το ενεργόν κέντρον να μη παράγεται κατά τα ενδιάμεσα στάδια. Παράδειγμα ενεργού κέντρου μη παραγομένου δίνει η αντίδραση, σε αέρια φάση.



Στο παράδειγμα αυτό το ενεργό κέντρο είναι το άτομο του οξυγόνου.

Παράδειγμα ενεργού κέντρου, το οποίο αναπαράγεται (όχι το ίδιο) δίνουν οι αντιδράσεις:



Τα ενεργά κέντρα είναι  $H_3^+$ ,  $HD_2^+$ ,  $H_2D^+$ ,  $D_3^+$ . Αντιδράσεις του τύπου αυτού, κατά τις οποίες τα ενεργά κέντρα δημιουργούνται εντός του συστήματος και έχουν περιορισμένη ύπαρξη, καλούνται αλυσωτές αντιδράσεις. Η αλυσωτή αντίδραση διακόπτεται συνήθως όταν ένα ενεργό κέντρο συγκρούεται με άλλο άτομο ή ρίζα προς σχηματισμό ουδετέρου ατόμου.

Στις αλυσωτές αντιδράσεις υφίστανται τρεις βασικές διεργασίες:

- α). Εναρξη αντιδράσεως Σχηματίζονται ενεργά κέντρα (ρίζες, άτομα, ιόντα κ.λ.π.) δια χημικής αντιδράσεως, θερμικής διασπάσεως ή απορροφήσεως ακτινοβολίας.

β) Πρόδοση αντιδράσεως. Τα αντιδρώντα μόρια μετατρέπονται σε προϊόντα χωρίς μεταβολή στον αριθμό των ενεργών κέντρων. Απλώς έχουμε μεταβολή στο είδος τουών.

γ) Περάτωση αντιδράσεως. Τα ενεργά κέντρα συνενώνονται προς σχηματισμό κανονικών μορίων. Εκ πρώτης όψεως αναμένεται ότι το στάδιο αυτό πραγματοποιείται εύκολα, λόγω της τάσεως των ενεργών κέντρων προς σχηματισμό κανονικών μορίων. Τούτο δημοσ δεν συμβαίνει, καθόσον η αντίδρασή τους είναι λίαν εξώθερμη και κατά συνέπεια απαιτείται η παρουσία του τρίτου σώματος για την απομάκρυνση της ενέργειας αυτής.

### Επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα των αντιδράσεων

Η ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων είναι πολύ ευαίσθητη σε μεταβολές της θερμοκρασίας. Την εξήγηση δύον αφορά την εξάρτηση της ταχύτητας των αντιδράσεων από την θερμοκρασία έδωσε ο Arrhenius, ο οποίος δέχθηκε ότι τα κανονικά μόρια δεν λαμβάνουν μέρος στην χημική αντίδραση. Μόνον τα μόρια τα οποία έχουν ενέργεια μεγαλύτερη μιας κρίσιμης τιμής, η οποία καλείται "ενέργεια ενεργοποιήσεως", είναι ικανά προς αντίδραση. Το ποσοστό των ενεργών μορίων είναι πολύ μικρό και είναι αποτέλεσμα των θερμικών συγκρούσεων μεταξύ των μορίων, οι οποίες μπορούν να δώσουν σε ένα μόριο ενέργεια μεγαλύτερη της μέσης τιμής.

Ο Arrhenius χρησιμοποίησε την έννοια της ενέργειας ενεργοποιήσεως και κατέληξε σε σχέση μεταξύ της σταθεράς ταχύτητας της αντιδράσεως και της θερμοκρασίας ως εξής:

'Έστω η αντίδραση



Η σταθερά ισορροπίας αυτής είναι, κατά τα γνωστά,

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (64)$$

η μεταβολή δε της K συναρτήσει της θερμοκρασίας είναι

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (65)$$

Εκ των (64) και (65) προκύπτει η σχέση,

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{E_1 - E_{-1}}{RT^2} \quad (66)$$

Κατά συνέπεια η μεταβολή της σταθεράς ταχύτητας αντιδράσεως κ συναρτήσει της θερμοκρασίας είναι γενικώς,

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (67)$$

Αν υποτεθεί ότι το  $E$  δεν μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία (και αυτό είναι μόνον κατά προσέγγιση ακριβές) εκ της (67) προκύπτει ότι,

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + C \quad (68)$$

Επομένως,

$$k = A e^{-E/RT} \quad (69)$$

όπου  $A$  ο παράγων συχνότητας της αντιδράσεως,  $E$  η ενέργεια ενεργοποιήσεως και αντιστοιχεί σε φράγμα δυναμικής ενέργειας, το οποίο πρέπει να υπερηφδήσουν τα ενεργά μέρια για να μεταπέσουν σε προϊόντα (Σχήμα 8). Ο δρος  $e^{-E/RT}$  καλείται παράγων Boltzmann. Εκ των (64), (65), (66) και (69) προκύπτει ότι,

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{A_1}{A_{-1}} e^{-\Delta H/RT} \quad (70)$$

Είναι γνωστόν όμως ότι,

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (71)$$

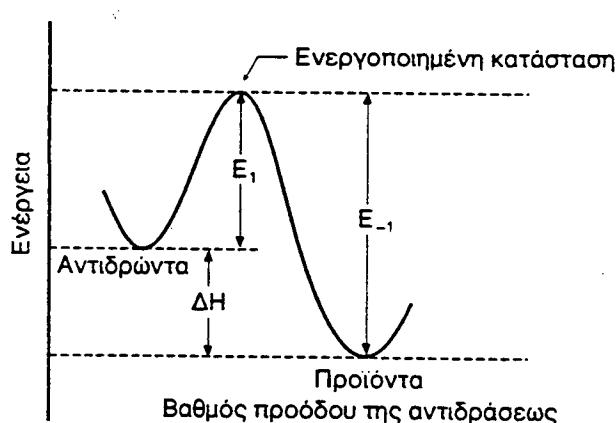
ή

$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = e^{\Delta S^\circ/R} \cdot e^{-\Delta H^\circ/RT} \quad (72)$$

Μια σύγκριση των (70) και (72) οδηγεί στην ακόλουθη σχέση,

$$\frac{A_1}{A_{-1}} = e^{\Delta S^\circ/R} \quad (73)$$

Αυτό σημαίνει ότι ο προεκθετικός δρος σχετίζεται με την εντροπία της αντιδράσεως, ενώ η ενέργεια ενεργοποιήσεως με την ενθαλπία αυτής.



Σχήμα 8. Μεταβολή της ενέργειας συναρτήσει του βαθμού προόδου της αντιδράσεως.

### Θεωρίες ταχύτητας αντιδράσεων

Υπάρχουν δύο θεωρητικές προσεγγίσεις στο πρόβλημα της ταχύτητας των αντιδράσεων. Η πρώτη ονομάζεται θεωρία συγκρούσεων και η δευτέρα θεωρία μεταβατικής καταστάσεως ή ενεργοποιημένου συμπλόκου.

#### Θεωρία συγκρούσεων

Κατά τη θεωρία αυτή την ταχύτητα μιας στοιχειώδους αντιδράσεως και κυρίως στην αέρια φάση καθορίζουν δύο παράγοντες, **η συχνότητα των συγκρούσεων μεταξύ των αντιδρώντων μορίων** και η ενέργεια των συγκρουομένων μορίων. Η πρώτη έχει σχέση με τον παράγοντα συχνότητας  $A$ , ενώ η δεύτερη με την ενέργεια ενεργοποίησεως  $E_a$ .

Η μελέτη των αντιδράσεων από την άποψη της κινητικής θεωρίας συγκρούσεων με την προϋπόθεση ότι τα μόρια δρούν σαν σκληρές σφαίρες, έγινε από τους Trautz και Lewis. Οι εργασίες τους βασίσθηκαν στην διατύπωση δύον αφορά τον αριθμό συγκρούσεως  $Z$ , ο οποίος είναι ο ολικός αριθμός συγκρούσεων ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα όγκου. Για αέριο που περιλαμβάνει μόνον ένα τύπο μορίου,  $A$  ο αριθμός συγκρούσεως δίνεται από την απλή θεωρία συγκρούσεων, στην οποία τα μόρια συμπεριφέρονται ως σκληρές σφαίρες και είναι ίσος προς,

$$Z_{AA} = \frac{1}{2} \sqrt{2} \pi d^2 \bar{u} N_A^2 \quad (74)$$

όπου  $N_A$  είναι ο αριθμός των μορίων ανά μονάδα όγκου,  $\bar{u}$  είναι η μοριακή διάμετρος (ίση προς την απόσταση μεταξύ των κέντρων όταν επέρχεται η

σύγκρουση), και ως είναι η μέση ταχύτητα του μορίου, η οποία κατά την κινητική θεωρία είναι ίση προς,

$$\bar{u} = \left( \frac{8K_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (74)$$

όπου  $m$  είναι η μάζα του μορίου. Εάν εισαχθεί η τιμή αυτής της ταχύτητας στη σχέση (73) προκύπτει η εξής σχέση για τον ορισμό συγκρούσεων,

$$Z_{AA} = 2d^2 N_A^2 \left( \frac{\pi K_B T}{m} \right)^{1/2} \quad (75)$$

Μονάς μετρήσεως του  $Z_{AA}$  σε μονάδες SI είναι  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ . Η αντίστοιχη έκφραση του αριθμού συγκρούσεως  $Z_{AB}$  για δύο ανόμοια μόρια A και B, μαζών  $m_A$  και  $m_B$  είναι,

$$Z_{AB} = N_A N_B d^2 \left( 8\pi K_B T \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right)^{1/2} \quad (76)$$

Η απόσταση  $d$  είναι τώρα η μέση τιμή των διαμέτρων συγκρούσεως, δηλαδή της αποστάσεως μεταξύ των κέντρων των δύο μορίων κατά την στιγμή της συγκρούσεως. Η ανηγμένη μάζα μ ορίζεται από την εξίσωση,

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (77)$$

και η εξίσωση (76) μπορεί τότε να γραφεί,

$$Z_{AB} = N_A N_B d^2 \left( \frac{8\pi K_B T}{\mu} \right)^{1/2} \quad (78)$$

Συμφώνως λοιπόν προς την θεωρία συγκρούσεως σκληρών σφαιρών, όπως διατυπώθηκε από τους Lewis και Trautz, ο αριθμός συγκρούσεως πολλαπλασιάζόμενος επί τον παράγοντα Arrhenius  $e^{-E/RT}$  δίνει την ταχύτητα σχηματισμού των προϊόντων της αντιδράσεως συναρτήσει του αριθμού των μορίων που σχηματίζονται στη μονάδα του χρόνου και ανά μονάδα δύκου. Έτσι για την αντίδραση μεταξύ δύο μορίων A και B η ταχύτητα εκφράζεται ως εξής,

$$u = N_A N_B d^2 \left( \frac{8\pi K_B T}{\mu} \right)^{1/2} e^{-E/RT} \quad (79)$$

Εάν διαιρεθεί η ταχύτητα δια του γινομένου  $N_A N_B$ , προκύπτει η σταθερά ταχύτητας σε μοριακές μονάδες (μονάδα SI:  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ). Εάν πρέπει αυτή να

εκφρασθεί σε γραμμομοριακές μονάδες (μονάδα SI:  $m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ), τότε πολλαπλασιάζεται με τη σταθερά του Avogadro N:

$$k = N d^2 \left( \frac{8\pi K_B T}{\mu} \right) e^{-E/RT} \quad (80)$$

Ο προεκθετικός παράγων σ' αυτή την έκφραση ονομάζεται παράγων συχνότητας συγκρούσεων και συμβολίζεται ως  $Z_{AB}$  (ή  $Z_{AA}$  για δμοια μόρια):

$$Z_{AB} = N d^2 \left( \frac{8\pi K_B T}{\mu} \right)^{1/2} \quad (81)$$

Έτσι η σταθερά ταχύτητας γίνεται

$$k = Z_{AB} e^{-E/RT} \quad (82)$$

Όπως έχει ειπωθεί προηγουμένως, για να λάβει χώρα χημική αντίδραση πρέπει τα συγκρουόμενα μόρια να έχουν ενέργεια μεγαλύτερη μιας κρίσιμης τιμής. Ως προς το είδος της ενέργειας αυτής, η απλή θεωρία συγκρούσεων για τη χημική κινητική δέχεται ότι δεν είναι η ολική κινητική ενέργεια των δύο συγκρουόμενων μορίων, η οποία θα προκαλέσει την χημική αντίδραση ούτε ακόμη η σχετική κινητική ενέργεια, αλλά στις διαμοριακές συγκρούσεις, το τμήμα εκείνο της σχετικής κινητικής ενέργειας, το οποίο αντιστοιχεί στη συνιστώσα της σχετικής ταχύτητας των δύο μορίων κατά μήκος της ευθείας, η οποία συνδέει τα κέντρα των δύο μορίων κατά την στιγμή της συγκρούσεως. Με άλλα λόγια μόνον οι δύο βαθμοί ελευθερίας της μεταφορικής ενέργειας, δηλαδή μόνον δύο δευτεροβάθμιοι όροι, συνεισφέρουν στην ενέργεια ενεργοποιήσεως πράγμα που σημαίνει ότι μόνον οι συνιστώσες ταχύτητας κατά τη διεύθυνση των δύο κέντρων των μορίων είναι αποτελεσματικές για την αντίδραση.

Σε πολλές όμως περιπτώσεις αντιδράσεων, κυρίως σε αντιδράσεις με πολυπλοκώτερα μόρια, οι ευρισκόμενες τιμές είναι αισθητώς μικρότερες των υπολογιζόμενων εκ της θεωρίας συγκρούσεων. Τούτο σημαίνει ότι άλλοι παράγοντες, εκτός της συχνότητας συγκρούσεων και της ενέργειας ενεργοποίησεως, μπορούν να επηρεάζουν την ταχύτητα της αντιδράσεως. Έτσι εισάγεται ο παράγων πιθανότητας ή στερικός (steric) παράγων, P, ο οποίος σχετίζεται με τον προσανατολισμό των αντιδρώντων μορίων (πολλές φορές απαντάται ο όρος στερεοχημικός παράγων). Το γεγονός ότι απαιτείται για την αντίδραση ένας βαθμός προσανατολισμού (τάξεως) υποδηλώνει ότι πρέπει να εισέλθει, σε μια βαθύτερη αντιμετώπιση του προβλήματος της κινητικής των αντιδράσεων, η έννοια της εντροπίας. Στη θεωρία συγκρούσεων ο παράγων P αποτελεί μέτρον της αποκλίσεως μεταξύ των τιμών εκ της θεωρίας και του πειράματος. Η εξίσωση (82) γράφεται τότε ως εξής,

$$k = P_{Z_{AB}} e^{-E/RT} \quad (83)$$

Σε μερικές αντιδράσεις με απλά μόρια ευρέθη ότι η τιμή  $P$  είναι πλησίον της μονάδος, ενώ σε αντιδράσεις με πολύπλοκα μόρια η τιμή του  $P$  είναι μικροτέρα της μονάδος κατά πολλές τάξεις μεγέθους. Αυτή η διαδικασία μερικές φορές είναι σωστή, δεν γίνεται όμως με ικανοποιητικό τρόπο ο υπολογισμός του  $P$ . Εκτός τούτου εμπλέκονται άλλοι παράγοντες πλην του προσανατολισμού των μορίων και προφανώς ο υπολογισμός δεν είναι εύκολος. Εκτός από αυτές τις δυσκολίες η πιο βασική αδυναμία της θεωρίας συγκρούσεων σκληρών σφαιρών, δύσον αφορά τη μελέτη της ταχύτητας των χημικών αντιδράσεων, είναι ότι δεν υπάρχει συνέπεια στην ισότητα του λόγου των σταθερών ταχυτήτων σε αμφίδρομες αντιδράσεις με την σταθερά ισορροπίας. Έτσι εάν οι σταθερές ταχυτήτων στις δύο διευθύνσεις είναι ίσες προς,

$$k_1 = Z_1 e^{-E_1/RT} \quad \text{και} \quad k_2 = Z_{-1} e^{-E_{-1}/RT} \quad (84)$$

ο λόγος είναι

$$K_C = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{Z_1}{Z_{-1}} e^{-(E_1 - E_{-1})/RT} \quad (85)$$

Αυτή η έκφραση δημιουργεί τον δρόμο της εντροπίας που πρέπει να εμφανίζεται στην έκφραση της σταθεράς ισορροπίας

$$K_C = e^{\Delta S^\circ/R} e^{-\Delta H^\circ/RT} \quad (86)$$

Το έτος 1933 ο La Mer προσπάθησε να διορθώσει αυτή την ατέλεια εισάγοντας τον δρόμο της εντροπίας στην έκφραση της κινητικής θεωρίας:

$$k = Ze^{\Delta^* S^\circ/R} e^{-\Delta^* H^\circ/RT} \quad (87)$$

όπου  $\Delta^* S^\circ$  και  $\Delta^* H^\circ$  είναι μεταβολές της κανονικής εντροπίας και της κανονικής ενθαλπίας στην ενεργοποιημένη κατάσταση. Αυτή η διεργασία δεν είναι καθ' ολοκληρώματα ικανοποιητική είναι όμως χρήσιμη στην προετοιμασία του εδάφους για την θεωρία της μεταβατικής καταστάσεως.

### Θεωρία της μεταβατικής καταστάσεως

Η βάση της θεωρίας αυτής, η οποία χαρακτηρίζεται και ως θεωρία του ενεργού συμπλόκου ή των απολύτων ταχυτήτων είναι ότι δλες οι χημικές

αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα δια σχηματισμού ενός ενδιαμέσου ενεργού συμπλόκου, το οποίο θεωρείται ότι ευρίσκεται σε ισορροπία με τα αντιδρώντα, μολονότι η ολική χημική αντίδραση είναι μη αντιστρεπτή, κατά το σχήμα:

$$A + B = C^{\#} \rightarrow \text{προϊόντα} \quad (88)$$

Κατά συνέπεια, ο σχηματισμός των προϊόντων δεν επηρεάζεται γενικά από την ισορροπία μεταξύ του ενεργού συμπλόκου  $C^{\#}$  και των αντιδρώντων A και B.

Είναι γνωστόν ότι η μεταβατική κατάσταση αντιστοιχεί σε μεγαλύτερη ενέργεια έναντι των αντιδρώντων και προϊόντων της αντιδράσεως, και δημιουργεί ένα φράγμα δυναμικής ενέργειας μεταξύ τελικής και αρχικής καταστάσεως. Πρέπει να τονισθεί ότι το ενεργό σύμπλοκο (ή μεταβατική κατάσταση) δεν είναι ενδιάμεσο προϊόν, αλλά αντιστοιχεί σε μια ιδιαίτερη απεικόνιση του συστήματος κατά τη μετάβασή του από την αρχική στην τελική κατάσταση. Η διαφορά μεταξύ της ενέργειας του ενεργού συμπλόκου και των αντιδρώντων για εξώθερμη αντίδραση, είναι το φράγμα ενεργοποιήσεως, το οποίο ταυτίζεται στην περίπτωση αυτή με την ενέργεια ενεργοποιήσεως για το σχηματισμό του ενεργού συμπλόκου.

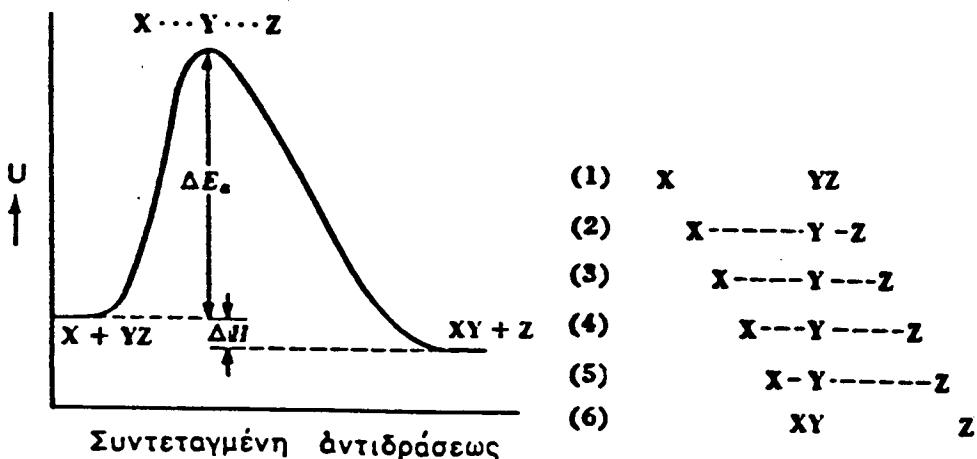
Η διαφορά μεταξύ της ενέργειας των προϊόντων και αντιδρώντων αποτελεί τη θερμότητα της αντιδράσεως, μια καθαρώς θερμοδυναμική ίδιότητα. Για ενδόθερμη αντίδραση η ενέργεια ενεργοποιήσεως είναι το άθροισμα του φράγματος δυναμικής ενέργειας και της θερμότητας αντιδράσεως (Σχήμα 9). Κατά τη μετάβαση από την αρχική στην τελική κατάσταση, η δυναμική ενέργεια κατ' αρχήν αυξάνει, φθάνει σε ένα μέγιστο και κατόπιν ελαττώνεται. Η απόσταση  $\Delta E_a$  αποτελεί το μέτρο της ενέργειας ενεργοποιήσεως.

Για την κατανόηση της μορφής του φράγματος της δυναμικής ενέργειας θεωρείται η αντίδραση μεταξύ ενός ατόμου X και του μορίου YZ προς σχηματισμό του μορίου XY και του ατόμου Z, δηλαδή:

$$X + YZ = XY + Z \quad (89)$$

Το άτομο X πρέπει να προσεγγίσει το μόριο YZ, να πραγματοποιηθεί αντίδραση μεταξύ τους και να αποσπασθεί το Z. Η πορεία φαίνεται στο σχήμα 10. Στο ενδιάμεσο στάδιο (μεταξύ 2 και 5) σχηματίζεται ενεργό σύμπλοκο.

Γενικώς η πρόδιος μιας τέτοιας αντιδράσεως μπορεί να μελετηθεί δια συσχετισμού προς ένα διάγραμμα δυναμικής ενέργειας, στο οποίο η δυναμική ενέργεια του τριατομικού τούτου συστήματος καθορίζεται συναρτήσει της σχετικής αποστάσεως των τριών ατόμων. Για τη γραφική παράσταση της δυναμικής ενέργειας του συστήματος συναρτήσει των τριών τούτων μεταβλητών, απαιτείται χώρος τεσσάρων διαστάσεων. Μία τέτοια απεικόνιση είναι

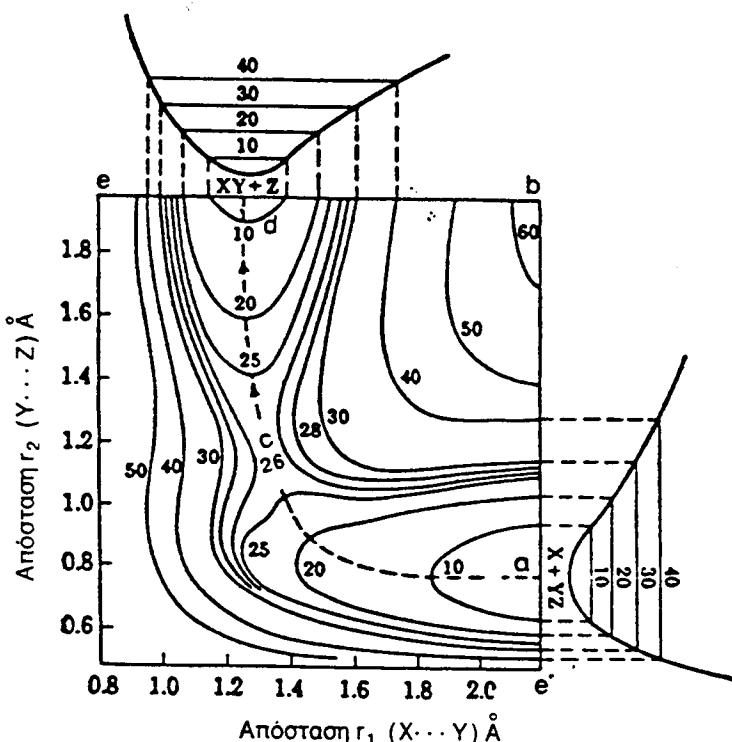


Σχήμα 9. Διάγραμμα δυναμικής ενέργειας συναρτήσει συντεταγμένης της αντίδρασεως.

Σχήμα 10. Στάδια αντιδράσεως:  
 $X + YZ = XY + Z$ .

δυσχερής και ως εκ τούτου γίνεται περιορισμός σε δύο συντεταγμένες, αν υποτεθεί ότι τα άτομα ευρίσκονται επί ευθείας γραμμής. Αυτή η επιλογή, όπως έχει δειχθεί υπό του London αντιστοιχεί στη μικρότερη ενέργεια ενεργοποιήσεως και συνεπώς στην πλέον ευνοϊκή συνθήκη για την αντίδραση. Υπό τον περιορισμό αυτόν οι δύο συντεταγμένες δύνανται να είναι οι αποστάσεις  $R_{X-Y}$  και  $R_{Y-Z}$ . Αυτή η παράσταση επί τριών διαστάσεων αντικαθίσταται με απεικόνιση της δυναμικής ενέργειας με ισοενεργειακές καμπύλες στο επίπεδο των δύο αποστάσεων (Σχήμα 11).

Υποτίθεται ότι μέχρις ότου το  $X$  προσεγγίσει το  $Y$ , σε απόσταση ίση περίπου προς την απόσταση του ενεργού συμπλόκου, δεν υπάρχει αντίδραση μεταξύ  $X$  και  $YZ$ . Κάτω από αυτές τις συνθήκες αναμένεται ότι η ενέργεια και των δύο, του  $X-Y$ , του  $Z$  που ευρίσκεται σε άπειρη απόσταση, και του  $Y-Z$ , του  $X$  που ευρίσκεται επίσης σε άπειρη απόσταση, αντιστοιχεί στη συνάρτηση Morse. Δηλαδή όταν το εισερχόμενο ή απερχόμενο είδος ευρίσκεται σε άπειρη απόσταση, το σύστημα συμπεριφέρεται σαν απλό  $XY$  ή  $YZ$  μόριο. Σε ενδιάμεση απόσταση, κατά την οποίαν ούτε το  $X$  ούτε το  $Z$  ευρίσκονται σε άπειρη απόσταση, ενέργεια του συστήματος πρέπει να παρίσταται δια συνδυασμού των δύο συναρτήσεων Morse, ώστε η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας (ισοενεργειακή) να έχει τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά.



**Σχήμα 11.** Δυναμική ενέργεια ως συνάρτηση της αποστάσεως μεταξύ των πυρήνων των ατόμων X, Y και Z όταν αυτά παραμένουν πάντοτε σε ευθεία γραμμή.

Το τμήμα στο κάτω δεξιό μέρος του σχήματος παριστάνει την ενέργεια των αντιδρώντων X+YZ, εφόσον τα Y και Z ευρίσκονται στην κανονική τους απόσταση (απόσταση ισορροπίας) ενώ το X ευρίσκεται σε μεγάλη απόσταση από το Y, δηλαδή το  $r_2$  είναι μικρό και το  $r_1$  είναι μεγάλο.

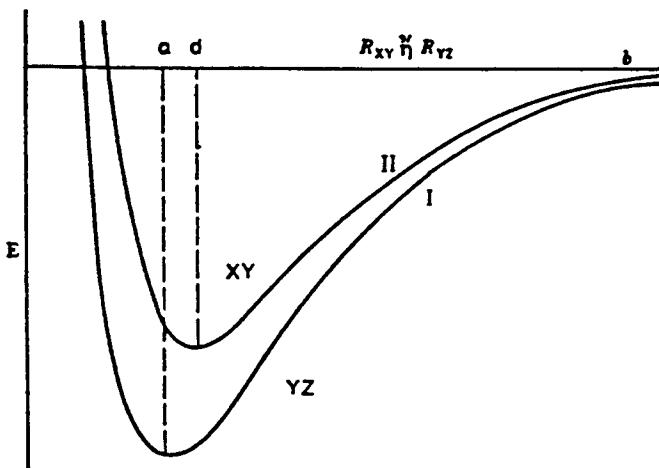


Η κατάσταση αυτή χημικώς γράφεται ως εξής: X + YZ (σημείον a) και η δυναμική ενέργεια αυτής είναι ελαχίστη.

Η τελική κατάσταση, με  $r_1$  μικρό και  $r_2$  μεγάλο, δηλαδή,

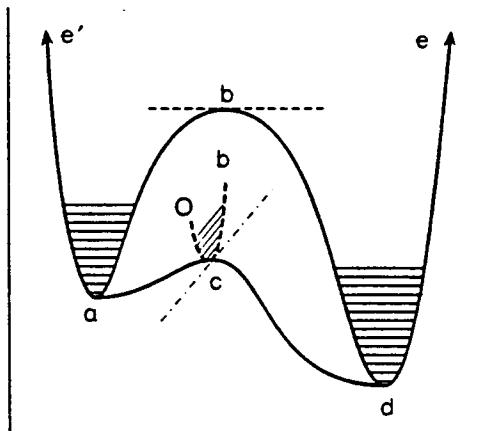
$$X - \overset{r_1}{Y} \dots \overset{r_2}{Z} \quad (91)$$

η οποία αντιστοιχεί, χημικώς, στη βασική κατάσταση των προϊόντων  $XY + Z$ , παρίσταται στο άνω αριστερό μέρος του διαγράμματος (σημείο d). Το σημείο b παριστάνει κατάσταση της πλήρους διασπάσεως του συστήματος  $X+Y+Z$  σε άτομα. Η περιοχή περί το b είναι επίπεδη, καθόσον η ενέργεια του συστήματος των τριών ατόμων είναι ανεξάρτητη της θέσεώς τους, διότι αυτά ευρίσκονται αρκετά απομακρυσμένα μεταξύ τους. Τομή κάθετη στο επίπεδο του χαρτιού, η οποία διέρχεται μέσω της ευθείας a-b δίνει την καμπύλη I της δυναμικής ενέργειας διατομικού μορίου  $YZ$ , στο σχήμα 12, καθόσον το X ευρίσκεται μακριά από το  $YZ$  και επομένως η ενέργεια εξαρτάται, από την απόσταση  $R_{YZ}$ . Εντελώς ανάλογα η αντίστοιχη τομή, η οποία διέρχεται μέσω της ευθείας d-b, δίνει αντιστοίχως την καμπύλη της δυναμικής ενέργειας του μορίου  $XY$ , καθόσον το Z ευρίσκεται μακριά του  $XY$ , και συνεπώς η ενέργεια εξαρτάται από την απόσταση  $R_{XY}$ . Στο σχήμα υπετέθη ότι η ενέργεια διασπάσεως του  $XY$  είναι μεγαλύτερα της αντίστοιχου του  $YZ$ . Η ενέργεια δεν θα μεταβληθεί ταχέως με την απόσταση  $R_{XY}$  σε γειτονικές θέσεις της a-b ούτε με την απόσταση  $R_{YZ}$  σε γειτονικές θέσεις της b-d, καθόσον οι μεταβο-



**Σχήμα 12.** Δυναμική ενέργεια συναρτήσει της αποστάσεως. Καμπύλη Morse I: Δυναμική ενέργεια του διατομικού μορίου  $YZ$  συναρτήσει της αποστάσεως  $R_{YZ}$ . Καμπύλη Morse II: Δυναμική ενέργεια του διατομικού μορίου  $XY$  συναρτήσει της αποστάσεως  $R_{XY}$ .

λές αυτές αντιστοιχούν σε κίνηση των ατόμων Z ή X, τα οποία ήδη ευρίσκονται μακριά του μορίου. Συνεπώς θα υπάρχουν στο άνω αριστερό και κάτω δεξιό τμήμα των ισοενεργειακών καμπυλών "κοιλάδες" δυναμικής ενέργειας και στην περιοχή b "οροπέδιο" μεγάλης ενέργειας. Οι δύο αυτές καμπύλες Morse αποδίδονται στο σχήμα 13.



**Σχήμα 13.** Δυναμική ενέργεια συναρτήσει αποστάσεως acd: ατραπός της ελαχίστης δυναμικής ενέργειας μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων.

Είναι προφανές ότι, κατά την πορείαν της αντιδράσεως  $X+YZ=XY+Z$ , πρέπει το σύστημα να διέλθει από το άνω αριστερό στο κάτω δεξιό μέρος του σχήματος. Η ατραπός, η οποία απαιτεί την ελαχίστη ενέργεια παρίσταται με διακεκομμένη γραμμή. Παρακολούθηση της ατραπού της αντιδράσεως δείχνει μια ενδειξη της σχετικής θέσεως τριών ατόμων κατά την πορεία της αντιδράσεως. Κατά την προσέγγιση του X στο μόριο YZ, η απόσταση μεταξύ Y και Z δεν επηρεάζεται αισθητά. Το X κατά την προσέγγιση υφίσταται άπωση και επιβραδύνεται. Επομένως η δυναμική ενέργεια του συστήματος αυξάνει. Η άπωση αυτή είναι υπεύθυνη για την ενέργεια ενεργοποιήσεως. Χωρίς αυτήν δλες οι εξώθερμες αντιδράσεις θα είχαν μηδενική ή μικρή ενέργεια ενεργοποιήσεως και θα ήσαν ταχείες μη δυνάμενες να μετρηθούν. Η άπωση προκαλείται από την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονιακών στιβάδων και την άπωση των πυρήνων κατά την προσέγγιση. Όσον δύως το άτομον X προσεγγίζει περισσότερο το μόριο YZ, η απόσταση μεταξύ των Y και Z αυξάνει μέχρις ότου σχηματισθεί το ενεργόν σύμπλοκο X...Y...Z στο σημείο c, το οποίο αντιστοιχεί στην μεγίστη δυναμική ενέργεια της ατραπού, οπότε η απόσταση μεταξύ X και Y είναι συγκρίσιμη προς την απόσταση μεταξύ Y και Z, ούτως ώστε το Y μπορεί να συνενωθεί είτε με το X είτε με το Z. Αν συνενωθεί με το X πραγματοποιείται η αντίδραση. Η καμπύλη acd παριστάνει

την ατραπό της ελαχίστης δυναμικής ενέργειας μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων. Το σημείο c κείμενο στο μέγιστο της ατραπού μεταξύ των δύο κοιλάδων, αποτελεί την μεταβατική κατάσταση. Είναι η πλέον πιθανή απεικόνιση αλλά και όχι η μοναδική. Το σχήμα δείχνει πόσο ευκολώτερα οδεύει η αντίδραση μέσω του ενεργού συμπλόκου c ή μέσω του b, το οποίο αντιστοιχεί σε πλήρη διάσπαση σε άτομα. Η καμπύλη acb δείχνει ότι το c αντιστοιχεί, ταυτοχρόνως, και σε ελάχιστο δυναμικής ενέργειας καθέτως προς την συντεταγμένη αντιδράσεως.

Κύριος σκοπός της κατασκευής επιφανειών δυναμικής ενέργειας είναι ο υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποιήσεως δεδομένης αντιδράσεως, πράγμα που είναι πολύ δύσκολο και αδύνατο για αντιδράσεις με περισσότερα των τριών ατόμων. Σε ορισμένες όμως περιπτώσεις είναι δυνατή μια προσεγγιστική λύση, αν θεωρηθεί μέρος ή μέρη του αντιδρώντος μορίου ως απλό άτομο, το οποίο δεν μεταβάλλεται κατά την αντίδραση.

### Βιβλιογραφία

1. "Physical Chemistry", G.W. Castellan, Benjamin Publ. Co., 3rd ed., 1983.
2. "Chemical Kinetics", K.J. Laidler, Harper Collins Pub., 3rd ed., 1987.
3. "Χημική Κινητική", Α. Φαβρικάνου, Αθήνα, 1976.

**V.****ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΡΑΔΙΟΧΗΜΕΙΑΣ****Ο πυρήνας του ατόμου****Εισαγωγή**

Οι ιδιότητες και τα φαινόμενα του πυρήνα του ατόμου είναι αντικείμενα μελέτης της Πυρηνικής Φυσικής, οι δε εφαρμογές τους στην επίλυση προβλημάτων χημικού ενδιαφέροντος, αντικείμενο της Πυρηνικής Χημείας και Ραδιοχημείας.

Ο πυρήνας έχει δομή. Ως δομικούς λίθους του πυρήνα δεχόμαστε δύο στοιχειώδη σωματίδια, το πρωτόνιο και το νετρόνιο. Εξαιρείται ο πυρήνας του κοινού υδρογόνου, διότι αποτελείται από ένα και μόνο πρωτόνιο.

Το σχήμα ενός σταθερού πυρήνα θεωρείται σφαιρικό με ακτίνα μερικά  $f$  (fermi,  $1f = 10^{-13}$  cm). Περί τον πυρήνα σε πολύ μεγάλες αποστάσεις ( $10^{-8}$  cm) περιφέρονται τα ηλεκτρόνια του ατόμου. Η συνολική μάζα τους, σε σχέση με τη μάζα του ατόμου, είναι ελαχίστη. Πρακτικά δηλ. η μάζα του ατόμου είναι συγκεντρωμένη στον σχετικά ελάχιστο δύκο που καταλαμβάνει ο πυρήνας στο κέντρο του ατόμου, με αποτέλεσμα η πυκνότητα της πυρηνικής μάζας να είναι τεραστία ( $10^8$  τόνους/cm<sup>3</sup> περίπου!).

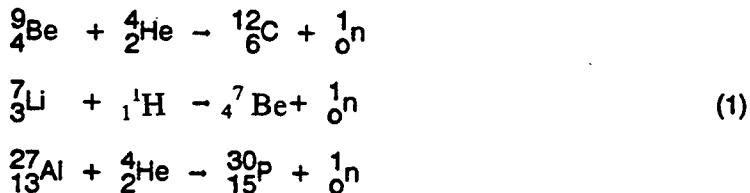
Το πρωτόνιο και το νετρόνιο έχουν πολλές κοινές ιδιότητες, ώστε να μη θεωρούνται δύο διαφορετικά σωματίδια, αλλά δύο διαφορετικές καταστάσεις του ίδιου σωματίδιου, του νουκλεονίου, γιατρό και λέγονται νουκλεόνια. Μερικά βασικά χαρακτηριστικά τους είναι τα εξής:

**α) Πρωτόνιο (p ή  $\frac{1}{3}p$ ).** Σωματίδιο, με φορτίο θετικό, ίσο σε απόλυτη τιμή με το φορτίο του ηλεκτρονίου. Έχει μάζα 1836 φορές την μάζα του ηλεκτρονίου ( $1.67 \times 10^{-24}$  g), είναι βασικό συστατικών όλων των πυρήνων, αποτελεί δε και τον πυρήνα του κοινού υδρογόνου, από το μέριο του οποίου λαμβάνεται με ιονισμό. Κατά τη διαδρομή του μέσα από υλικά μέσα προκαλεί ιονισμό των ατόμων, υπό την επίδραση δε του ηλεκτρικού και του μαγνητικού πεδίου εκτρέπεται της αρχικής του πορείας. Ανιχνεύεται λόγω του ιονισμού που προκαλεί πολύ εύκολα.

**β) Νετρόνιο (n ή  $\frac{1}{3}n$ ).** Σωματίδιο ηλεκτρικά ουδέτερο, με μάζα κατά τι μεγαλύτερη της μάζας του πρωτονίου. Είναι συστατικό όλων (πλην του κοινού υδρογόνου) πυρήνων, εμφανίζεται δε σε ορισμένες πυρηνικές αντιδράσεις. Εντός του πυρήνα είναι σταθερό, ως ελεύθερο όμως είναι ασταθές και δεν "ζει" για πολύ, ως εκ τούτου δεν απαντάται στη Φύση. Ως

αφόρτιστο σωματίδιο που είναι, όταν διέρχεται μέσα από υλικά μέσα, δεν προκαλεί ιονισμό των ατόμων, γεγονός που καθυστέρησε και την ανακάλυψή του (Chadwick, 1932), εισέρχεται όμως ελεύθερα στο ηλεκτρικό πεδίο του πυρήνα και γι' αυτό χρησιμοποιείται σε πυρηνικές αντιδράσεις ως άριστο "πυρηνικό βλήμα".

Νετρόνια παράγουν διάφορες πυρηνικές αντιδράσεις, όπως π.χ. οι εξής:



Στις συγκεκριμένες αντιδράσεις εκπέμπονται νετρόνια υψηλών ταχυτήτων (ταχέα νετρόνια). Στις πυρηνικές όμως αντιδράσεις που χρησιμοποιούν νετρόνια ως αντιδρώντα (βλήματα), τα νετρόνια αυτά πρέπει συνήθως να έχουν μικρές ταχύτητες (θερμικά ή βραδέα νετρόνια). Ταχέα νετρόνια γίνονται θερμικά, εάν επιβραδυνθούν. Τούτο γίνεται εάν περάσουν μέσα από ορισμένα υλικά, τους "επιβραδυντές", όπου καθώς συγκρούονται με τα άτομά του, χάνουν μέρος της κινητικής τους ενέργειας, επιβραδύνονται βαθμιαία και τελικά ακινητοποιούνται.

Ως επιβραδυντές χρησιμοποιούνται ελαφρά στοιχεία του περιοδικού συστήματος καθώς και μεταξύ τους ενώσεις, δεν χρησιμοποιούνται όμως στοιχεία τα οποία "απορροφούν" τα νετρόνια, ενσωματώνοντάς τα στον πυρήνα τους. Τέλος, ενώ κινούμενα νετρόνια είναι δυνατόν να επιβραδυνθούν, η επιτάχυνσή τους μέχρι σήμερα δεν έχει γίνει εφικτή.

## Τα σπουδαιότερα υποατομικά σωματίδια

Σε ορισμένα πυρηνικά φαινόμενα εμφανίζονται και άλλα σωματίδια όπως π.χ. ηλεκτρόνια ποζιτρόνια κλπ. Πιστεύεται ότι τα σωματίδια αυτά δεν υπάρχουν μέσα στους πυρήνες, αλλά δημιουργούνται κατά τα διάφορα πυρηνικά φαινόμενα. Εξ' αυτών τα πιο σημαντικά είναι τα εξής:

α) **Ηλεκτρόνιο ( $e^-$ )**. Σωματίδιο φορτισμένο αρνητικά. Το φορτίο του αποτελεί το στοιχειώδες αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο, η δε μάζα του είναι 1836 φορές μικρότερη από τη μάζα του πρωτονίου.

β) **Ποζιτρόνιο ( $e^+$ )**. Σωματίδιο ίδιο με το ηλεκτρόνιο, αλλά με φορτίο το στοιχειώδες θετικό ηλεκτρικό φορτίο (θετικό ηλεκτρόνιο).

γ) **Αντιπρωτόνιο ( $p^-$ )**. Σωματίδιο ίδιο με το πρωτόνιο, αλλά με φορτίο το στοιχειώδες αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο (αρνητικό πρωτόνιο).

**δ) Αντινετρόνιο (π).** Σωματίδιο ίδιο με το νετρόνιο, χωρίς ηλεκτρικό φορτίο, που διαφέρει όμως τούτου στην μαγνητική ροπή. Το νετρόνιο και το αντινετρόνιο είναι στοιχειώδεις μαγνήτες με αντίθετες μαγνητικές ροπές.

Το ποζιτρόνιο, το αντιπρωτόνιο και το αντινετρόνιο, διακρίνονται των αντιστοίχων σωματίδιων τους με τον χαρακτηρισμό αντισωματίδια. Θεωρείται ότι, για κάθε σωματίδιο υπάρχει και ένα αντισωματίδιο. Τα αντισωματίδια δεν μπορούν να υπάρξουν σε ελεύθερη κατάσταση επί μακρόν. Στα διάφορα υλικά μέσα που διατρέχουν, συναντούν εύκολα τα σωματίδιά τους, με τα οποία και αντιδρούν βίαια, η μάζα τους εξαφανίζεται (εξαύλωση) και η ολική ενέργειά τους μετατρέπεται σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (φωτόνια, hv).

**δ) Μεσόνια.** Σωματίδια με μάζα μεταξύ ηλεκτρονίου του πρωτονίου (εξ' ού και το όνομά τους). Μπορεί να φέρουν θετικό ή αρνητικό στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο ή να είναι και αφόρτιστα. Ανάλογα με τη μάζα τους διακρίνονται σε μόνια (μ), πιόνια (π) και ταδνία (τ) και είναι βραχύβια. Δημιουργούνται κατά τις συγκρούσεις ατόμων με σωματίδια υψηλών ενέργειών. Τέτοια σωματίδια (πρωτόνια, κ.ά.) βρίσκονται στην κοσμική ακτινοβολία.

**στ) Νετρίνο (ν).** Σωματίδιο με μηδενική σχεδόν μάζα, αφόρτιστο, κινούμενο με την ταχύτητα του φωτός. Αυτές οι ιδιότητες κάνουν την ανίχνευσή του πολύ δύσκολη, διότι πρακτικά δεν αλληλεπιδρά με την ύλη. Προβλέφθηκε εν τούτοις θεωρητικά και μάλιστα πολύ πριν τούτο διαπιστωθεί πειραματικά (1956).

**ζ) Αντινετρίνο (νγ).** Σωματίδιο ίδιο με το νετρίνο που διαφέρει τούτου μόνο στην μαγνητική ροπή.

**η) Υπερδρόνια.** Σωματίδια με θετικό ή αρνητικό στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο ή και μηδέν και μάζα μεγαλύτερη αυτής ενός νουκλεονίου αλλά μικρότερη της μάζας δύο νουκλεονίων.

### Η μονάδα ενέργειας eV (ηλεκτρονιοβόλτη)

Στα πυρηνικά φαινόμενα ως μονάδα μετρήσεως της ενέργειας χρησιμοποιείται κυρίως το ηλεκτρονιοβόλτη (eV). Τούτο ορίζεται ως το έργο που παράγεται ή καταναλώνεται, όταν το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο μετακινείται μεταξύ δύο σημείων που παρουσιάζουν διαφορά δυναμικού 1 Volt.

$$1\text{eV} = 1\text{e.1v} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ cb.1volt} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ Joules} \quad (2)$$

Συνήθως χρησιμοποιούνται πολλαπλάσια του eV (KeV, MeV, BeV, GeV).

### Υλοποίηση της ενέργειας (διδυμη γένεση)

Εάν φωτόνιο υψηλής ενέργειας προσεγγίσει πολύ έναν πυρήνα μεγάλου ατομικού αριθμού, τούτο εξαφανίζεται δημιουργώντας ένα ηλεκτρό-

νιο και ένα ποζιτρόνιο. Το φαινόμενο λέγεται δίδυμη γένεση ή υλοποίηση του φωτονίου:

$$e^{+1} \xleftarrow{hv} e^{-1} \quad (3)$$

Για να πάθει ένα φωτόνιο δίδυμη γένεση, θα πρέπει να ισοδυναμεί με ενέργεια τουλάχιστον ίση με την ενέργεια του αθροίσματος των μαζών ηρεμίας ενός πλεκτρονίου και ενός ποζιτρονίου.

Η σχέση  $E = mc^2$  δίνει ότι η ισοδύναμη ενέργεια που αντιστοιχεί σε ένα πλεκτρόνιο είναι ίση με 0.501 MeV. Συνεπώς η ενέργεια του φωτονίου θα πρέπει να είναι τουλάχιστον 1.02 MeV.

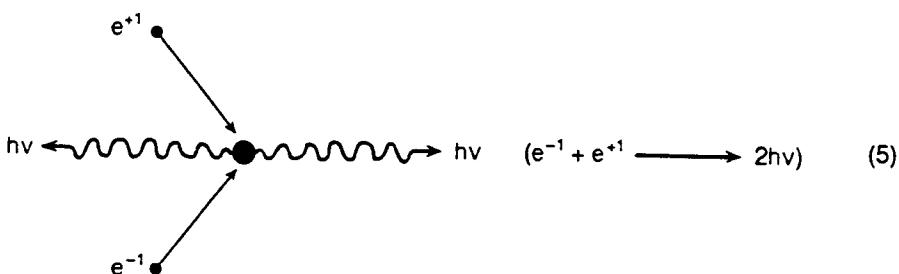
$$hv \geq 2mc^2 \geq 1.02 \text{ MeV} \quad (4)$$

(όπου τη μάζα του πλεκτρονίου (ή ποζιτρονίου) και c η ταχύτητα του φωτός).

Εάν η ενέργεια του φωτονίου είναι μεγαλύτερη του  $2mc^2$ , το υπόλοιπο της ενέργειας ( $\Delta E = hv - 2mc^2$ ) απορροφάται από τα σωματίδια αυτά ως κινητική ενέργεια (αρχή διατηρήσεως της ενέργειας και του πλεκτρικού φορτίου (φορτίο του φωτονίου μηδέν, φορτίο πλεκτρονίου + φορτίο ποζιτρονίου μηδέν)).

### Εξαύλωση

Όταν ποζιτρόνιο και πλεκτρόνιο συναντηθούν, τα δύο σωματίδια εξαφανίζονται και στη θέση τους δημιουργούνται δύο ίδια φωτόνια. Το φαινόμενο λέγεται εξαύλωση δηλ.



Σχήμα 1. Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου της εξαύλωσεως πλεκτρονιο-ποζιτρονίου.

Κατά την εξαύλωση ισχύουν οι βασικές αρχές της διατηρήσεως της ενέργειας, της ορμής και του πλεκτρικού φορτίου. Εάν θεωρήσουμε ότι η κινητική ενέργεια των σωματιδίων είναι σχεδόν μηδενική, θα έχουμε ότι  $2mc^2 = 2hv$  (όπου τη μάζα πλεκτρονίου ή ποζιτρονίου). Μετά την εξαύλωση το

συνολικό φορτίο παραμένει μηδέν, για να ισχύει δε και η αρχή της διατηρήσεως της ορμής, τα δύο φωτόνια κινούνται πάνω στην ίδια ευθεία αλλά με αντίθετη φορά.

### Συμβολισμός των πυρήνων

Κάθε πυρήνας χαρακτηρίζεται από τον ατομικό αριθμό ( $Z$ ) και τον μαζικό αριθμό ( $A$ ). Ο πρώτος αντιστοιχεί στον αριθμό των πρωτονίων του, είναι ίσος με τον αριθμό των ηλεκτρονίων του στοιχείου του όταν το άτομο τούτου είναι ηλεκτρικά ουδέτερο και εκφράζει τον αύξοντα αριθμό του στο πίνακα του περιοδικού συστήματος των στοιχείων. Ο δεύτερος αντιστοιχεί στο άθροισμα των νουκλεονίων του (πρωτονίων και νετρονίων) και είναι ο πλησιέστερος ακέραιος αριθμός προς το ακριβές ατομικό βάρος του στοιχείου στο οποίο ανήκει ο πυρήνας. Εξ' αυτών προκύπτει ότι:

$$A = Z + N \quad (6)$$

όπου  $N$  ο αριθμός των νετρονίων του πυρήνα ( $A$ ,  $Z$ ,  $N$  ακέραιοι αριθμοί).

Ο πυρήνας συμβολίζεται με το χημικό σύμβολο  $X$  του στοιχείου του με εκθέτη αριστερά τον μαζικό αριθμό  $A$  και δείκτες, αριστερά τον ατομικό αριθμό  $Z$  και δεξιά τον αριθμό των νετρονίων  $N$ . Δηλ.  ${}_Z^AX_N$ . Ο πυρήνας π.χ. του στοιχείου του ηλίου συμβολίζεται με  ${}_2^4He_2$  ( $2p+2n$ ,  $A = 2+2 = 4$ ), του νατρίου με  ${}_{11}^{23}Na_{12}$ , του άνθρακα με  ${}_{6}^{12}C_6$  κ.ο.κ.

Συνήθως όμως ο  $Z$  και ο  $N$  παραλείπονται, διότι το σύμβολο  $X$  του στοιχείου καθορίζει και τη θέση του στον περιοδικό πίνακα, άρα και τον ατομικό αριθμό  $Z$ , ο δε αριθμός των νετρονίων  $N$  βρίσκεται από τη διαφορά  $A - Z$  ( $N = A - Z$ ). Π.χ.  ${}^{23}Na$  (ή  $Na^{23}$ ). Συναντάται επίσης και ο συμβολισμός  $X - A$ , π.χ.  $Na-23$  κ.λ.π.

### Ταξινόμηση των πυρήνων

Με βάση τον ατομικό αριθμό  $Z$  και το μαζικό  $A$ , οι πυρήνες ταξινομούνται σε ισότοπους, ισοβαρείς, ισότονους, ισοδιαφορικούς, κατοπτρικούς και ισομερείς.

α) Ισότοποι λέγονται οι πυρήνες που έχουν τον ίδιο ατομικό αριθμό,  $Z$ , αλλά διαφορετικό μαζικό  $A$ , δηλ. έχουν τον ίδιο αριθμό πρωτονίων, αλλά διαφορετικό αριθμό νετρονίων, όπως π.χ.  ${}_1^1H$ ,  ${}_1^2H$  και  ${}_1^3H$ ,  ${}_2^3He$  και  ${}_2^4He$ ,  ${}_8^{16}O$ ,  ${}_8^{17}O$  και  ${}_8^{18}O$ , κ.λ.π.

β) Ισοβαρείς λέγονται οι πυρήνες που έχουν το ίδιο μαζικό αριθμό  $A$ , αλλά διαφορετικό ατομικό  $Z$ , έχουν δηλ. συνολικά ίσα νουκλεόνια, αλλά διαφέρουν κατά τον αριθμό των πρωτονίων και των νετρονίων, π.χ.  ${}_6^{14}C$  και  ${}_7^{14}N$  ή  ${}_1^1H$  και  ${}_2^3He$  κ.λ.π.

γ) Ισότονοι λέγονται οι πυρήνες που έχουν τον ίδιο αριθμό νετρονίων N, αλλά διαφορετικό αριθμό Z και μαζικό A. Τέτοιοι π.χ. πυρήνες είναι:  $^{14}_6\text{C}$  και  $^{16}_8\text{O}$  (με N = 8) ή  $^{31}_1\text{P}$  και  $^{30}_14\text{Si}$  (με N = 16) κ.λ.π.

δ) Ισοδιαφορικοί λέγονται οι πυρήνες στους οποίους η διαφορά μεταξύ νετρονίων και πρωτονίων διατηρείται σταθερή, δηλ. N-Z (=A-2Z) = σταθ., όπως π.χ.  $^{238}_{92}\text{U}$  και  $^{234}_{90}\text{Th}$  (με N-Z = 54) κ.λ.π. Οι ισοδιαφορικοί πυρήνες διαφέρουν κατά έναν πυρήνα  $^2\text{He}$ .

ε) Κατοπτρικοί πυρήνες λέγονται τα ζεύγη πυρήνων στα οποία ο ένας πυρήνας προκύπτει από τον άλλο, δταν τα πρωτόνια του ενός γίνουν νετρόνια του άλλου. Π.χ. οι πυρήνες  $^3_1\text{H}$  (1p+2n) και  $^3_2\text{He}$  (2p+1n) κ.λ.π.

στ) Ισομερείς λέγονται οι πυρήνες που έχουν τον ίδιο ατομικό αριθμό Z και μαζικό A, διαφέρουν όμως κατά την ενέργεια που περιέχουν, βρίσκονται δηλ. σε διαφορετική ενεργειακή κατάσταση. Πρόκειται δηλ. για τον αυτό πυρήνα με διαφορετικό ενεργειακό περιεχόμενο, π.χ. X και  $^m\text{X}$ , όπου τη δείκτης στο σύμβολο του πυρήνα X με το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο. Ο ισομερής πυρήνας  $^m\text{X}$  είναι ασταθής και μεταπίπτει στον σταθερό πυρήνα X με εκπομπή γηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (φωτόνια γ):



## Ισότοπα στοιχεία

Ισότοπα λέγονται τα στοιχεία που έχουν ισοτοπικούς πυρήνες. Χαρακτηρίσθηκαν έτσι διότι κατέχουν την ίδια θέση (τόπο) στο περιοδικό σύστημα, αφού έχουν τον ίδιο ατομικό αριθμό Z. Έχουν όμως και τον ίδιο αριθμό τροχιακών ηλεκτρονίων, συνεπώς και τις ίδιες χημικές ιδιότητες, διαφέρουν όμως στις φυσικές ιδιότητες, αφού έχουν διαφορετική μάζα (διαφορετικό μαζικό A).

Τα περισσότερα στοιχεία στη Φύση απαντούν ως μίγματα σταθερών ή μη ισοτόπων τους. Για το υδρογόνο π.χ. υπάρχουν τρία ισότοπα, το κοινό υδρογόνο ( $^1\text{H}$ ), το βαρύ υδρογόνο ή δευτέριο ( $^2\text{H}$  ή D) και το ασταθές υπερβαρύ υδρογόνο ή τρίτιο ( $^3\text{H}$  ή T). Για το οξυγόνο υπάρχουν τα σταθερά ισότοπα  $^{16}_8\text{O}$ ,  $^{17}_8\text{O}$  και  $^{18}_8\text{O}$ , για το χλώριο τα  $^{35}_{17}\text{Cl}$  και  $^{37}_{17}\text{Cl}$ , για το ήλιο τα  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$  για το ουράνιο τα  $^{234}_{92}\text{U}$ ,  $^{235}_{92}\text{U}$  και  $^{238}_{92}\text{U}$  κ.ο.κ. Τα ισότοπα του ουρανίου, καθώς και όλων των στοιχείων με Z > 82 είναι μη σταθερά ισότοπα.

Με τα ισότοπα μπορούμε να εξηγήσουμε το δεκαδικό μέρος των ατομικών βαρών των στοιχείων. Κανονικά τα ατομικά βάρη των στοιχείων θα έπρεπε, όπως οι μαζικοί αριθμοί A (= Z+N), να είναι ακέραιοι αριθμοί. Επειδή όμως τα περισσότερα στοιχεία στη Φύση απαντούν ως μίγμα τών ισοτόπων

τους σε κάποια αναλογία, το ατομικό βάρος που προκύπτει είναι το μέσο ατομικό βάρος του μίγματος των ισοτόπων του.

Στοιχεία χωρίς ισότοπα είναι πολύ λίγα όπως: F, Na, Al, P, Mn, Au κ.ά. Ακέραιοις περίπου αριθμός ατομικού βάρους αποτελεί ένδειξη ότι το στοιχείο τούτο δεν έχει ισότοπα.

Εκτός από τα ισότοπα που βρίσκονται ελεύθερα στη Φύση και λέγονται "φυσικά ισότοπα", υπάρχουν και τα "τεχνητά ισότοπα" στοιχεία, που παράγονται με τεχνητό τρόπο (στους πυρηνικούς αντιδραστήρες). Τεχνητά ισότοπα είναι τα υπερουράνια στοιχεία, τα στοιχεία  $^{14}_6\text{C}$ ,  $^{31}_15\text{P}$ ,  $^{60}_{27}\text{Co}$  κ.ά., ορισμένα δε από αυτά υπάρχουν και ως φυσικά ισότοπα από άλλες διαδικασίες όπως από πυρηνικές αντιδράσεις με τις κοσμικές ακτινοβολίες (π.χ. ο  $^{14}_6\text{C}$ , και το  $^{3}\text{H}$ ).

### Μέθοδοι διαχωρισμού ισοτόπων

Είδαμε ότι τα ισότοπα στοιχεία έχουν τις ίδιες χημικές, αλλά διαφορετικές φυσικές ιδιότητες λόγω της διαφορετικής μάζας τους. Όσο πιο μεγάλη είναι η διαφορά στη μάζα τόσο πιο έντονες είναι και οι διαφορές τους στις φυσικές ιδιότητες. Ο διαχωρισμός τους συνεπώς γίνεται με φυσικές μεθόδους. Οι σπουδαιότερες των μεθόδων αυτών είναι οι εξής:

α) **Απόσταξη.** Η μέθοδος στηρίζεται στο ότι τα ελαφρότερα ισότοπα αποστάζουν ταχύτερα (έχουν χαμηλότερο σ.ζ.) από τα βαρύτερα.

β) **Ηλεκτρόλυση.** Η μέθοδος εφαρμόζεται για το διαχωρισμό των ισοτόπων του υδρογόνου. Βασίζεται στο ότι τα ιόντα υδρογόνου ( $\text{H}^+$ ) έχουν μεγαλύτερη ευκινησία από τα ιόντα δευτερίου ( $\text{D}^+$ ). Συνεπώς, διατηρούεται οξυνισμένο νερό που έχει σε μικρή αναλογία και βαρύ νερό ( $\text{D}_2\text{O}$ ), το οποίο προστίθεται ταχύτερα με αποτέλεσμα το υπόλειμμα να είναι εμπλουτισμένο σε βαρύ νερό.

γ) **Θερμική διάχυση.** Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην αρχή ότι, εάν ένα μίγμα αερίων βρίσκεται μέσα σε χώρο που δύο του σημεία διατηρούνται σε διαφορετικές θερμοκρασίες, τότε στη ψυχρή περιοχή συγκεντρώνονται τα βαρύτερα και στη θερμή τα ελαφρότερα.

δ) **Ηλεκτρομαγνητική.** Κατά τη μέθοδο το μίγμα των αερίων φέρεται μέσα σε σωλήνα Crookes, όπου ιονίζεται. Η δέσμη των θετικών ιόντων που παράγεται, εισέρχεται σε ομογενές μαγνητικό πεδίο κάθετο προς τη διεύθυνση των. Σε κάθε ιόν αναπτύσσεται τότε δύναμη Laplace που έχει θέση

κεντρομόδου δυνάμεως και εκτρέπει κάθε ιόν σε κυκλική τροχιά. Η ακτίνα δύμως της κυκλικής τροχιάς εξαρτάται από τη μάζα του ιόντος. Με κατάλληλους συλλέκτες, συλλέγονται τα ισότοπα του στοιχείου με την ίδια μάζα.

### **Φορτίο και ηλεκτρικό πεδίο του πυρήνα**

Κάθε πυρήνας χαρακτηρίζεται από θετικό ηλεκτρικό φορτίο λόγω των πρωτονίων που περιέχει. Αν  $Z$  είναι ο ατομικός αριθμός (αριθμός πρωτονίων) του πυρήνα, του φορτίου του θα είναι:

$$Q = +Z.e \quad (8)$$

όπου  $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ .

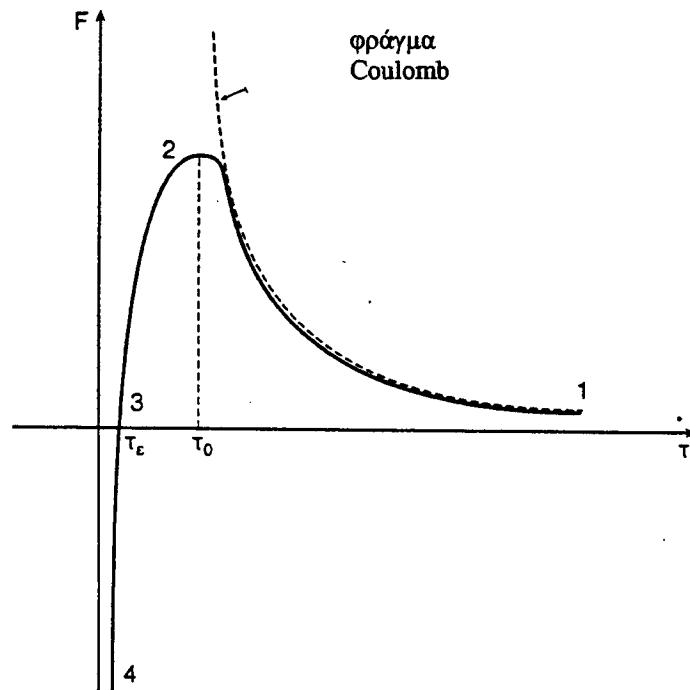
Θετικά φορτισμένο σωματίδιο (π.χ. πρωτόνιο), που προσεγγίζει τον πυρήνα, απωθείται με δύναμη  $F$  που ακολουθεί το νόμο του Coulomb

$$F = Z.z.(e^+)^2 / r^2 \quad (9)$$

όπου  $Z$  και  $z$  ο αριθμός των πρωτονίων του πυρήνα και του φορτισμένου σωματιδίου αντίστοιχα,  $e^+$  το στοιχειώδες θετικό φορτίο και  $r$  η μεταξύ τους απόσταση.

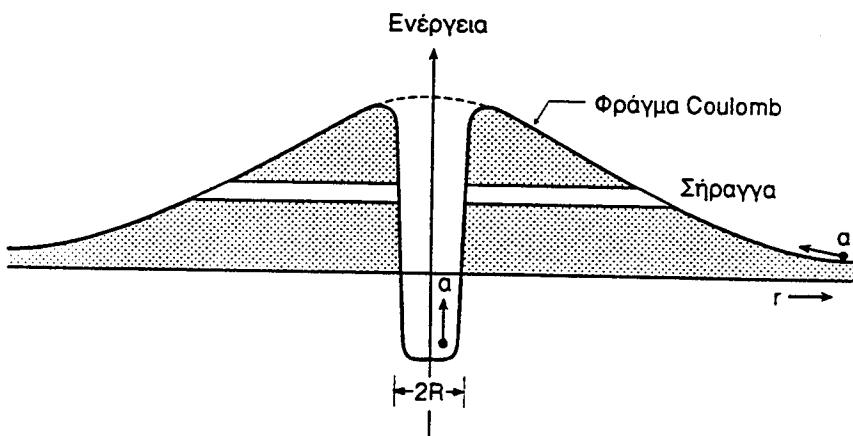
Εάν δύμως το σωματίδιο έλθει πολύ κοντά, δεν ισχύει ο νόμος του Coulomb. Δηλ. η δύναμη είναι αντιστρόφως ανάλογη του τετραγώνου της απόστασης (Σχ. 2), αλλά μέχρι μια ορισμένη απόσταση ( $r_0$ ). Όταν η απόσταση γίνει μικρότερη από την  $r_0$ , η δύναμη μειώνεται (ενώ θα έπρεπε να αυξάνεται) και σε μια απόσταση  $r_e$  γίνεται μηδέν (τμήμα 2, 3 της καμπύλης). Τέλος, αν το φορτισμένο σωματίδιο πλησιάσει ακόμα περισσότερο, η δύναμη γίνεται ελεκτρική (τμήμα 3, 4). Το φορτισμένο σωματίδιο βρίσκεται τότε μέσα στο πεδίο των ισχυρών ελεκτρικών πυρηνικών δυνάμεων. Το φαινόμενο εξηγεί τη κυματομηχανική με τις δυνάμεις ανταλλαγής που αναπτύσσονται μεταξύ των νουκλεονίων, χωρίς να υπάρχει σαφής εικόνα για την κατάσταση του πυρήνα.

Οι δυνάμεις ανταλλαγής παρομοιάζονται με τις δυνάμεις που συγκρατούν τα άτομα στον ομοιοπολικό δεσμό. Είναι δυνάμεις ελεκτρικές, ισχυρότατες, αλλά πολύ μικρής εμβέλειας. Ασκούνται μέσα στα δρια των πυρηνικών διαστάσεων ( $10^{-13} \text{ cm}$ ), μικράνουν απότομα με την απόσταση και μηδενίζονται στην επιφάνεια του πυρήνα.



**Σχήμα 2.** Το πεδίο πυρήνα του ατόμου.

Για την καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς του πυρήνα, χρησιμοποιείται το παρακάτω μηχανικό ανάλογο (Σχήμα 3).



**Σχήμα 3.** Μηχανικό ανάλογο του πεδίου του πυρήνα.

Φανταζόμαστε ότι ο πυρήνας έχει μορφή φρέατος που εξωτερικά έχει πλαγιές. Για να μπει μια σφαίρα θετικά φορτισμένη (φορτισμένο σωματίδιο) μέσα στο φρέαρ (πυρήνας), πρέπει να έχει μια ορισμένη αρχική ταχύτητα. 'Όταν η σφαίρα ανεβαίνει την πλαγιά, η κίνησή της είναι επιβραδυνόμενη. Αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως άπωση του φρέατος στη σφαίρα. Αν η σφαίρα έχει τέτοια ταχύτητα που να μπορεί να φτάσει στο χείλος του φρέατος, θα μπει μέσα σ' αυτό. Αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως έλξη του φρέατος στη σφαίρα. Αν η ταχύτητα έχει μικρότερη τιμή, η σφαίρα θα φθάσει έως ένα ορισμένο ύψος της πλαγιάς όπου η ταχύτητά της θα μηδενισθεί και στη συνέχεια θα απωθηθεί (σκέδαση σωματιδίου) κατά μια γωνία σε σχέση με την αρχική της κατεύθυνση.

Στην περίπτωση του πυρήνα, το θετικό φορτίο του δημιουργεί περί αυτόν ένα φράγμα δυναμικού. Συνεπώς για να μπει ένα σωματίδιο θετικά φορτισμένο μέσα στον πυρήνα, πρέπει σύμφωνα με την ιλασσική μηχανική, να αποκτήσει τόση ενέργεια που να μπορέσει να ξεπεράσει το φράγμα δυναμικού.

### 'Ελλειμα μάζας - Ενέργεια συνδέσεως

Ο πυρήνας αποτελείται από  $Z$  πρωτόνια και  $N$  νετρόνια. Αν  $m_p$  η μάζα ενός πρωτονίου και  $m_n$  η μάζα ενός νετρονίου, η μάζα του πυρήνα  $m_{n+p}$  θα έπρεπε να είναι ίση με το άθροισμα  $Zm_p + Nm_n$ .

Πειραματικά διαπιστώνεται ότι η μάζα ενός πυρήνα  $m_{(p+n)}$  είναι μικρότερη από το παραπάνω άθροισμα κατά το ποσό  $\Delta m$ , που λέγεται έλλειμα μάζας. Δηλ.

$$\Delta m = (Zm_p + Nm_n) - m_{(n+p)} \quad (10)$$

'Αρα: 'Όταν τα πρωτόνια και τα νετρόνια ενώνονται για να σχηματίσουν έναν πυρήνα, χάνουν ένα μέρος από τη μάζα τους (έλλειμα μάζας), το οποίο αποβάλλεται με τη μορφή ακτινοβολίας. 'Όσο μεγαλύτερο είναι το έλλειμα μάζας, τόσο πιο σταθερός είναι ο πυρήνας. Η ενέργεια που ελευθερώνεται, λέγεται ενέργεια συνδέσεως (binding energy) και δίνεται από τη σχέση:

$$BE = \Delta m.c^2 \quad (11)$$

Εάν η ενέργεια συνδέσεως BE διαιρεθεί δια του μαζικού αριθμού A λαμβάνεται η μέση ενέργεια συνδέσεως,  $\bar{BE}$  (ή ενέργεια συνδέσεως κατά νουκλεόνιο), η οποία θεωρείται κατά προσέγγιση σταθερή ( $BE/A = \bar{BE} = σταθ.$ ).

'Αρα το ενεργειακό περιεχόμενο του πυρήνα είναι μικρότερο από το σύνολο της ενέργειας που αντιστοιχεί στα ελεύθερα νουκλεόνια του

(ως ενέργεια θεωρούμε το σύνολο της μάζας πρεμίας των). Συνεπώς ο πυρήνας αποτελεί εμπαθέστερη κατάσταση από ότι τα νουκλεόνια του ελεύθερα.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι: **Για να διασπασθεί ένας πυρήνας σε ελεύθερα πρωτόνια και νετρόνια, πρέπει να απορροφήσει ενέργεια, τουλάχιστον ίση με την ενέργεια συνδέσεώς του.**

### Η ατομική μονάδα μάζας (amu)

Για την μέτρηση των πυρηνικών μαζών, των ατομικών μαζών και των μαζών των πάσης φύσεως στοιχειωδών σωματιδίων, χρησιμοποιείται η **μονάδα ατομικής μάζας (amu, atomic mass unit)**, η οποία συμβατικά ισούται με το 1/12 της μάζας του άνθρακα C-12. Η τιμή της είναι ίση με  $1.66 \times 10^{-24}$  g ή 931 MeV.

$$1 \text{ amu} = 1.66 \times 10^{-24} \text{ gr} \quad \text{ή} \quad 1 \text{ amu} = 931 \text{ MeV} \quad (12)$$

### Φυσική ραδιενέργεια

#### Εισαγωγή

Πρώτος ο Bequerel το 1896 παρατήρησε ότι τα ορυκτά του ουρανίου χωρίς καμμιά εξωτερική επίδραση εκπέμπουν αόρατη ακτινοβολία που παρουσιάζει τις ίδιες ιδιότητες με τις ακτίνες Rontgen, δηλ. Ιονίζει τον αέρα και προσβάλλει το φωτογραφικό φίλμ. Λίγο αργότερα (1898) το ζεύγος Curie παρατήρησε πως ένα νέο στοιχείο παρουσιάζει τις ίδιες με τα ορυκτά του ουρανίου, ιδιότητες, αλλά πολύ πιο έντονα. Το στοιχείο αυτό ονομάσθηκε ράδιο και το φαινόμενο φυσική ραδιενέργεια.

Φυσική ραδιενέργεια λέγεται το φαινόμενο κατά το οποίο, ορισμένα στοιχεία που υπάρχουν στη Φύση, χωρίς την επίδραση εξωτερικών αιτίων εκπέμπουν ακτινοβολία. Η ακτινοβολία αυτή είναι αόρατη, αλλά γίνεται αντιληπτή από τα αποτελέσματά της.

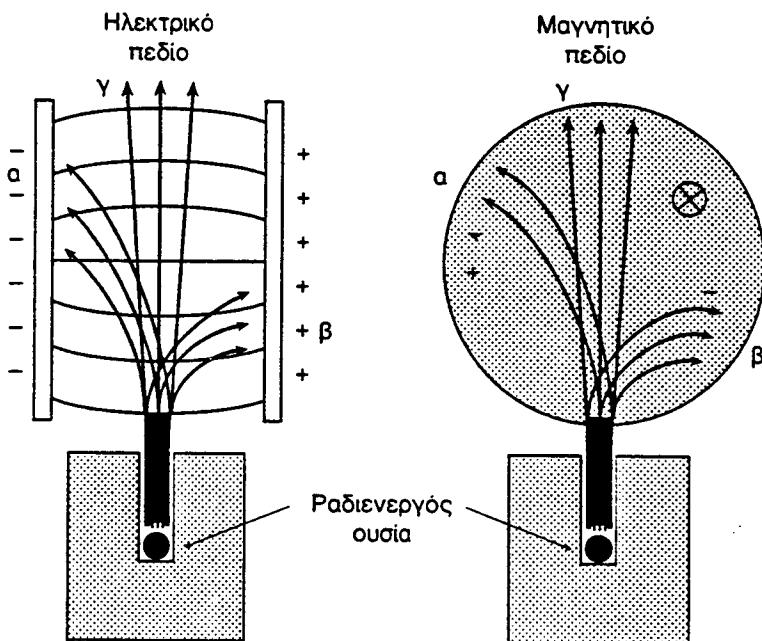
Πλην του ουρανίου και του ραδίου βρέθηκε ότι υπάρχουν και άλλα στοιχεία, που παρουσιάζουν το φαινόμενο αυτό. Μεταξύ αυτών συμπεριλαμβάνεται το, γνωστό ήδη τότε, θόριο και ένα ακόμα νέο στοιχείο, το πολώνιο, το οποίο, όπως και το ράδιο, βρίσκεται και απομονώνεται από τα ορυκτά του ουρανίου και θορίου. Τα στοιχεία αυτά λέγονται φυσικά ραδιενεργά. Τα περισσότερα βρίσκονται στο τέλος του περιοδικού συστήματος (βαρέα στοιχεία). Όλα τα στοιχεία με  $Z > 82$  είναι ραδιενεργά. Υπάρχουν όμως και μεσέα ή ελαφρά στοιχεία από τα υπόλοιπα του περιοδικού συστήματος, των οποίων ένα ή περισσότερα ιστότοπα παρουσιάζουν το φαινόμενο της ραδιενέργειας, όπως π.χ. το  $^{40}\text{K}$  ( $Z = 19$ ), το  $^{87}\text{Rb}$  ( $Z = 37$ ), το  $^{150}\text{Sm}$  ( $Z =$

62), ο  $^{14}\text{C}$  ( $Z = 6$ ), το  $^3\text{H}$  (τρίτιο,  $Z = 1$ ) καθώς και άλλα με μικρότερο ενδιαφέρον.

Η φυσική ραδιενέργεια είναι πυρηνικό φαινόμενο που οφείλεται στην αστάθεια των πυρήνων των ραδιενεργών στοιχείων. Δεν επηρεάζεται από τις γήινες φυσικές συνθήκες (φυσική κατάσταση, πίεση, θερμοκρασία κ.ά.) ή το χημικό περιβάλλον (ένωση αυτών με άλλα στοιχεία, φύση διαλύτη κ.λ.π.).

### Φύση και ιδιότητες της ραδιενεργού ακτινοβολίας

Εάν λεπτή δέσμη ραδιενεργού ακτινοβολίας οδηγηθεί σε ομογενές ηλεκτρικό ή μαγνητικό πεδίο (Σχήμα 4), κάθετα προς τις δυναμικές γραμμές παραπτηρούμε ότι διαχωρίζεται σε τρία είδη ακτινοβολιών, τα οποία συμβολίζονται διεθνώς με τα γράμματα  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  του ελληνικού αλφάβητου.



Σχήμα 4. Διαχωρισμός των ακτινοβολιών της φυσικής ραδιενέργειας παρουσία ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου.

Ένα ραδιενεργό στοιχείο μπορεί να εκπέμπει ένα μόνον είδος ακτινοβολίας, μπορεί δύναμης και μίγμα από  $\alpha$  και  $\beta$  ακτινοβολίες σε διαδοχικά στάδια. Κάθε μια περίπτωση μπορεί να συνοδεύεται και από ακτινοβολία  $\gamma$ , ουδέποτε δύναμης εκπέμπει μόνον ακτινοβολία  $\gamma$ .

**Σωματίδια α.** Ακτινοβολία σωματιδιακής φύσεως. Είναι πυρήνες (ιόντα) τηλίου ( ${}^4\text{He}^{++}$ ,  $2p2n$ ) με μάζα την μάζα του πυρήνα αυτού και τηλεκτρικό φορτίο  $+2e$ . Προκαλούν φθορισμό των ουσιών που φθορίζουν, προσβάλλοντας το φωτογραφικό φίλμ και εκτρέπονται από το τηλεκτρικό και το μαγνητικό πεδίο. Είναι μονοενεργειακά σωματίδια, χαρακτηριστικά του συγκεκριμένου ραδιενεργού στοιχείου που τα εκπέμπει. Η ταχύτητά των σωματιδίων α που προέρχονται από φυσικά ραδιενεργά δεν υπερβαίνει το 10% της ταχύτητας του φωτός.

Τα σωματίδια α, λόγω της συγκριτικά μεγάλης μάζας τους σε σχέση με τα σωματίδια β, και του θετικού φορτίου τους εμφανίζουν μικρή διεισδυτική ικανότητα (μικρή εμβέλεια\*), αλλά μεγάλη ιονιστική ικανότητα. Απορροφούνται εύκολα από πολύ μικρού πάχους υλικά μέσα (μερικών μμ) και προκαλούν ως εκ τούτου έντονες βιολογικές επιδράσεις στα κύτταρα των εξωτερικών ιστών του οργανισμού (δέρματος, οφθαλμών, κ.λ.π.), όταν ο οργανισμός ακτινοβολείται εξωτερικά.

**Σωματίδια β.** Ακτινοβολία σωματιδιακής φύσεως. Απαντάται με τη μορφή αρνητικής ακτινοβολίας  $\beta^-$  (ηλεκτρόνια,  $e^-$ ) και θετικής ακτινοβολίας  $\beta^+$  (ποζιτρόνια,  $e^+$ ). Τα ποζιτρόνια δημιουργούνται μόνο κατά την τεχνητή ραδιενέργεια. Συνεπώς κάθε σωματίδιο  $\pm \beta$  έχει μάζα  $9.1 \times 10^{-28}$  g και φορτίο  $e = 1.6 \times 10^{-19}$  C.

Προσβάλλοντας το φωτογραφικό φίλμ, προκαλούν φθορισμό των ουσιών που φθορίζουν, εκτρέπονται από το τηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο και ιονίζουν τα μόρια των υλικών μέσα από τα οποία διέρχονται. Έχουν εμβέλεια μεγαλύτερη και κινητική ενέργεια μικρότερη αυτής των σωματιδίων α.

Σ' αντίθεση με τα σωματίδια α, τα σωματίδια β ενός και του αυτού ραδιενεργού έχουν διαφορετικές ταχύτητες (εμφανίζουν φάσμα συνεχές). Οι ταχύτητες των σωματιδίων είναι πολύ μεγαλύτερες των ταχυτήτων των σωματιδίων α. Μπορεί να φτάσουν μέχρι 290.000 Km/sec. Προκαλούν βιολογικές επιδράσεις.

**Ακτινοβολία γ.** Ακτινοβολία τηλεκτρομαγνητικής φύσεως (φωτόνια), όπως οι ακτίνες Rontgen (ακτίνες X), αλλά με πολύ μικρότερο μήκος κύματος (0.01-0.001 Å), δηλ. είναι φωτόνια πολύ μεγάλης ενέργειας. Προκαλεί φθορισμό των ουσιών που φθορίζουν, προσβάλλει το φωτογραφικό φίλμ, δεν εκτρέπεται από τηλεκτρικό ή μαγνητικό πεδίο και διαδίδεται με την ταχύτητα του φωτός.

---

\* Εμβέλεια λέγεται το ευθύγραμμο διάστημα που διατρέχει ένα σωματίδιο μέσα σε ένα υλικό μέσο μέχρι να μηδενιστεί η ταχύτητά του.

Έχει πολύ μεγάλη διεισδυτική ικανότητα, μεγαλύτερη και αυτής των ακτίνων Rontgen. Ιονίζει τα άτομα των υλικών μέσων από τα οποία διέρχεται (ιονισμός με απορρόφηση της ακτινοβολίας γ), προκαλεί πολύ έντονα το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, τη σκέδαση Compton, το φαινόμενο δίσυμης γένεσης (εάν  $E_\gamma > 1.02 \text{ MeV}$ ) και, όπως διεισδύει τα ηλεκτρομαγνητικές ακτινοβολίες, τα φαινόμενα συμβολής, περίθλασης και πόλωσης. Απορροφάται έντονα από βαρέα μέταλλα (π.χ. μόλυβδο). Προκαλεί βιολογικές επιδράσεις στα κύτταρα και σε μεγάλο βάθος των ιστών.

### Ερμηνεία της εκπομπής της φυσικής ραδιενέργειας

Οι περιπτώσεις που οδηγούν τον πυρήνα ενός φυσικού στοιχείου στην εκπομπή φυσικής ραδιενέργειας είναι:

- a) Μεγάλη γενικώς μάζα (βαρείς πυρήνες)
- β) μεγάλος αριθμός νετρονίων για δεδομένο αριθμό πρωτονίων
- και γ) μεγάλος αριθμός πρωτονίων για δεδομένο αριθμό νετρονίων.

Στην α περίπτωση ευνοείται εκπομπή σωματιδίων α (ή και η σχάση του πυρήνα), στην β περίπτωση η εκπομπή σωματιδίων β<sup>-</sup> και στην γ περίπτωση η εκπομπή των σωματιδίων β<sup>+</sup> ή η σύλληψη ηλεκτρονίου (electron capture, EC). Η εκπομπή ακτινοβολίας γ ακολουθεί συνήθως μια από τις πιο πάνω περιπτώσεις.

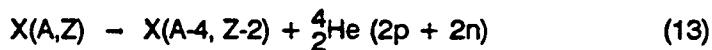
- a) **Εκπομπή σωματιδίων α.** Συναντάται στα βαρέα φυσικά ραδιενέργα νουκλίδια ( $Z > 82$ ). Για την ερμηνεία της εκπομπής αυτού του είδους σωματιδίων α από έναν πυρήνα πρέπει να εξηγήσουμε:
- i) γιατί εκπέμπονται από τον πυρήνα σωματίδια α ( $2p2n$ ) και όχι ελεύθερα νουκλεονία (π.χ.  $2p+2n$ ) και
  - ii) πως τα σωματίδια α εξέρχονται από τον πυρήνα, ενώ δέχονται εντός αυτού τις ισχυρές ελεκτικές πυρηνικές δυνάμεις.

Η απάντηση στο πρώτο ερώτημα είναι ότι: 'Ένα σωματίδιο α ( $^4\text{He}, 2p2n$ ) αποτελεί πιο σταθερό σύστημα από το σύστημα των τεσσάρων ελευθέρων νουκλεονίων του ( $2p+2n$ ), γιατί δταν τούτο σχηματίζεται, παρατηρείται σχετικά μεγάλο έλλειμα μάζας (αποβάλλεται μεγάλο ποσό ενέργειας).

Η εξήγηση στο δεύτερο ερώτημα από την κλασσική μηχανική, οδήγησε σε άτοπα συμπεράσματα. Ο πυρήνας, λόγω του θετικού ηλεκτρικού φορτίου του, δημιουργεί γύρω από το φρέαρ δυναμικού των ελεκτρικών πυρηνικών δυνάμεων μέσα στο οποίο βρίσκονται τα νουκλεόνια του, ένα φράγμα δυναμικού. Για να βγει ένα σωματίδιο α έξω από το φρέαρ και στη συνέχεια έξω από τον πυρήνα, θα πρέπει να έχει ενέργεια αρκετή, ώστε να ξεπεράσει το φράγμα δυναμικού. Η μέση τιμή δύμως της ενέργειας των σωματιδίων α είναι μικρότερη από την ενέργεια που χρειάζεται να έχουν για να ξεπεράσουν το φράγμα δυναμικού.

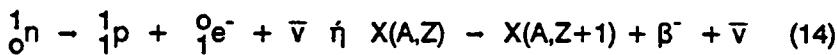
Η εξήγηση δύθηκε από την κυματομηχανική. Σύμφωνα με τις απόψεις της, τα σωματίδια α είναι ομάδα κυμάτων, υλικά δε κύματα, όταν προσκρούουν στο φράγμα δυναμικού, ένα μέρος αυτών ανακλάται και επιστρέφει, ένα άλλο δε μέρος διαθλάται και το διαπερνά. Όταν συμβεί διάθλαση, το σωματίδιο α εισέρχεται στο απωστικό πεδίο Coulomb και την απομάκρυνσή του αναλαμβάνουν οι απωστικές δυνάμεις. Το πέρασμα αυτό του σωματιδίου α από το φράγμα λέγεται φαινόμενο σήραγγας (βλ. Σχήμα 3).

Κατά την εκπομπή σωματιδίων α ο πυρήνας που προκύπτει (θυγατρικός πυρήνας) έχει μαζικό αριθμό A μειωμένο κατά τέσσερες μονάδες και ατομικό αριθμό κατά δύο μονάδες. Δηλ.



β) Εκπομπή σωματιδίων β. Για την ερμηνεία της εκπομπής των σωματιδίων β πρέπει να εξηγηθεί: i) πως σχηματίζονται τα σωματίδια β μέσα στον πυρήνα και ii) γιατί από τον ίδιο πυρήνα εκπέμπονται σωματίδια β με διαφορετικές ταχύτητες.

Γνωρίζουμε ότι μέσα στον πυρήνα δεν υπάρχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια, αλλά δημιουργούνται από ενδοπωρηνικές διεργασίες. Έχει αποδειχθεί ότι μέσα στους πυρήνες που εκπέμπουν σωματίδια β, ένα νετρόνιο μετατρέπεται σε πρωτόνιο και τηλεκτρόνιο κατά το παρακάτω σχήμα:



Η αντίδραση μετατροπής του νετρονίου σε πρωτόνιο ευνοείται ενεργειακά και λαμβάνει μάλιστα χώρα και στην περίπτωση του ελεύθερου νετρονίου, το οποίο, ως ελεύθερο, είναι σωματίδιο ασταθές.

Στους πυρήνες που εκπέμπουν  $\beta^+$  σωματίδια γίνεται η αντίστροφη διαδικασία (δηλ. ένα πρωτόνιο μετατρέπεται σε νετρόνιο) κατά το σχήμα:



Από τη μελέτη των χαρακτηριστικών της ακτινοβολίας β, διαπιστώθηκε ότι τα σωματίδια β δεν εκπέμπονται όλα με την ίδια ταχύτητα, αλλά έχουν ταχύτητες που κατανέμονται μεταξύ πολύ μικρών τιμών και μιας ανώτατης τιμής ( $E_{max}$ ).

Για να εξηγήσουν το παράδοξο αυτό οι Pauli και Fermi θεώρησαν πως κατά την μετατροπή του νετρονίου σε πρωτόνιο, εκτός από το σωματίδιο  $\beta^-$ , παράγεται και ένα άλλο σωματίδιο, που ονόμασαν νετρίνο ( $\nu$ ). Για να συμβιβάζεται η ύπαρξη του νετρίνου με τα πειραματικά δεδομένα (αντιδράσεις 14, 15), πρέπει το σωματίδιο αυτό να είναι αφόρτιστο, με πάρα πολύ μικρή (μηδενική σχεδόν) μάζα και ταχύτητα προσεγγίζουσα την ταχύτητα του φωτός (εξ' αιτίας των ιδιοτήτων του αυτών, το νετρίνο δεν προκαλεί ιονισμό

καὶ είναι ο λόγος που καθυστέρησε (1956) σημαντικά η πειραματική διαπίστωσή του).

Η διαθέσιμη ενέργεια, που έχει ένας ασταθής πυρήνας, κατά την εκπομπή του σωματίδιου β απορροφάται από τα δύο σωματίδια που παράγονται δηλ. το σωματίδιο β και το νετρίνο. Αφού δε η ενέργεια των νετρίνων ή αντινετρίνων που παράγονται, μπορεί να πάρει διάφορες τιμές, τα σωματίδια β δεν θα έχουν όλα την ίδια ταχύτητα. Εάν το νετρίνο που παράγεται παραλάβει μεγάλη ενέργεια, θα εξέλθει του πυρήνα σωματίδιο β μικρής ταχύτητας, ενώ αντίστροφα, εάν το νετρίνο πάρει μικρή ενέργεια Θα εξέλθει σωματίδιο β μεγάλης ενέργειας. Το άθροισμα των κινητικών Ενέργειών ενός σωματιδίου β και του αντίστοιχου νετρίνου, είναι σταθερο.

Τα ποζιτρόνια ( $\beta^+$ ) βέβαια δεν προϋπάρχουν στον πυρήνα, αλλά σχηματίζονται όταν ένα πρωτόνιο του πυρήνα μετατρέπεται σε νετρόνιο, ποζιτρόνιο και νετρίνο ν (αντίδραση 15). Επειδή το πρωτόνιο, ως σωματίδιο, είναι σταθερό, το σχήμα μετατροπής του σε νετρόνιο δεν ευνοείται ενεργειακά και η ενέργεια που χρειάζεται προς τούτο αφαιρείται από το ενεργειακό περιεχόμενο του πυρήνα.

Η μελέτη των ραδιενεργών ισοτόπων απέδειξε ότι: σωματίδια β<sup>-</sup> εκπέμπονται από πυρήνες που έχουν νετρόνια περισσότερα εκείνων του σταθερού ισοτόπου τους. Αντίθετα, σωματίδια β<sup>+</sup> (ποζιτρόνια) εκπέμπονται από πυρήνες που έχουν λιγότερα νετρόνια από εκείνα που χρειάζεται το ισότοπο για να είναι σταθερό. Π.χ. οι  $^{12}_6\text{C}$  και  $^{13}_6\text{C}$  αποτελούν σταθερά ισότοπα. Ο  $^{14}_6\text{C}$  εκπέμπει ηλεκτρόνιο ενώ ο  $^{11}_6\text{C}$  εκπέμπει ποζιτρόνιο.

Για θεωρητικούς λόγους και για να ισχύει η αρχή της διατηρήσεως της ορμής, η εκπομπή του ηλεκτρονίου (σωματίδιο ύλης) συνοδεύεται με εκπομπή αντινετρίνου (αντισωματίδιο), ενώ η εκπομπή ποζιτρονίου (αντισωματίδιο) συνοδεύεται με εκπομπή νετρίνου (σωματίδιο).

Θα πρέπει τέλος να σημειωθεί εδώ ότι εκτός από την κατηγορία αυτή των ηλεκτρονίων που έχουν πυρηνική προέλευση εκπέμπονται σε πολλές περιπτώσεις από ένα άτομο μονοενεργειακά ηλεκτρόνια, δηλ. με συγκεκριμένες ταχύτητες. Τα ηλεκτρόνια αυτά προέρχονται από μεταβολές των ενεργειακών καταστάσεων των τροχιακών ηλεκτρονίων (επίδραση π.χ. των φωτονίων γ, ιονισμός του ατόμου κ.λ.π.) και δεν πρέπει να συγχέονται με την εκπομπή β<sup>-</sup> ακτινοβολίας των β<sup>-</sup> ραδιενεργών πυρήνων.

**Εκπομπή ακτινοβολίας γ.** Στα φυσικά ραδιενεργά η ακτινοβολία γ συνοδεύει, όπως αναφέρθηκε, την εκπομπή σωματιδίων α ή β και ποτέ δεν εκπέμπεται από μόνη της από έναν πυρήνα. Δηλ. ο πυρήνας που απομένει μετά την εκπομπή ενός σωματιδίου α ή β, εξακολουθεί να βρίσκεται σε κατάσταση διεγέρσεως, άρα είναι ασταθής και από την κατάσταση αυτή μεταβαίνει στη συνέχεια σε πιο σταθερή κατάσταση εκπέμποντας ενέργεια με τη μορφή ακτινοβολίας γ. Η ενέργεια του φωτονίου γ είναι ίση με την

ενεργειακή διαφορά μεταξύ ασταθούς και ευσταθούς κατάστασης του πυρήνα. Στις περιπτώσεις που η αποδιέγερση είναι βραδεία (από μερικά msec μέχρι και χρόνια) μιλάμε τότε για ισομερείς πυρήνες.

Το σχήμα αποδιέγερσης είναι:

$${}^*X(A,Z) \rightarrow X(A,Z) + \gamma \text{ ακτινοβολία} \quad (16)$$

όπου  ${}^*X(A,Z)$  ο ασταθής πυρήνας X.

### Φυσική μεταστοιχείωση

Κατά την εκπομπή φορτισμένου σωματιδίου (α ή β) από τον πυρήνα ενός ραδιενεργού στοιχείου, ο ατομικός αριθμός Z του θυγατρικού πυρήνα, που προκύπτει, μεταβάλεται, προκύπτει δηλ. νέο στοιχείο. Το φαινόμενο αυτό λέγεται μεταστοιχείωση. 'Όταν η μεταστοιχείωση συνοδεύει την φυσική ραδιενέργεια λέγεται φυσική μεταστοιχείωση. Ανάλογα με το σωματίδιο που εκπέμπεται έχουμε μία από τις παρακάτω περιπτώσεις:

**α) Μεταστοιχείωση με εκπομπή σωματιδίου α.** Κατά την εκπομπή σωματιδίου α ( ${}^4He$ ), ο ατομικός αριθμός Z του στοιχείου μειώνεται κατά δύο, ενώ ο μαζικός A κατά τέσσερα και το νέο στοιχείο μετατοπίζεται κατά δύο θέσεις προς την αρχή του περιοδικού συστήματος (αντίδραση 13).

**β) Μεταστοιχείωση με εκπομπή σωματιδίου β.** Κατά την εκπομπή ενός σωματιδίου β⁻ ο ατομικός αριθμός Z αυξάνει κατά μονάδα, αλλά ο μαζικός αριθμός παραμένει σταθερός, δηλ. οι δύο πυρήνες, μητρικός και θυγατρικός είναι ισοβαρείς. Ο θυγατρικός συνεπώς πυρήνας μετατοπίζεται κατά μία θέση προς τα δεξιά στον πίνακα του περιοδικού συστήματος (αντίδραση 14).

Στην τεχνητή ραδιενέργεια είναι δυνατόν να εκπέμπεται σωματίδιο β⁺ ( $e^+$ ) οπότε ο ατομικός αριθμός μειώνεται κατά ένα, αλλά ο μαζικός αριθμός παραμένει σταθερός. Το νέο στοιχείο μετατοπίζεται κατά μία θέση προς τα αριστερά του περιοδικού συστήματος (αντίδραση 15).

Και στα δύο είδη εκπομπής ακτινοβολίας β ( $\beta^+$ ,  $\beta^-$ ) δεν μεταβάλλεται ο μαζικός αριθμός A, οι πυρήνες δηλ. είναι ισοβαρείς και οι διαδικασίες αυτές λέγονται ισοβαρείς μετατροπές.

Η εκπομπή ακτινοβολίας γ δεν συνοδεύεται από μεταστοιχείωση του πυρήνα που την εκπέμπει (αντίδραση 16).

### Νόμος των ραδιενεργών μετατροπών

Λόγω του φαινομένου της ραδιενέργειας, ο αριθμός των πυρήνων ποσότητας ραδιενεργού στοιχείου μειώνεται συνεχώς. Η αποδιέγερση αυτή των

πυρήνων ακολουθεί έναν νόμο στατιστικού χαρακτήρα, που λέγεται νόμος της ραδιενέργειας ή νόμος των ραδιενέργων μετατροπών.

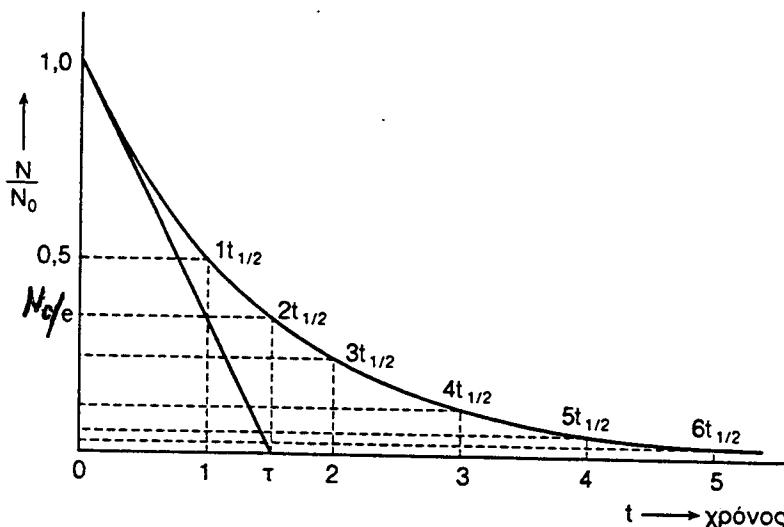
Έστω ότι σε μια χρονική στιγμή  $t = 0$  υπάρχουν  $N_0$  πυρήνες ενός ραδιενέργού στοιχείου. Μετά από πάροδο χρόνου  $t$  θα έχουν απομείνει  $N$  πυρήνες, ενώ οι υπόλοιποι θα έχουν άποδιεγερθεί. Εστω ακόμα  $dN$  ο αριθμός των πυρήνων που διασπώνται σε χρόνο  $dt$ . Το πηλίκο  $dN/dt$  λέγεται ταχύτητα αποδιεγέρσεως του ραδιενέργού στοιχείου και έχουμε.

$$dN/dt = -\lambda N \quad (17)$$

όπου  $\lambda$  σταθερά χαρακτηριστική για κάθε ραδιενέργο και λέγεται σταθερά διασπάσεως (με διαστάσεις  $t^{-1}$ ), δηλ. Η ταχύτητα αποδιεγέρσεως ραδιενέργού στοιχείου κατά μία χρονική στιγμή  $t$  είναι ανάλογη προς τον αριθμό των ραδιενέργων πυρήνων  $N$  την χρονική αυτή στιγμή. Η εξ. (17) με ολοκλήρωση δίνει:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (18)$$

Στη γλώσσα της χημικής κινητικής ο νόμος αυτός σημαίνει ότι η ραδιενέργος αποδιέγερση γοιάζει με χημική αντίδραση πρώτης τάξεως, ισχύει για όλα τα είδη των πυρηνικών φαινομένων και εκφράζεται από την καμπύλη του σχήματος 5.



Σχήμα 5. Γραφική παράσταση του νόμου της ραδιενέργειας.

**Χρόνος υποδιπλασιασμού ή ημιζωή ραδιενεργού στοιχείου.** Εάν στην εξ. (18) θέσουμε  $N = N_0/2$ , θα βρούμε τον χρόνο  $t_{1/2}$ , μέσα στον οποίο υποδιπλασιάζεται ο αριθμός των αποδιεγερμένων πυρήνων του ραδιενεργού, δηλαδή

$$N_0/2 = N_0 e^{-\lambda t_{1/2}} \rightarrow 1/2 = 1/e^{\lambda t_{1/2}} \cdot 2 = e^{\lambda t_{1/2}} \quad (18)$$

$$\lambda t_{1/2} = \ln 2 \quad \text{ή} \quad t_{1/2} = \ln 2/\lambda$$

$$\text{ή} \quad t_{1/2} = 0.693/\lambda \quad (19)$$

Ο χρόνος  $t_{1/2}$  λέγεται **χρόνος υποδιπλασιασμού**. Εξ αυτών προκύπτει ότι ο χρόνος αυτός είναι ανεξάρτητος του αρχικού αριθμού των πυρήνων  $N_0$  του ραδιενεργού στοιχείου, δηλ. είναι σταθερός για κάθε ποσότητα αυτού. Ο χρόνος αυτός είναι **χαρακτηριστικός** για κάθε ραδιενεργό στοιχείο και κυμαίνεται από  $10^{-9}$  sec μέχρι  $10^{11}$  χρόνια. Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι το  $^{226}\text{Ra}$  έχει  $t_{1/2} = 1620$  χρόνια.

γου στοιχείου στο χρόνο  $t = 0$ , περιέχει  $N_0$  μη αποδιεγερμένους ραδιενεργούς πυρήνες, σε χρόνο  $t_{1/2}$  θα απομείνουν  $N_0/2$  από αυτούς σε χρόνο  $2t_{1/2}$  θα απομείνουν  $N_0/2^2$ , και γενικά σε χρόνο  $nt_{1/2}$  θα απομείνουν  $N_0/2^n$ . Με τον ίδιο τρόπο, αν  $m_0$  είναι η αρχική μάζα ραδιενεργού στοιχείου, σε χρόνο  $t_{1/2}$  απομένει  $m_0/2$  και γενικά σε χρόνο  $nt_{1/2}$  απομένει  $m_0/2^n$ .

Από τα προηγούμενα προκύπτει ότι

$$N = N_0 \left(\frac{1}{2}\right)^{t/t_{1/2}} \quad (20)$$

σχέση, η οποία συνδέει τους αρχικούς πυρήνες  $N_0$ , τους πυρήνες  $N$ , το χρόνο  $t$  και τον χρόνο υποδιπλασιασμού  $t_{1/2}$ .

**Μέσος χρόνος ζωής ή μέση ζωή (τ).** Ο χρόνος υποδιπλασιασμού είναι χαρακτηριστικός ενός ραδιενεργού πυρήνα. Εν τούτοις αναφέρεται και ισχύει για ένα μεγάλο πλήθος τέτοιων πυρήνων. Και τούτο γιατί ένας συγκεκριμένος πυρήνας ή ορθότερα κάθε πυρήνας μπορεί να αποδιεγερθεί οποιαδήποτε χρονική στιγμή, από χρόνο  $t = 0$  μέχρι χρόνο  $t = \infty$ .

Εάν  $N_0$  είναι ο αρχικός αριθμός των πυρήνων ( $t = 0$ ), μετά από χρόνο  $t$  θα υπάρχουν  $N(t)$  επιζήσαντες πυρήνες για τους οποίους θα ισχύει ότι  $N = N_0 e^{-\lambda t}$ . Στο χρονικό διάστημα μεταξύ  $t$  και  $t+dt$ , ο αριθμός των πυρήνων μειώνεται κατά  $dN$ , δηλ.

$$dN = -\lambda N dt \quad (21)$$

συνεπώς ο αριθμός των πυρήνων που επέζησαν για χρόνο  $t$  και διασπάσθηκαν σε χρονικό διάστημα  $dt$  είναι

$$dN = \lambda N_0 e^{-\lambda t} dt \quad (22)$$

Ο μέσος χρόνος ζωής,  $\tau$ , βρίσκεται αν ο  $dN$  πολλαπλασιασθεί με  $t$ , γίνει ολοκλήρωση από μηδέν μέχρι άπειρο και διαιρεθεί δια του αρχικού αριθμού των πυρήνων  $N_0$ , δηλ.

$$\tau = \frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} \lambda t N_0 e^{-\lambda t} dt = \int_0^{\infty} \lambda t e^{-\lambda t} dt \quad (23)$$

Εάν ολοκληρώσουμε βρίσκουμε:

$$\tau = (1/\lambda) [ | -t \cdot e^{-\lambda t} |_0^{\infty} - | e^{-\lambda t} |_0^{\infty} ] = - \left| \frac{\lambda t + 1}{\lambda} \cdot e^{-\lambda t} \right|_0^{\infty} = \frac{1}{\lambda} \quad (24)$$

Αν στη σχέση  $N = N_0 e^{-\lambda t}$  θέσουμε την τιμή  $\tau = 1/\lambda$  βρίσκουμε ότι  $N = N_0/e$ . Δηλαδή, ο μέσος χρόνος ζωής  $\tau$ , είναι ο χρόνος που χρειάζεται για να μειωθεί ο αριθμός των αρχικών πυρήνων ενός ραδιενέργού στο  $1/e$  της αρχικής τιμής του (36.7%).

Από τα προηγούμενα προκύπτει ότι η σχέση μεταξύ  $t_{1/2}$  και  $\tau$  είναι:

$$\tau = 1/\lambda = t_{1/2} / 0.692 = 1.45 t_{1/2} \quad (25)$$

### Ρυθμός κρούσεων

Είναι φανερό ότι η ταχύτητα αποδιεγέρσης ( $dN / dT$ ) ενός ραδιενέργού είναι ταυτόσημη με τη ραδιενέργειά του  $A$ , και συνεπώς μπορούμε να γράψουμε

$$A = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (26)$$

Στην πράξη δεν μετράμε απ' ευθείας τον αριθμό των ατόμων  $N$  που διασπώνται στη μονάδα του χρόνου, αλλά μια ποσότητα ανάλογη που αποτελεί τον ρυθμό κρούσεων  $R$  της ραδιενέργού πηγής. Με άλλα λόγια ο ρυθμός κρούσεων, που μετριέται από μια συσκευή και η ραδιενέργεια της πηγής συνδέονται με τη σχέση:

$$R = n \cdot A \quad (27)$$

όπου η απόδοση του απαριθμητή. Η τιμή του η είναι φανερό ότι εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως το είδος της ακτινοβολίας, την ενέργεια αυτής, το είδος του απαριθμητή, τη γεωμετρική διάταξη, την αυτοαπορρόφηση της ακτινοβολίας από το δείγμα και την οπισθοσκέδαση.

Η απόδοση δίνει το ποσοστό των αποδιεγέρσεων που μετρείται από τον απαριθμητή και είναι συνήθως  $0.01 < n < 1$ . Κατά τη μέτρηση της ραδιενέργειας ενός δείγματος από τον απαριθμητή παρεμβάλεται και η ραδιενέργεια του υποστρώματος υ, δηλ. είναι

$$I' = nA + u \quad (28)$$

Στην πυρηνική λαμβάνονται συνήθως με τον απαριθμητή σχετικές μετρήσεις και κάτω από τις ίδιες συνθήκες, ώστε η τιμή του η παραμένει σταθερή. Από την εξ. (28), με  $n =$  σταθερό, προκύπτει ότι η εξ. (26) γίνεται:

$$R = R_0 e^{-\lambda t} \quad (29)$$

Επίσης από την εξ. (23) προκύπτει ότι, εάν το ραδιενέργο αποδιεγείρεται σταθερά με την αρχική ταχύτητα  $\lambda N_0$ , τούτο θα εξαφανισθεί πρακτικά σε χρόνο  $t = 1/\lambda$ .

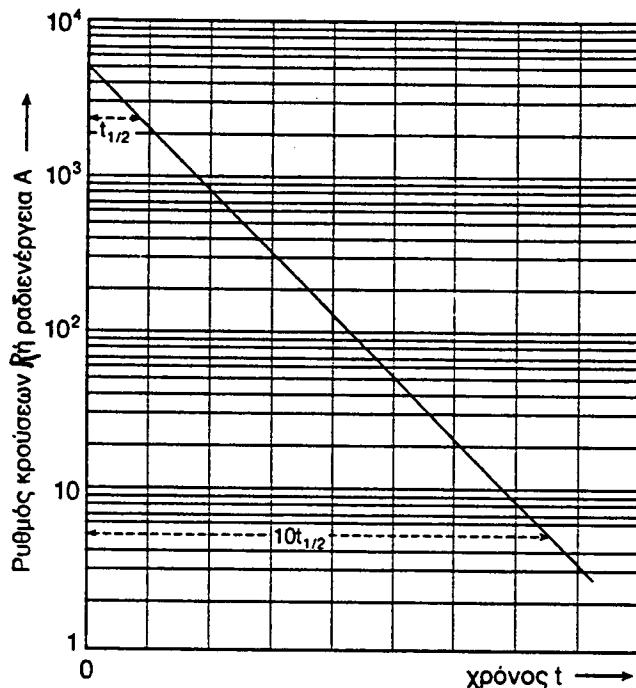
Τα διαγράμματα  $R = f(t)$  ή  $A = f(t)$ , δίνουν εκθετική καμπύλη ανάλογη αυτής του σχήματος 5 της οποίας η εφαπτομένη τέμνει τον άξονα t σε χρόνο  $t$ . Σε αντίθεση με τις εξ. (26) και εξ. (29), τα διαγράμματα  $\log R = f(t)$  και  $\log A = f(t)$  δίνουν ευθείες:

$$\begin{aligned} \log R &= \log R_0 - \lambda t / 2.303 \\ \log A &= \log A_0 - \lambda t / 2.303 \end{aligned} \quad (30)$$

Συνήθως γίνεται η γραφική παράσταση  $R = f(t)$  ή  $A = f(t)$  (Σχήμα 6) σε ημιλογαριθμική κλίμακα οπότε βρίσκεται απευθείας ο χρόνος υποδιπλασισμού  $t_{1/2}$ .

Γραφικές παραστάσεις του είδους αυτού είναι χρήσιμες για την σε κάθε στιγμή γνώση της ραδιενέργειας σχετικά βραχύβιων ραδιενέργων δειγμάτων (π.χ.  $^{32}P$ ,  $^{131}I$  κ.ά.), σε σχέση με τη ραδιενέργεια που αυτά είχαν τη στιγμή της παραλαβής τους.

Επιπλέον δείχνουν ότι, όσον αφορά το ραδιενέργο δείγμα, τούτο περιέχει ένα και μόνο ραδιοϊσότοπο και όχι μίγμα ισοτόπων. Σπήλιαν αντίθετη περίπτωση η παράσταση δεν θα ήταν ευθεία, αλλά άλλης μορφής που θα εξαρτάται από τους χρόνους υποδιπλασιασμού των ραδιενέργων συστατικών του δείγματος.



**Σχήμα 6.** Γραφική παράσταση  $R = f(t)$  ή  $A = f(t)$  σε ημιλογαρίθμική κλίμακα. Η ευθύγραμμη μορφή της επιπρέπει την άμεση εύρεση του χρόνου υποδιπλασιασμού  $t_{1/2}$ .

### Ένταση ραδιενεργού πηγής - Μονάδες ραδιενέργειας

Για να εκτιμήσουμε την ισχύ ενός ραδιενεργού παρασκευάσματος χρησιμοποιούμε διάφορες μονάδες, αφού μια απλή ζύγιση των ραδιενεργών δεν μας εξυπηρετεί (1 gr ραδιενεργού ουσίας δεν παθαίνει τις ίδιες αποδιεγέρσεις πυρήνων ή δεν εκπέμπει τα ίδια σωματίδια με 1 gr άλλης ραδιενεργού ουσίας).

Ως μονάδα έντασης της ραδιενέργειας μιας πηγής λαμβάνεται το 1 Ci (Curie, Κιουρί). Ο ορισμός του Curie συνδέεται με το φυσικό ραδιενεργό στοιχείο  $^{226}\text{Ra}$ . Ένα gr  $^{226}\text{Ra}$  εκπέμπει  $3.7 \times 10^{10}$  σωματίδια α σε 1 sec, δηλ. αποδιεγέρονται  $3.7 \times 10^{10}$  πυρήνες. Επομένως :

1 Curie είναι η ραδιενέργεια της πηγής εκείνης που παθαίνει  $3.7 \times 10^{10}$  αποδιεγέρσεις πυρήνων σε κάθε sec, ή η ποσότητα ενός ραδιενεργού που παρουσιάζει αριθμητικά τις ίδιες αποδιεγέρσεις με 1 g  $^{226}\text{Ra}$ .

Άρα 1 g  $^{226}\text{Ra}$  ισοδυναμεί με 1 Ci.

$$1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ αποδιεγέρσεις / sec (dps)} \quad (31)$$

Στην πράξη εκτός από το Curie χρησιμοποιούνται τα πολλαπλάσια και υποπολλαπλάσιά του, δηλ. KCi (=  $10^3$  Ci), mCi (=  $10^{-3}$  Ci),  $\mu\text{Ci}$  (=  $10^{-6}$  Ci) κ.λ.π. Χρησιμοποιούνται ακόμα οι μονάδες, Rutherford (Rd) και Bequerel (Bq):

$$1 \text{ Rutherford} = 1.10^6 \text{ dps αποδιεγέρσεις / sec} \quad (32)$$

$$1 \text{ Bequerel} = 1 \text{ dps αποδιεγέρση / sec} \quad (33)$$

οπότε  $1 \text{ Curie} = 3.7 \times 10^4 \text{ Rd}$ ,  $1 \text{ Rd} = 2.7 \times 10^{-6} \text{ Ci}$ ,  $1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$  και  $1 \text{ Rd} = 10^6 \text{ Bq}$ .

**Ειδική ραδιενέργεια.** Ως ειδική ραδιενέργεια δείγματος ορίζεται η ραδιενέργεια που παρουσιάζει τούτο ανά μονάδα μάζας του (Ci/g, Ci/mol κ.λ.π.) ή ανά μονάδα δύκου του (Ci/ml, Bq/L, κ.ά.).

Η μάζα ενός ραδιενεργού υπολογίζεται εύκολα, όταν δίδεται η ραδιενέργειά του και ο χρόνος υποδιπλασιασμού. Ας θεωρήσουμε π.χ. την ποσότητα  $^{32}\text{P}$  που έχει ραδιενέργεια ίση με 1 Ci και ζητάμε να υπολογίσουμε τον αριθμό N των ραδιενεργών πυρήνων. Από τον ορισμό της μονάδος του 1 Ci προκύπτει ότι:

$$1 \text{ Ci} = dN/dt = -\lambda N = 3.7 \times 10^{10} \text{ dps} \quad (34)$$

Αλλά  $\lambda = 0.69/t_{1/2}$ , οπότε  $N = (t_{1/2} / 0.69) \times 10^{10}$  πυρήνες. Στην περίπτωση του  $^{32}\text{P}$  έχουμε  $t_{1/2} = 14.4 \text{ d} = 12.3 \times 10^5 \text{ sec}$ . Άρα  $N = 6.6 \times 10^{16}$  πυρήνες. Η ζητούμενη μάζα τη βρίσκεται με το συλλογισμό ότι  $N_L$  πυρήνες, δηλ. ποσότητα ίση με το γραμμοάτομο, έχουν μάζα σε g ίση με το ατομικό βάρος AB, (όπου  $N_L = 0$  αριθμός του Loschmidt =  $6.023 \times 10^{23}$ ). Συνεπώς θα είναι:

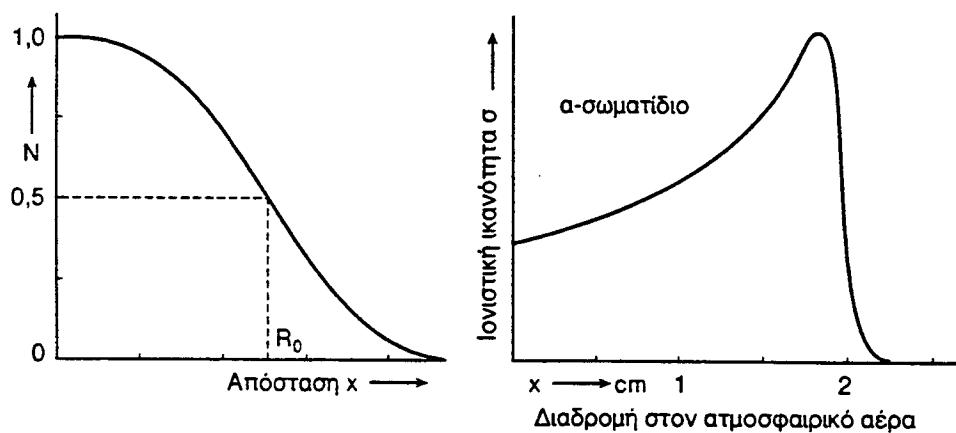
$$m(^{32}\text{P}) = AB \times (N/N_L) = (32 \times 5.6 \times 10^{16}) / (6.023 \times 10^{23}) \text{ g} = 35.06 \times 10^{-7} \text{ g}$$

### Αλληλεπίδραση ραδιενέργειας και ύλης

Όταν μονοενεργειακή δέσμη ραδιενέργου ακτινοβολίας διέρχεται από υλικό μέσο, προκαλείται εξασθένηση της έντασης της, η οποία εξαρτάται από τη φύση των σωματιδίων, λόγω των συγκρούσεων με τα άτομα του υλικού μέσου.

Ονομάζουμε ιονιστική ικανότητα ( $\sigma$ ) ενός σωματιδίου, το πηλίκο ( $dN/ds$ ) του αριθμού των ιονιστικών κρούσεων ( $ds$ ) που παράγονται από αυτό σε διαδρομή  $ds$  δια του  $ds$ . Η ιονιστική ικανότητα σε εξαρτάται από την ταχύτητα του σωματιδίου, γίνεται δε μεγαλύτερη όσο μειώνεται η ταχύτητά του, δηλ. όσο τούτο πλησιάζει στο τέρμα της τροχιάς του.

Η μείωση της ενέργειας κάθε σωματιδίου ακολουθεί νόμους στατιστικής φύσεως, γιατί στο φαινόμενο παίρνει μέρος μεγάλος αριθμός σωματιδίων. Στο Σχήμα 7 φαίνεται η μεταβολή του αριθμού των σωματιδίων μονοενεργειακής δέσμης μέσα σε ομογενές υλικό, συναρτήσει της απόστασης  $x$ . Η θέση  $R_0$  παριστάνει τη μέση εμβέλεια του σωματιδίου στο υλικό αυτό. Στο Σχήμα 8 δίνεται το διάγραμμα της ιονιστικής ικανότητας σωματιδίου- $a$  συναρτήσει της απόστασης  $x$  (καμπύλη του Bragg) στον ατμοσφαιρικό αέρα, πυκνότητας  $d = 1.184 \text{ mg/cm}^3$  και πίεση  $P = 760 \text{ torr}$ . Από την καμπύλη του Bragg παρατηρούμε ότι καθώς μειώνεται η ενέργεια, αυξάνεται η ιονιστική ικανότητα του σωματιδίου- $a$ . Τούτο εξηγείται ως εξής: Η μείωση της ενέργειας ταυτίζεται με μείωση της ταχύτητας του σωματιδίου και κατά συνέπεια ο χρόνος που δαπανά κατά τη διαδρομή του κοντά στα άτομα ή μόρια του υλικού μέσου αυξάνει, με αποτέλεσμα να του μεταβιβάζει και μεγαλύτερο ποσοστό από την ενέργειά του. Τελικά, δηλ. ο αριθμός των ιόντων που παράγονται ανά μονάδα μήκους της τροχιάς του αυξάνεται.



Σχήμα 7. Η μεταβολή του κλάσματος  $N$  των σωματιδίων μονοενεργειακής δέσμης κατά τη διαδρομή της σε ομογενές υλικό μέσο.

Σχ. 8. Διάγραμμα της ιονιστικής ικανότητας του  $a$ -σωματιδίου στον ατμοσφαιρικό αέρα.

Προς το τέλος της τροχιάς του η ταχύτητα του σωματιδίου είναι πολύ μικρή και προσελκύει ηλεκτρόνια από το περιβάλλον, που εξουδετερώνουν μέρος από το φοστίο του με αποτέλεσμα να μειώνεται απότομα η ταχύτητα του σωματιδίου και τελικά μηδενίζεται, δηλ.

$$\sigma = 1/u^2 \quad (35)$$

Η ιονιστική ικανότητα ενός σωματιδίου είναι αντιστρόφως ανάλογη του τετραγώνου της ταχύτητάς του, εξαρτάται δε από τον ατομικό αριθμό  $Z$  του απορροφητικού μέσου αν πρόκειται για μέταλλο.

Η μελέτη του φαινομένου της ραδιενέργειας γίνεται με παρατήρηση των αποτελεσμάτων της επίδρασης των πυρηνικών ακτινοβολιών (δηλ. σωματιδίων α, β, νετρονίων, πρωτονίων, νετρίνων κ.ά.) επί της ύλης. Στη συνέχεια θα αναφερθούμε περιληπτικά στην αλληλεπίδραση με την ύλη, των σωματιδίων α, β και της ακτινοβολίας γ.

**Σωματίδια α.** Τα σωματίδια α, δηλαδή αναφέρθηκε προηγουμένως, είναι πυρήνες τηλίου ( ${}^4\text{He}^{++}$ ) με μαζικό αριθμό  $A = 4$ . Η απορρόφησή τους μελετάται πειραματικά με τον προσδιορισμό της ιονιστικής τους ικανότητας κατά τη διαδρομή του εντός του υλικού μέσου. Η εμβέλεια μέσα στα στερεά υλικά είναι πολύ μικρή. Έτσι αρκεί να καλυφθεί το παρασκεύασμα με φύλλο αργιλίου πάχους μερικών δεκάδων μικρών ( $10^{-4} \text{ cm}$ ) για να ανακοπεί εντελώς η κίνηση των σωματιδίων α. Στον αέρα, η εμβέλεια των σωματιδίων α δίνεται από την σχέση:

$$R (\text{cm}) = 0.309 E^{3/2} \quad (36)$$

όπου  $E$  η ενέργεια των σωματιδίων σε MeV. Για τα άλλα υλικά, η εμβέλεια δίνεται από την σχέση:

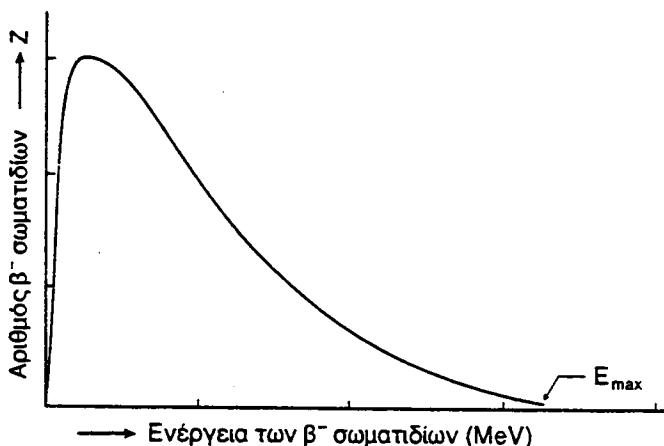
$$R_{AB} = 0.17 E^{3/2} \cdot (AB)^{1/3} \quad (37)$$

όπου  $AB$  το μοριακό βάρος του απορροφητικού υλικού μέσου και  $R_{AB}$  η εμβέλεια. Πολλές φορές η εμβέλεια αντί του πάχους του υλικού (σε  $\text{cm}^{-1}$  ή  $\mu$ ) εκφράζεται με άλλο φυσικό μέγεθος, δηλαδή  $R_{AB}$ , όπως την επιφανειακή πυκνότητα μάζας ( $d = m/s$ ,  $\text{mgr/cm}^2$ ), όπου τη μάζα ενός στρώματος υλικού μέσου εμβαδού  $s$ .

**Σωματίδια β.** Τα σωματίδια β, δηλαδή είδαμε είναι κυρίως ηλεκτρόνια που εκπέμπονται κατά τις β' αποδιεγέρσεις των ραδιενέργων πυρήνων. Σ' αντίθεση προς τα σωματίδια α, που όλα έχουν την ίδια κινητική ενέργεια, τα σωματίδια β εκπέμπονται με διάφορες κινητικές ενέργειες με αποτέλεσμα το

ενεργειακό φάσμα να είναι συνεχές. Εκτείνεται από την τιμή μηδέν μέχρι μια μέγιστη τιμή  $E_{max}$  χαρακτηριστική του ραδιενεργού νουκλιδίου.

Το σχήμα 9 παριστάνει το ενεργειακό φάσμα των σωματιδίων  $\beta^-$  που εκπέμπονται από το  $^{116}\text{In}$ . Τα σωματίδια  $\beta$  κινούμενα μέσα σε υλικό μέσο (π.χ. αέρα) χάνουν βαθμιαία την κινητική τους ενέργεια, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ιόντων στις συγκρούσεις τους με τα άτομα του υλικού μέσου.



**Σχήμα 9.** Το ενεργειακό φάσμα της  $\beta^-$  ακτινοβολίας που εκπέμπει ο πυρήνας  $^{116}\text{In}$

Επειδή η μάζα των ηλεκτρονίων είναι πολύ μικρή, για την αυτή ενέργεια εκπεμπόμενων σωματιδίων α και  $\beta$ , η ταχύτητα των  $\beta$  θα είναι πολύ μεγαλύτερη αυτής των σωματιδίων α.

Από την εξ. (35) προκύπτει ότι η ιονιστική ικανότητά τους θα είναι πολύ μικρότερη αυτής των σωματιδίων α. Τούτο σημαίνει ότι ο αριθμός των ιόντων που παράγονται στη μονάδα μήκους είναι σχετικά μικρός και ως εκ τούτου η εμβέλεια των σωματιδίων  $\beta$  είναι πολύ μεγαλύτερη της εμβέλειας των σωματιδίων α με την ίδια κινητική ενέργεια. Στον ατμοσφαιρικό αέρα είναι αρκετές δεκάδες μέτρα.

Επειδή τα σωματίδια  $\beta$  δεν έχουν όλα την ίδια αρχική ταχύτητα, δεν θα έχουν όλα και την ίδια εμβέλεια. Επίσης, επειδή η μάζα τους είναι μικρή, κατά τις συγκρούσεις τους εκτρέπονται από την αρχική πορεία τους με μεγάλες γωνίες. Από την άλλη μεριά, τα ηλεκτρόνια που παράγονται κατά τον ιονισμό, είναι πολλές φορές σχετικά υψηλής ενέργειας και συμβάλλουν και αυτά στον ιονισμό (δευτερογενής ιονισμός).

**Απορρόφηση  $\beta$  ακτινοβολίας.** Ταχέα ηλεκτρόνια, όπως είναι τα σωματίδια  $\beta$ , συγκρούονται σε μεγάλο βαθμό με τα άτομα (πυρήνες και τροχιακά ηλεκτρόνια) του απορροφητικού υλικού και οι αρχικά ευθύγραμμες

τροχιές τους υπόκεινται, προς το τέλος ίδιαίτερα της διαδρομής τους πολύ μεγάλες αποκλίσεις σε τρόπο ώστε η ολική διαδρομή ενός σωματιδίου είναι δυνατόν να φτάσει και στο τετραπλάσιο του βάθους διείσδυσης του σωματιδίου μέσα στο υλικό μέσο.

Πλην των περιπτώσεων μονοενεργειακής δέσμης τηλεκτρονίων, τα σωματίδια β παρουσιάζουν φάσμα ενεργειών και ως εκ τούτου είναι δύσκολο να καθορισθεί το μέσο βάθος διείσδυσης. Η εμβέλεια της β<sup>-</sup> ακτινοβολίας μέσα σε ομογενές υλικό μέσο είναι χαρακτηριστική των τηλεκτρονίων με τη μεγαλύτερη ενέργεια. Υπάρχουν εμπειρικές σχέσεις που συνδέουν την εμβέλεια R με την ενέργεια E<sub>max</sub> των σωματιδίων αυτών. Οι σχέσεις αυτές που διατυπώθηκαν από τον Gledenin, για την περίπτωση του Al είναι:

$$R = 542 E_{max} - 133 \quad \text{για } E_{max} \text{ από } 0.8-3 \text{ MeV} \quad (38)$$

και

$$R = 407 (E_{max})^{1.38} \quad \text{για } E_{max} \text{ από } 0.15-0.8 \text{ MeV} \quad (39)$$

Η εμβέλεια εκφράζεται σε μονάδες επιφανειακής πυκνότητας (mg/cm<sup>2</sup>) του απορροφητικού υλικού μέσου. Εάν I<sub>0</sub> και I η ένταση της ακτινοβολίας πριν και μετά τη δίοδο της από το απορροφητικό μέσο και d το πάχος του υλικού μέσου, ισχύει η σχέση:

$$I = I_0 e^{-\mu d} = I_0 e^{-(\mu/p) \cdot (m/s)} \quad (40)$$

όπου μη η ολική σταθερά απορρόφησης, πη μάζα του απορροφητή, s η επιφάνεια του απορροφητή, (m/p) η σταθερά μάζας. Ο λόγος (μ/p) αποδίδεται με την εμπειρική σχέση:

$$\mu/p = a + bZ \quad (41)$$

όπου a = 15, b = 0.142 και Z ο ατομικός αριθμός του απορροφητικού υλικού μέσου.

Το κλάσμα I/I<sub>0</sub> λέγεται παράγοντας απορρόφησης και περιλαμβάνει την απορρόφηση των β<sup>-</sup> σωματιδίων από το υλικό μέσο απορρόφησης, το υλικό της πηγής, τον αέρα, το παράθυρο του απαριθμητή κ.λ.π.

Ο προσδιορισμός του πάχους διαδρομής (εμβέλειας) d γίνεται από τη γραφική παράσταση log I (cpmt) = f(d), όπως προκύπτει από την εξ. (40):

$$\log I = \log I_0 - \mu d \log e = \log I_0 - 0.434 \mu d \quad (42)$$

Από μαζί τιμή του πάχους d του απορροφητικού υλικού και πέρα ο ρυθμός κρούσεων παραμένει σταθερός. Η τιμή αυτή αντιπροσωπεύει την εμβέλεια R των β<sup>-</sup> σωματιδίων στο υλικό αυτό. Η παραμένουσα (μη απορροφούμενη)

ακτινοβολία οφείλεται στην ακτινοβολία μποστούματος και στην γ-ακτινοβολία που μπορεί να συνοδεύει την β<sup>-</sup> διάσπαση. Οι απαριθμητές Geiger-Müller καταγράφουν το 1-2% της ολικής ακτινοβολίας γ που εκπέμπεται, επομένως ο ρυθμός κρούσεων που οφείλεται στην γ-ακτινοβολία είναι γενικά μικρός. Στην περίπτωση της β<sup>-</sup> ακτινοβολίας η συνάρτηση

$$I^{1/4} = f(R-d) \quad (43)$$

είναι ευθεία γραμμή.

Με απορροφητικό μέσο Al, αν η R και η E<sub>max</sub> είναι άγνωστες, τότε από την γραφική παράσταση του  $I^{1/4} = f(d)$  (η οποία είναι ευθεία γραμμή) με προεκβολή στην τιμή  $I^{1/4} = 0$  προσδιορίζεται η τιμή της R ( $R-d = 0 \rightarrow R = d$ ). Στη συνέχεια, με τη βοήθεια της κατάλληλης εξ. (38) ή εξ. (39) προσδιορίζεται και η τιμή της E<sub>max</sub> των β<sup>-</sup> σωματιδίων.

**Αυτοαπορρόφηση και σκέδαση των β<sup>-</sup> σωματιδίων.** Ο ρυθμός κρούσεων που καταγράφεται από μία ραδιενέργη πηγή που εκπέμπει σωματίδια β δεν είναι ο πραγματικός. Η β<sup>-</sup> ακτινοβολία απορροφάται κατά ένα ποσοστό από το στρώμα του αέρα που παρεμβάλλεται μεταξύ πηγής και απαριθμητή, από το υλικό του παραθύρου του απαριθμητή και από όποιο άλλο υλικό είναι δυνατόν να υπάρχει μέσα στη στερεά γωνία που ορίζουν η πηγή και ο απαριθμητής. Αποτέλεσμα της απορρόφησης αυτής είναι να κατανοράφεται ρυθμός κρούσεων πολύ μικρότερος των πραγματικών αποδιεγέρσεων. Στην περίπτωση που η πηγή δεν αποτελεί λεπτό μονομοριακό στρώμα, τα σωματίδια β που εκπέμπονται από τα κατώτερα στρώματα της πηγής, απορροφώνται από τα ανώτερα στρώματα του υλικού της πηγής. Το φαινόμενο λέγεται αυτοαπορρόφηση.

Τα β<sup>-</sup> σωματίδια που εκπέμπονται κατά γωνία, τέτοια ώστε να μη προ-σπίπουν απ' ευθείας στον απαριθμητή, είναι δυνατόν να υποστούν σκέδαση πάνω στο υλικό θωράκισης του απαριθμητή (στα εσωτερικά τοιχώματα) και να καταγραφούν από τον απαριθμητή. Με τον ίδιο τρόπο καταγράφονται και τα β<sup>-</sup> σωματίδια που αρχικά είχαν τελείως διαφορετική κατεύθυνση από εκείνη προς τον απαριθμητή, αλλά από σκέδαση επί του φορέα της πηγής, αλλάζουν τροχιά κατά 180° περίπου και καταγράφονται από τον απαριθμητή. Το φαινόμενο λέγεται οπισθοσκέδαση (Back Scattering).

Επειδή οι συγκρούσεις των σωματιδίων β με τα τροχιακά ηλεκτρόνια δεν είναι ελαστικές, προκαλείται επιβράδυνση τους, με αποτέλεσμα, κάτω από την επίδραση των πυρηνικών πεδίων να εκπέμπουν ακτινοβολία X, ενέργειας ίσης ή μικρότερης της κινητικής ενέργειάς τους. Η ακτινοβολία αυτή ονομάζεται ακτινοβολία πέδησης και στην περίπτωση των β<sup>-</sup> σωματιδίων που έχουν μεγάλη ενέργεια, καθώς και με απαριθμητή με πολύ λεπτό παράθυρο καταγράφεται και αυξάνει τον αριθμό των κρούσεων.

Από τα παραπάνω είναι φανερό ότι ο ρυθμός κρούσεων επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως το είδος του υλικού θωράκισης, το πάχος του στρώματος αέρος, το πάχος του παράθυρου του απαριθμητή, την παρεμβολή ξένων σωμάτων (ακόμη και μορίων σκόνης), το πάχος της πηγής, την ίδια την πηγή, τη φύση και το πάχος του φορέα της πηγής, την ενέργεια της, ακτινοβολίας, τη γεωμετρία της διάταξης κ.ά.

Για απόλυτες μετρήσεις της β<sup>-</sup> ακτινοβολίας πρέπει όλοι οι παράγοντες να λαμβάνονται υπόψη και η επίδρασή τους να καθορισθεί επακριβώς. Για συγκριτικές μετρήσεις αρκεί όλοι οι παράγοντες να παραμένουν σταθεροί.

**Απορρόφηση της ακτινοβολίας γ.** Η εκπομπή της ακτινοβολίας γ δεν είναι αυτό καθ' αυτό φαινόμενο πυρηνικής αποδιέγερσης αλλά φαινόμενο που προέρχεται από διεγερμένους πυρήνες που δημιουργήθηκαν από προηγούμενη διάσπαση. Δηλ. μετά τη διάσπαση ενός πυρήνα, ο θυγατρικός πυρήνας που δημιουργείται εξακολουθεί να είναι διεγερμένος και μεταβαίνει σε σταθερότερη κατάσταση με εκπομπή ακτινοβολίας γ.

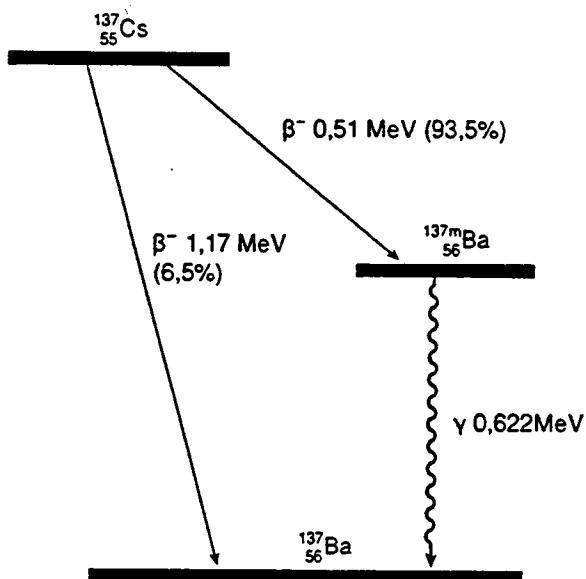
Η ακτινοβολία αυτή είναι ηλεκτρομαγνητικής φύσεως (φωτόνια), όπως και οι ακτίνες Roentgen, από τις οποίες δύναται να διαφέρει ως προς την προέλευση και την συχνότητα. Οι ακτίνες Roentgen παράγονται από διεγερμένα άτομα (τροχιακά ηλεκτρόνια) ενώ οι ακτίνες γ από διεγερμένους πυρήνες.

Κλασσικό παράδειγμα αποτελεί το <sup>137</sup>Cs (βλ. Σχήμα 10). Τούτο είναι β<sup>-</sup> ραδιενεργό αλλά εκπέμπει και χαρακτηριστική μονοενεργειακή γ ακτινοβολία ( $E_{\gamma} = 662 \text{ keV}$ ). Κατά την εκπομπή ενός σωματιδίου β ο μητρικός πυρήνας μετατρέπεται στον θυγατρικό πυρήνα <sup>137m</sup>Ba <sub>56</sub> μειώνοντας έτσι την ενέργεια του. Η ενέργεια του β<sup>-</sup> σωματιδίου αντιστοιχεί στη διαφορά ύψους στις δύο στάθμες ενέργειας. Ο θυγατρικός πυρήνας είναι διεγερμένος και μεταπίπτει στη συνέχεια στη θεμελειακή κατάσταση με εκπομπή ενός φωτονίου (hv), που έχει ενέργεια ίση με τη διαφορά ενέργειας στις δύο στάθμες.

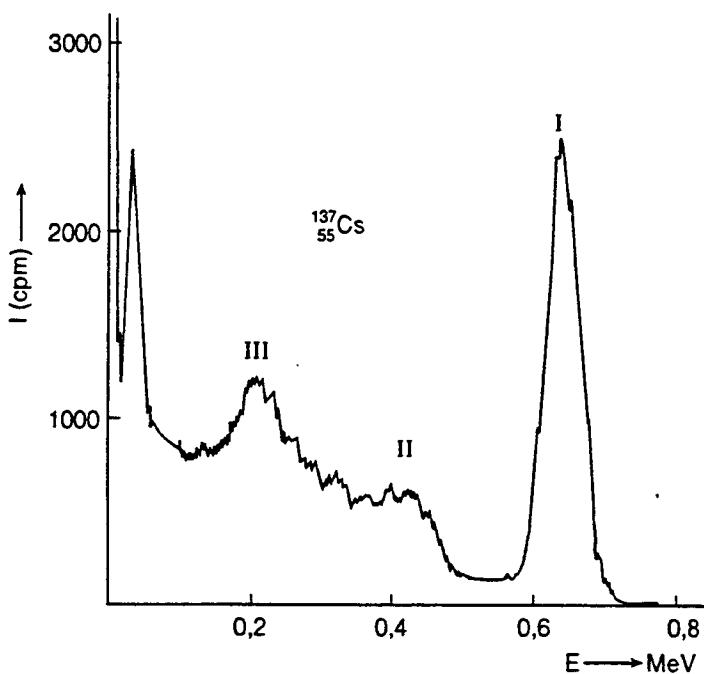
Επειδή οι στάθμες του πυρήνα είναι κβαντισμένες, το φάσμα εκπομπής γ-ακτινοβολίας είναι το φάσμα του <sup>137</sup>Cs που δίνεται με το Σχήμα 8. Ο ιονισμός που προκαλεί η γ-ακτινοβολία οφείλεται κυρίως στα εξής φαινόμενα:

- a) στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο
- β) στη σκέδαση Compton

Και στις δύο περιπτώσεις από το άτομο εκτινάσσονται τροχιακά ηλεκτρόνια με μεγάλες ταχύτητες, κινούμενα δε εντός του υλικού μέσου, παράγουν νέα ιόντα. Με τον τρόπο αυτό σε κάθε απορροφούμενο φωτόνιο γ αντιστοιχούν περισσότερα από ένα ιόντα.



Σχήμα 10. Ενεργειακό διάγραμμα αποδιέγερσης του  $^{137}_{55}\text{Cs}$ .



Σχήμα 11. Το φάσμα ακτινοβολίας γ του  $^{137}_{55}\text{Cs}$ . Διακρίνονται οι κορυφές: I φωτοκορυφή, II σκέδασης Compton, και III οπισθοσκέδασης.

Η απορρόφηση της γ-ακτινοβολίας ακολουθεί την εκθετική σχέση

$$I = I_0 e^{-\mu d} \quad (44)$$

όπου  $d$  το πάχος του απορροφητικού μέσου,  $I_0$  και  $I$  η ένταση της αρχικής και τελικής έντασης της δέσμης της ακτινοβολίας και  $\mu$  ο συντελεστής απορροφήσεως.

Ο συντελεστής απορροφήσεως  $\mu$  είναι το άθροισμα των συντελεστών απορροφήσεως για το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο και το φαινόμενο Compton. Για  $I = I_0/2$  η εξ. (44) γίνεται:

$$\ln(I_0/I) = \ln 2 = \mu d_{1/2} \quad \text{και} \quad (45)$$

$$\mu = 0.69/d_{1/2} \quad (46)$$

δηλ. το πάχος  $d_{1/2}$  (πάχος μισής απορροφήσεως) του απορροφητικού μέσου είναι αντιστρόφως ανάλογο του συντελεστή απορροφήσεως  $\mu$ .

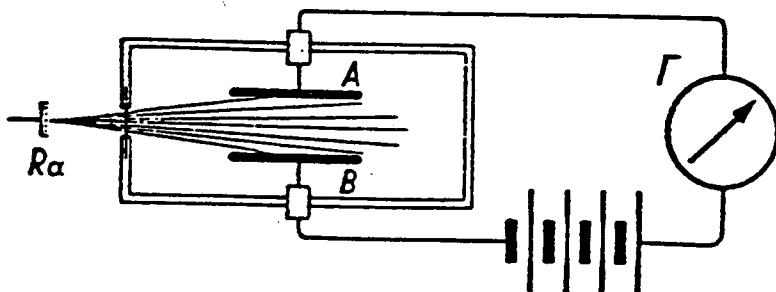
### Ανίχνευση πυρηνικών ακτινοβολιών

Τα σωματίδια που εκπέμπονται από τους πυρήνες κατά τη φυσική ραδιενέργεια ή κατά την τεχνητή πυρηνική διάσπαση αυτών, συνήθως είναι φορτισμένα σωματίδια (π.χ. α, β, γ), αφότιστα σωματίδια όπως π.χ. νετρόνια ή ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (π.χ. φωτόνια γ). Η ανίχνευση και η μέτρηση της έντασης των ακτινοβολιών αυτών στηρίζεται στην αλληλεπίδραση τους με τα διάφορα υλικά μέσα, τα κυριότερα δε φαινόμενα που ξεχωρίζουν είναι τα φαινόμενα ιονισμού, τα φαινόμενα χημικών αντιδράσεων χαρακτηριστικών ουσιών (φωτογραφικές τεχνικές) και τα φαινόμενα διεγέρσεως.

Στη συνέχεια θα αναφερθούμε περιληπτικά στις κυριότερες διατάξεις (απαριθμητές κ.λ.π.) που χρησιμοποιούνται σήμερα στην πυρηνική.

**Θάλαμος ιονισμού.** Ο θάλαμος ιονισμού είναι το πρώτο δργανό που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση ακτινοβολιών, χρησιμοποιείται δε μετά από διάφορες βελτιώσεις και σήμερα. Αποτελείται από έναν πυκνωτή που βρίσκεται μέσα σε δοχείο, το οποίο συνήθως περιέχει ευγενές αέριο. Ανάμεσα στους δύο οπλισμούς του πυκνωτή εφαρμόζεται τάση μερικών εκατοντάδων Volts, στο δε κύκλωμα συνδέεται ευαίσθητο αμπερόμετρο ( $\mu A$ ) (Σχήμα 12).

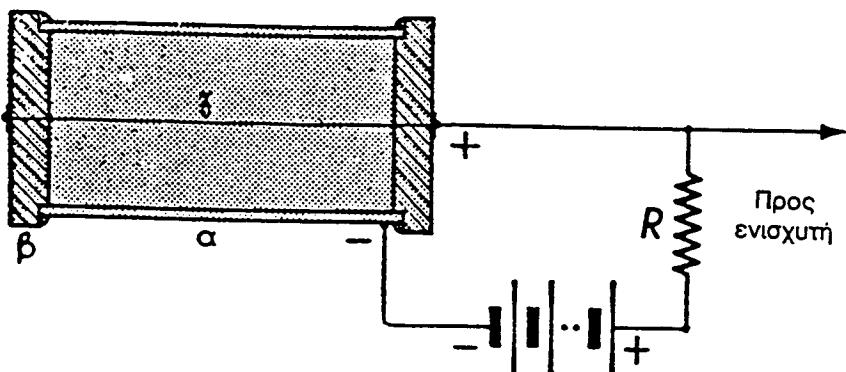
'Όταν στο θάλαμο εισέλθει φορτισμένο σωματίδιο ή ακτινοβολία γ προκαλείται ιονισμός του αερίου που υπάρχει με αποτέλεσμα ο χώρος ανάμεσα στους δύο οπλισμούς γίνεται αγώγιμος και περνάει ρεύμα μέσα από το δργανό. Η τιμή του ρεύματος εξαρτάται από την ενέργεια των σωματιδίων που προσπίπτουν στο θάλαμο και από τον αριθμό των σωματιδίων στη μονάδα του χρόνου.



Σχήμα 12. Θάλαμος ιονισμού.

Με το θάλαμο ιονισμού τα σωματίδια μιας δεδομένης πηγής δεν διακρίνονται ως προς το είδος, τον αριθμό, την ενέργεια και την κατανομή του ενεργειακού των φάσματος. Ορισμένοι θάλαμοι ιονισμού αντί για ευαίσθητο αμπερόμετρο φέρουν ένα φορτισμένο ηλεκτροσκόπιο, που αποφορτίζεται από τα ιόντα που δημιουργούνται μέσα στο θάλαμο, οπότε η απόκλιση των ελασμάτων του μειώνεται. Μικρός θάλαμος ιονισμού, με μικρό ηλεκτροσκόπιο, έτσι που το σύστημα μοιάζει με στυλογράφο, χρησιμοποιείται σαν ατομικό δοσόμετρο. Άτομα που εργάζονται σε χώρους με πηγή ακτίνων X ή γ φέρουν τούτο μαζί τους όσο εργάζονται, για να παρακολουθείται, για λόγους προστασίας, η δόση των ακτινοβολιών που δέχονται.

**Απαριθμητής Geiger-Müller.** Αποτελείται από μεταλλικό σωλήνα που περιέχει αέριο σε χαμηλή πίεση και ελάχιστη ποσότητα ατμών οργανικής ουσίας, π.χ. αιθανόλης, μεθανίου κ.ά. Τα τοιχώματα του σωλήνα είναι λεπτά, ώστε να μην απορροφούν τις ακτινοβολίες που προσβάλλουν τον απαριθμητή. Κατά μήκος του άξονα του σωλήνα υπάρχει μονωμένο λεπτό σύρμα που συνδέεται με τον θετικό πόλο πηγής, σταθερής τάσης 300-1500 Volts με μεγάλη αντίσταση R (Σχήμα 13).



Σχήμα 13. Απαριθμητής Geiger-Müller.

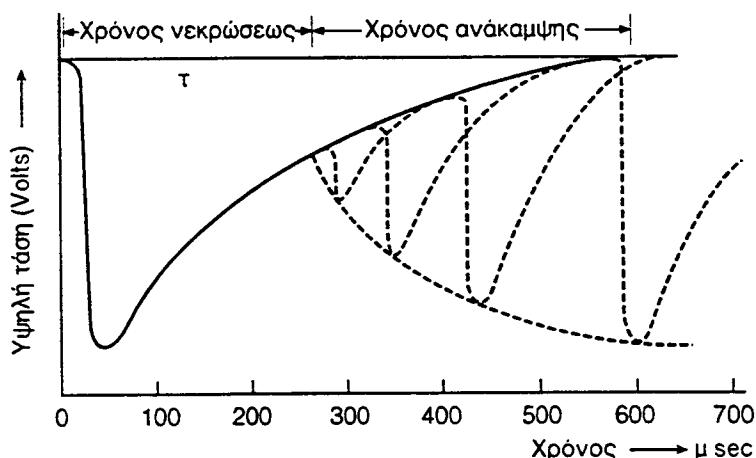
Όταν πρόκειται για σωματίδια α ή β, που η διεισδυτική τους ικανότητα είναι μικρή, χρησιμοποιείται απαριθμητής που έχει ειδικό λεπτό παράθυρο από μαρμαρυγία (μίκα) ή από άλλη ουσία. Η τάση που εφαρμόζεται ανάμεσα στο σύρμα και στον κύλινδρο, είναι μικρότερη από την τάση ηλεκτρικής εκκένωσης του αερίου.

Αν μέσα στον κύλινδρο εισέλθει φορτισμένο σωματίδιο, τούτο ιονίζει τα άτομα του αερίου και προκαλεί μια ηλεκτρική εκκένωση, η οποία απλώνεται σε δύο το μήκος του σύρματος, ενώ το κύκλωμα διαρρέεται από ρεύμα.

Το στιγμιαίο ρεύμα εκκένωσης, ενισχύεται και οδηγείται συνήθως σε ένα μεγάφωνο από διο που ακούγεται ένας κρότος (κρούση). Ο αριθμός κρούσεων που παράγονται είναι ανάλογος του αριθμού των πυρηνικών σωματιδίων, που εισήλθαν στον απαριθμητή. Η εκκένωση που προκαλείται, πρέπει να διαρκέσει πολύ λίγο χρόνο, ώστε να μπορέσει ο απαριθμητής έτοιμος να λειτουργήσει ξανά και να καταμετρήσει την είσοδο σ' αυτόν άλλου σωματιδίου. Η γρήγορη απόσβεση της εκκένωσης εξασφαλίζεται από την αντίσταση R, πάνω στην οποία δημιουργείται σημαντική πτώση τάσεως V-IR, διαν περάσει από αυτήν το ρεύμα της εκκένωσης.

Επειδή γίνεται αυτό το φαινόμενο, η τάση μεταξύ κιλύνδρου και σύρματος, δεν μπορεί να συντηρήσει την εκκένωση. Την απόσβεση της εκκένωσης υποβοηθούν και οι ατμοί αιθανόλης που τα μόρια της διασπώνται σε πιο απλά ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ).

Μετά από κάθε λειτουργία του ο απαριθμητής παρουσιάζει μικρή αδράνεια, μέχρι την στιγμή που θα είναι έτοιμος να καταγράψει νέο σωματίδιο. Η αδράνεια δύμας αυτή έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργείται ένας μικρός χρόνος νεκρώσεως του απαριθμητή που του περιορίζει την ικανότητα να διακρίνει δύο σωματίδια που εισέρχονται σ' αυτόν σχεδόν ταυτόχρονα (Σχήμα 14).

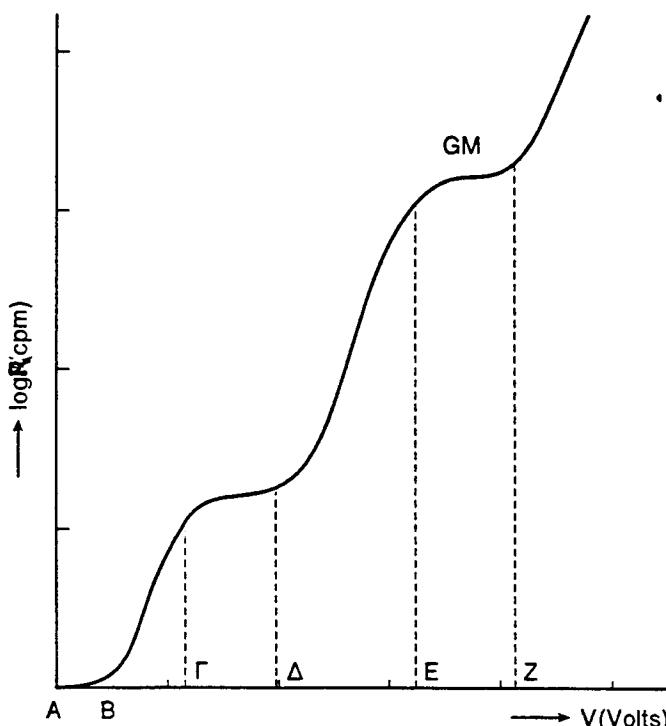


Σχήμα 14.

Ο χρόνος που πρέπει να περάσει μετά από μια καταμέτρηση ενός σωματιδίου για να μπορέσει ο απαριθμητής GM να καταμετρήσει ένα επόμενο σωματίδιο λέγεται χρόνος νεκρώσεως ή νεκρός χρόνος του απαριθμητή GM, είναι της τάξεως των msec και πρέπει να προσδιορίζεται (μέθοδος των δύο πηγών, βλ. άσκηση). Είναι φανερό ότι οι απώλειες στην καταμέτρηση των σωματιδίων είναι μεγαλύτερες όσο πιο μεγαλύτερος είναι ο ρυθμός αφίξεως τουτών στον απαριθμητή.

**Αναλογικός απαριθμητής.** Ο αναλογικός απαριθμητής είναι όμοιος στην κατασκευή με τον απαριθμητή Geiger Müller με το πλεονέκτημα ότι επιτρέπει και την αναγνώριση των σωματιδίων. Γι' αυτό η τάση που εφαρμόζεται είναι λίγο μικρότερη από αυτήν που απαιτείται για να ξεσπάσει αυτοτελής ηλεκτρική εκκένωση μετά την είσοδο του σωματιδίου. Έτσι προκαλείται ιονισμός του αερίου, αλλά εκκένωση δεν γίνεται και κατά συνέπεια η ηλεκτρική ώθηση θα είναι ανάλογη των αρχικών φορτίων.

Το διάγραμμα  $R(\text{cpm}) = f(V \text{Volts})$  για απαριθμητές ιονισμού έχει τη μορφή του σχήματος 15. Στην περιοχή AB δεν παρατηρούνται απαριθμήσεις



Σχήμα 15. Διάγραμμα  $R = f(V \text{Volts})$  απαριθμητών ιονισμού.

κρούσεων γιατί το δυναμικό της ανόδου έχει πολύ μικρές τιμές, το ηλεκτρικό πεδίο είναι χαμηλό και τα ζεύγη των ιόντων του ευγενούς αερίου επαναφορτίσμενων σωματιδίων  $A^+$  του ευγενούς αερίου και ε<sup>-</sup> επανασυνδέονται ( $A^+ + e^- \rightarrow A$ ) πριν τα ηλεκτρόνια φθάσουν στην άνοδο.

Στην περιοχή ΒΓ τα ηλεκτρόνια έχουν αποκτήσει τέτοιες ταχύτητες (γιατί έχει αυξηθεί η ένταση του πεδίου), ώστε μερικά να φθάνουν στην άνοδο. Στην περιοχή ΓΔ φθάνουν τόσα ηλεκτρόνια, όσος είναι ο αριθμός των ιόντων που δημιουργούνται και ως εκ τούτου, επειδή η ένταση της ακτινοβολίας είναι σταθερή, το τμήμα τούτο του άξονα θα είναι παράλληλο προς τον άξονα των δυναμικών. Στην περιοχή αυτή λειτουργούν οι θάλαμοι ιονισμού (ionization chambers).

Στην περιοχή ΔΕ το δυναμικό της ανόδου είναι αρκετά υψηλό, ώστε να προκαλούνται μεγάλες επιταχύνσεις στα πρωτογενή ηλεκτρόνια γιατί εφαρμόζεται μεγάλη ελεκτική δύναμη από το ηλεκτρικό πεδίο. Τα ηλεκτρόνια αυτά αποκτούν μεγάλη κινητική ενέργεια και κατά την πρόσκρουσή τους με τα άτομα του αδρανούς αερίου προκαλούν την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων.

Ο αριθμός των δευτερογενών αυτών ηλεκτρονίων είναι ανάλογος της τάσεως ανόδου. Στην περιοχή αυτή δυναμικών λειτουργούν οι αναλογικοί απαριθμητές (proportional counters).

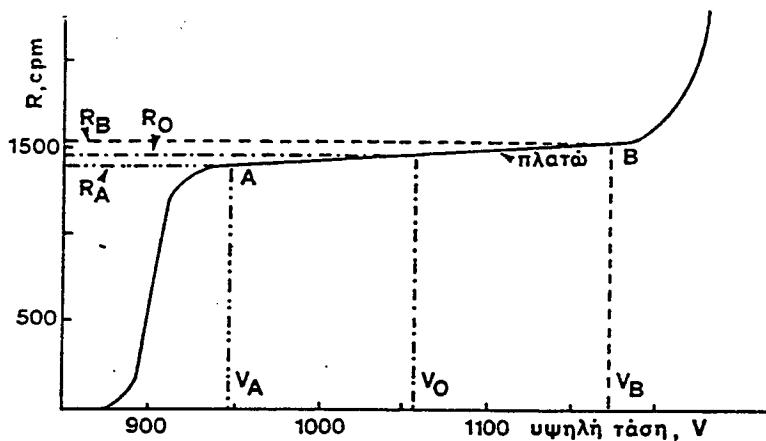
Στην περιοχή EZ, τα ηλεκτρόνια έχουν τόσο υψηλές επιταχύνσεις, ώστε ιονίζουν όλα τα άτομα του αερίου που συναντούν μέχρι να φτάσουν στην άνοδο. Για το λόγο αυτό και το τμήμα τούτο του διαγράμματος είναι οριζόντιο. Ο αριθμός των δευτερογενών αυτών ηλεκτρονίων είναι σταθερός για ορισμένη πυκνότητα αερίου. Στην περιοχή αυτή λειτουργούν οι απαριθμητές Geiger-Müller.

Πέραν του σημείου Z το δυναμικό της ανόδου είναι τόσο υψηλό, ώστε ξεσπάει ηλεκτρική εκκένωση διαμέσου του αερίου χωρίς να υπάρχει ακτινοβολία και ο απαριθμητής βρίσκεται σε άμεσο κίνδυνο να καταστραφεί.

Ειδικότερα για τον απαριθμητή Geiger-Müller στο διάγραμμα ( $eprt$ ) =  $f(Volts)$  παρατηρούμε τα εξής χαρακτηριστικά (Σχήμα 16).

- α) το δυναμικό εκκίνησης I (starting voltage)
- β) το κατώφλι II (threshold) και
- γ) το οροπέδιο III (plateau).

Η τάση που αντιστοιχεί το μέσο του οροπέδιου εκλέγεται ως η τάση λειτουργίας,  $V_0$  του απαριθμητή Geiger-Müller.



Σχήμα 16. Τυπικό διάγραμμα  $I = f(V)$  απαριθμητή GM.

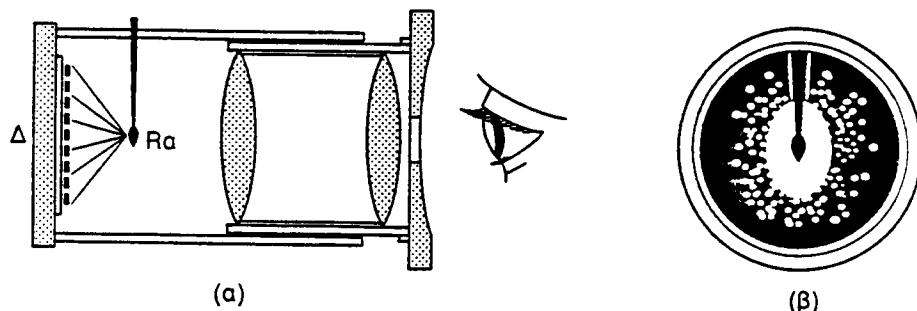
Οσο χρησιμοποιείται ο απαριθμητής η τάση λειτουργίας προχωρεί σε υψηλότερες τιμές, η κλίση του plateau αυξάνει, το δε εύρος μικραίνει. Ο χρόνος νεκρώσεως, και η τάση λειτουργίας του απαριθμητή GM αποτελούν και τα χαρακτηριστικά του και πρέπει κατά διαστήματα να προσδιορίζονται.

Όλοι οι απαριθμητές GM έχουν ένα όριο ζωής. Τούτο εξαρτάται από την ποσότητα του οργανικού μορίου που περιέχουν και τα οποία κατά τις διαδικασίες ιονισμού καταστρέφονται. Σε κάθε ιονισμό αποσυντίθενται  $10^{10}$  κατά μέσο όρο τέτοια μόρια, ενώ ένας συνήθης απαριθμητής περιέχει  $10^{20}$  περίπου μόρια. Συνεπώς το όριο ζωής του είναι της τάξεως των  $10^{10}$  ιονισμών περίπου.

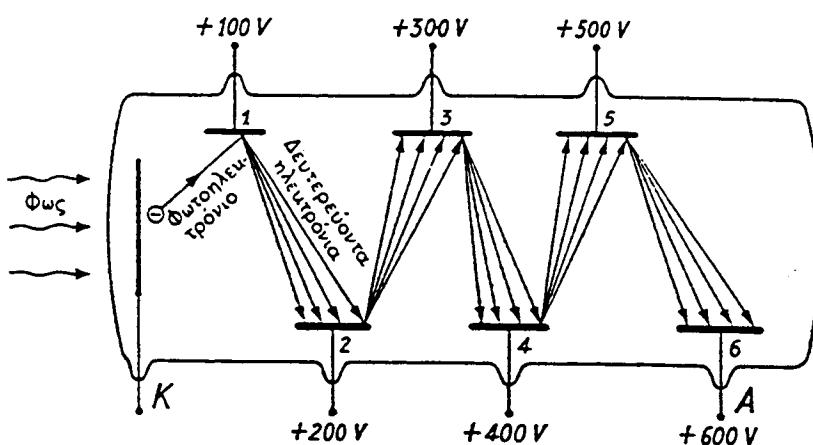
**Απαριθμητές σπινθηρισμών.** Οι απαριθμητές σπινθηρισμών είναι και αυτοί διατάξεις με τις οποίες καταμετρείται ο αριθμός των πυρηνικών σωματιδίων που εκπέμπονται από κάποια ραδιενεργό ουσία. Η λειτουργία τους βασίζεται στην παρακάτω αρχή: Αν φορτισμένα σωματίδια ή φωτόνια γ περάσουν μέσα από ουσίες, που εμφανίζουν την ιδιότητα του φθορισμού, προκαλούν εκπομπή φωτονίων (σπινθηρισμών) εξ αιτίας της διέγερσης των μορίων των ουσιών με τις οποίες συγκρούονται.

Ο πιο απλός σπινθηριστής κατασκευάστηκε από τον Crookes και λέγεται σπινθηροσκόπιο. Αυτό αποτελείται από κυλινδρικό δοχείο, που η βάση του έχει καλυφθεί από φθορίζουσα ουσία. Σαν τέτοια ουσία χρησιμοποιείται θειούχος ψευδάργυρος με προσμίξεις Ag 0.01% για την ανίχνευση φωτονίων γ και ανθρακένιο ή στιλβένιο για την ανίχνευση των σωματιδίων β.

Σε μικρή απόσταση από τη βάση τοποθετείται μικρή ποσότητα ραδιενεργού παρασκευάσματος που προορίζεται για μελέτη. Στην άλλη άκρη του κυλίνδρου τοποθετείται μικροσκόπιο, με το οποίο παρατηρούμε σε μεγέθυνση το στρώμα της φθορίζουσας ουσίας και μετράμε τους σπινθηρισμούς. Κάθε σπινθήρας προέρχεται από την σύγκρουση ενός πυρηνικού σωματιδίου με ένα μόριο της φθορίζουσας ουσίας.



Σχήμα 17. (α) Σπινθηροσκόπιο (β) Σπινθηρισμοί επί του φθορίζοντος στρώματος παρατηρούμενοι μέσω των φακών του οργάνου.



Σχήμα 18. Σχηματικό διάγραμμα φωτοπολλαπλασιαστού.

Σήμερα για αντικειμενική παρατήρηση ένας σπινθηριστής συνδυάζεται κατάλληλα με έναν φωτοπολλαπλασιαστή. Αυτός αποτελείται από μία φωτοπαθή κάθοδο και από ορισμένο αριθμό βοηθητικών θετικών ηλεκτροδίων. Όταν από τη διαφανή κάθοδο αποσπασθεί ένα ηλεκτρόνιο από ένα φωτόνιο που προέρχεται από το σπινθηρισμό της φθορίζουσας ουσίας, αυτό έλκεται από το πρώτο βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Όταν το ηλεκτρόνιο προσπέσει

στην επιφάνεια τού ηλεκτροδίου, διώχνει από αυτήν 3-4 ηλεκτρόνια. Αυτά έλκονται από το επόμενο ηλεκτρόδιο και διώχνουν 3-4 ηλεκτρόνια κ.ο.κ. Κατ' αυτό τον τρόπο από κάθε αρχικό φωτοηλεκτρόνιο βγαίνει μεγάλος αριθμός ηλεκτρονίων και το στιγμαίο ρεύμα που λαμβάνεται είναι αρκετά ενισχυμένο και μπορεί να καταγραφεί με κατάλληλες ηλεκτρονικές διατάξεις (Σχήμα 18).

Η ανίχνευση των πυρηνικών ακτινοβολιών με τους απαριθμητές σπινθηρισμού έχει αναπτυχθεί ευρύτατα τα τελευταία χρόνια, διότι με τους απαριθμητές αυτούς μπορούμε να διακρίνουμε τα σωματίδια ως προς το είδος και την ενέργεια. Ιδιαίτερο δε ενδιαφέρον παρουσιάζουν στη μελέτη του ενεργειακού διαγράμματος της ακτινοβολίας γ που εκπέμπουν τα διάφορα φυσικά ραδιενεργά αλλά και στην πυρηνική έρευνα με την μελέτη των ενεργειακών καταστάσεων του πυρήνα μετά από διάφορες τεχνητές πυρηνικές αντιδράσεις.

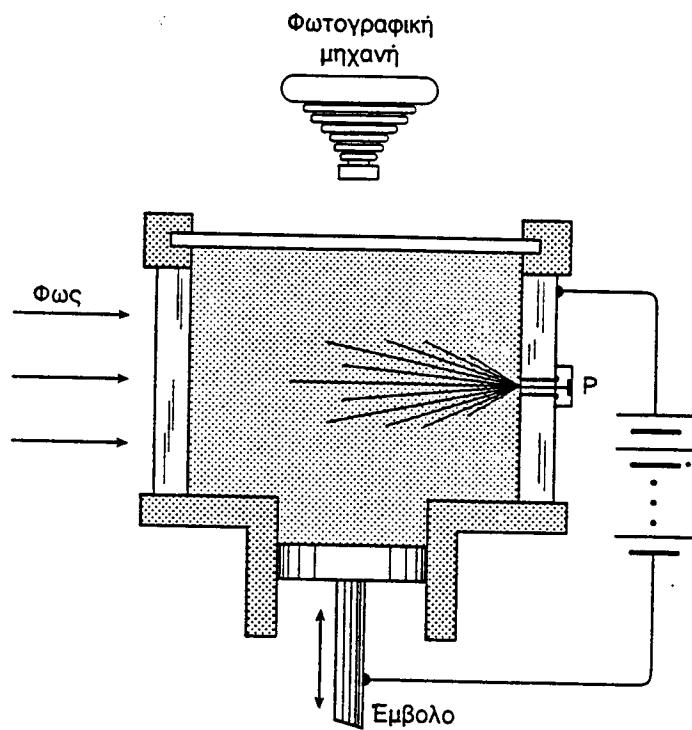
Από τους πιο συνηθισμένους απαριθμητές σπινθηρισμού αναφέρουμε τον κρύσταλλο  $\text{NaI}(\text{Tl})$ , τους υγρούς σπινθηριστές (μίγματα οργανικών συστημάτων που διεγείρονται από τις πυρηνικές ακτινοβολίες), τον ανιχνευτή  $\text{Ge-Li}$  (ημιαγωγός) κ.α. που χρησιμοποιούνται ευρύτατα στη φασματοσκοπία-γ.

**Θάλαμος Wilson.** Ο θάλαμος Wilson αποτελείται στην πιο απλή του μορφή από κυλινδρικό δοχείο, μέσα στο οποίο υπάρχουν κεκορεσμένοι υδρατμοί και αέρας απαλλαγμένος από ξένα σωματίδια (π.χ. σκόνης). Το δοχείο στη μια πλευρά έχει έμβολο, ενώ τα άλλα τοιχώματα είναι γυάλινα (Σχήμα 19). Με απότομη κίνηση του εμβόλου προς τα έξω, αέρας και ατμός παθαίνουν αδιαβατική εκτόνωση και συνεπώς ψύχονται, οπότε ο ατμός γίνεται υπέρκορος και έχει τάση να σχηματίσει σταγονίδια.

Για το σχηματισμό όμως των σταγονιδίων χρειάζονται πυρήνες (σκόνη, ιόντα) συγκεντρώσεως των υδρατμών. Συνεπώς αν κατά τη στιγμή της εκτόνωσης μπει μέσα στο θάλαμο φορτισμένο σωματίδιο, αυτό ιονίζει τα μόρια του αερίου κατά μήκος της τροχιάς του, που χρησιμεύουν ως πυρήνες υγροποίησης. 'Έτσι με κατάλληλο φωτισμό του θαλάμου, η τροχιά των σωματιδίων φαίνεται, γιατί τα σταγονίδια γίνονται φωτεινά σημεία. Εκτός από την παρατήρηση οι τροχιές των σωματιδίων μπορούν και να φωτογραφηθούν.

'Όταν ο θάλαμος βρίσκεται μέσα σε κατάλληλο ηλεκτρικό ή μαγνητικό πεδίο, οι τροχιές των σωματιδίων παθαίνουν καμπύλωση.

Από τη μελέτη των τροχιών των σωματιδίων (ακτίνας, φοράς, καμπύλωσης, πάχους, μήκους) μπορούμε να διαπιστώσουμε αν τα σωματίδια είναι θετικά ή αρνητικά φορτισμένα και να βγάλουμε συμπεράσματα για τη μάζα, την ταχύτητα, την ενέργεια, το είδος τους κ.λ.π.



Σχήμα 19. Θάλαμος Wilson.

Βασικό μειονέκτημα του θαλάμου Wilson είναι το γεγονός ότι το πυρηνικό σωματίδιο γίνεται αντιληπτό μόνον όταν μπει στο θάλαμο τη στιγμή της εκτόνωσης. Επίσης μετά από κάθε εκτόνωση θα πρέπει ο θάλαμος να καθαρίζεται από τα σταγονίδια που δημιουργήθηκαν, για να είναι έτοιμος για δεύτερη εκτόνωση. Αυτό πετυχαίνεται με ένα ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται από δύο αγωγούς, που μπαίνουν μέσα στο θάλαμο και έχουν διαφορά δυναμικού.

**Θάλαμος φυσαλίδων.** Ο θάλαμος φυσαλίδων είναι παραλαγή του θαλάμου Wilson. Ενώ στο θάλαμο Wilson σχηματίζονται σταγονίδια μέσα σε υπέρκορους ατμούς, στο θάλαμο φυσαλίδων σχηματίζονται μέσα σε υπέρθερμο υγρό. Η διάταξη περιλαμβάνει ένα υπέρθερμο υγρό με υψηλή πίεση (υπερπίεση). Αν ελαττώσουμε απότομα την πίεση, ώστε να γίνει μικρότερη της τάσης των κορεσμένων ατμών του υγρού, δεν σχηματίζονται ακαριαία φυσαλίδες βρασμού, σ' όλη τη μάζα του υγρού, αλλά κατά μήκος της τροχιάς ενός φορτισμένου σωματιδίου, που έχει διασχίσει το υγρό αμέσως μετά την εκτόνωση. Άρα η τροχιά του σωματιδίου γίνεται ορατή με μια σειρά φυσαλίδων που φωτογραφίζονται.

Εάν το όλο σύστημα βρεθεί μέσα σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο, μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες για την κινητική ενέργεια των σωματιδίων από την καμπυλότητα της τροχιάς των φυσαλλίδων.

**Φωτοπαθή γαλακτώματα.** 'Όταν φορτισμένο σωματίδιο περάσει μέσα από φωτοπαθή γαλακτώματα (π.χ. AgBr), διασπά τα μόρια του AgBr που συναντά, προς μεταλλικό άργυρο. 'Έτσι μετά την εμφάνιση της φωτογραφικής πλάκας διακρίνουμε πάνω σ' αυτήν μια σειρά από μελανά σημεία κατά μήκος μιας νοητής γραμμής.

Από τη μελέτη των φωτογραφικών πλακών, δηλ. της πυκνότητας των κόκκων αργύρου κ.ά., μπορούμε να βγάλουμε συμπεράσματα για τη φύση των σωματιδίων, της ενέργειάς τους κ.λ.π. Με τα φωτοπαθή γαλακτώματα μπορούμε να μετρήσουμε την ένταση της ακτινοβολίας. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται για τη μελέτη της κοσμικής ακτινοβολίας. Πλεονεκτεί του θαλάμου Wilson, γιατί η διάταξη είναι ευαίσθητη σε κάθε στιγμή και καταλαμβάνει μικρό όγκο. Μειονεκτεί δε έναντι εκείνου, γιατί κατά την αποτύπωση της τροχιάς ενός σωματιδίου πρέπει αυτό να κινείται παράλληλα προς την πλάκα και ακόμα ότι στην πλάκα σχηματίζονται μαύρα σημεία και από δόλους παράγοντες.

**Απαριθμητής Τσερένκωφ (Gerencov).** Ο απαριθμητής Τσερένκωφ στηρίζει τη λειτουργία του στο ομώνυμο φαινόμενο. Το φαινόμενο Τσερένκωφ παρατηρείται όταν σωματίδιο πολύ μεγάλης κινητικής ενέργειας, εισέλθει σε διαφανές μέσο (δείκτης διαθλάσεως  $n > 1$ ) με ταχύτητα υ μεγαλύτερη της ταχύτητας του φωτός μέσα σ' αυτό. Τότε από τις διάφορες θέσεις του σωματιδίου εκπέμπεται κυανίζουσα ακτινοβολία, που διαδίδεται πάνω σε κωνική επιφάνεια. Το φαινόμενο είναι ανάλογο εκείνου που προκαλείται, όταν αεροσκάφος κινείται με ταχύτητα μεγαλύτερη από την ταχύτητα του ήχου.

Η ταχύτητα του σωματιδίου μπορεί να υπολογισθεί από την γωνία που σχηματίζει η κωνική επιφάνεια με την τροχιά του σωματιδίου. 'Έτσι όταν το σωματίδιο περάσει μέσα από ένα διαφανές μέσο, διαπιστώνεται η ύπαρξή του, από το χαρακτηριστικό φως που κυανίζει. Βέβαια μόνο σωματίδια μεγάλης ενέργειας που μπορούν να παρατηρηθούν.

## Βιβλιογραφία

1. G. Friedlander, J. Kennedy, J. Malcolm Miller, Nuclear and Radiochemistry, John Wiley & Sons (2nd edition) 1966.
2. G. Knoll, Radiation Detection and Measurements, J. Wiley & Sons (1989).
3. K. Krane, Introductory Nuclear Physics, J. Wiley & Sons (1988).
4. Α. Φαβρικάνου, Ραδιοχημεία, Αθήνα 1989 (τόμος A).

### ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

A	διατομή αγωγού παράγων συχνότητας απορρόφηση
a	ενεργότητα βαθμός διαστάσεως σταθερά εξισώσεως Tafel
b	σταθερά εξισώσεως Tafel
c	σταθερά δοχείου αγωγμότητας
c	συγκέντρωση
č	συγκέντρωση ανά μονάδα όγκου
δ	απόσταση
D	συντελεστής διαχύσεως
D <sub>ij</sub>	διπολική ροπή μεταπτώσεως
d	διπολική ροπή
E	ένταση τηλεκτρικού πεδίου τηλεκτρεγερτική δύναμη ενέργεια ενεργοποιήσεως
E <sub>C</sub>	τηλεκτρεγερτική δύναμη στοιχείου
E <sub>C,t</sub>	τηλεκτρεγερική δύναμη στοιχείου με μεταφορά
E <sup>*</sup>	κανονικό δυναμικό
E <sub>vis</sub>	ενέργεια ενεργοποιήσεως ροής
ε	ειδική απορροφητικότητα διαπερατότητα στο μέσο
ε <sub>0</sub>	διαπερατότητα στο κενό

F	σταθερά Faraday
f	δύναμη τριβής
i	ένταση ρεύματος
J	πυκνότητα ροής, ροή
j	πυκνότητα ρεύματος
$j_a$	ανοδική πυκνότητα ρεύματος
$j_c$	καθοδική πυκνότητα ρεύματος
$j_o$	πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής
$j_L$	οριακό ρεύμα διαχύσεως
η	υπέρταση
η	συντελεστής ιξώδους ή εσωτερικής τριβής
θ	εμπειρική θερμοκρασία
K	σταθερά ισορροπίας, ιονισμού
$K_W$	σταθερά ιονισμού ύδατος
$K_{sp}$	σταθερά γινομένου διαλυτότητας
$K_B$	σταθερά Boltzman
	θερμοδυναμική σταθερά ιονισμού
k	σταθερά ταχύτητας αντιδράσεως
λ	μοριακή αγωγιμότητα
$\Lambda_e$	ισοδύναμη αγωγιμότητα
$\Lambda^o$	ισοδύναμη αγωγιμότητα σε άπειρη αραιόση
$\lambda(\lambda_+, \lambda_-)$	ιοντική αγωγιμότητα (θετικού, αρνητικού) ιόντος
$\lambda^o$	ιοντική αγωγιμότητα σε άπειρη αραιόση
L	αγωγιμότητα
I	απόσταση, μήκος

$\mu$	χημικό δυναμικό
$\tilde{\mu}$	ηλεκτροχημικό δυναμικό
$m$	μάζα
$N(N_L)$	Αριθμός Avogadro
$v$	στοιχειομετρικός συντελεστής
	κυματαριθμός
$n$	αριθμός φορέων
$n$	αριθμός φορέων ανά μονάδα χρόνου
$\xi$	βαθμός προόδου
$p$	πίεση
$Q$	λόγος ενεργοτήτων προϊόντων προς ανιδρώντα
$Q$	ηλεκτρικό φορτίο
$q$	μεταφερόμενο μέγεθος (γενικά)
$\rho$	ειδική αντίσταση
	πυκνότητα
$\rho_{M/S}$	αντίσταση μεσεπιφάνειας μετάλλου-διαλύματος
$R$	αντίσταση ηλεκτρικού αγωγού
$r$	ακτίνα
$\sigma_0$	ολική ενεργός διατομή σκεδάσεως
$S$	εμβαδόν επιφάνειας
$t$	χρόνος
$t(t_+, t_-)$	αριθμός μεταφοράς (θετικού, αρνητικού) ιόντος
$T$	θερμοκρασία
	διαπερατότητα

$u(u_+, u_-)$	ευκινησία (θετικού, αρνητικού) ιόντος
$\Phi$	δυναμικό Galvani ή εσωτερικό δυναμικό
$V$	δύκος
$\dot{V}$	δύκος ανά μονάδα χρόνου
$u$	ταχύτητα
$u(u_+, u_-)$	μέση ταχύτητα (θετικού, αρνητικού) ιόντος
$x$	επιφανειακό δυναμικό
$x$	γραμμομοριακό κλάσμα
$\Psi$	δυναμικό ιόντος
$\psi$	δυναμικό Volta ή εξωτερικό δυναμικό
$z$	αριθμοί πλεκτρονίων χημικής αντιδράσεως
$z(z_+, z_-)$	σθένος (θετικού, αρνητικού) ιόντος

### ΣΥΜΒΟΛΑ ΡΑΔΙΟΧΗΜΕΙΑΣ

#### Πίνακας 1.

$p$ ή ${}_1^1 p$	πρωτόνιο	$\bar{p}$ ή $p^+$	αντιπρωτόνιο
$n$	νετρόνιο	$\alpha$	σωματίδιο α
$e^-$ ή ${}^0 e^-$	ηλεκτρόνιο	$\beta^-$	σωματίδιο $\beta^-$ (ηλεκτρόνιο)
$e^+$ ή ${}^0 e^+$	ποζιτρόνιο	$\beta^+$	σωματίδιο $\beta^+$ (ποζιτρόνιο)
$\bar{n}$	αντινετρόνιο	$\gamma$	ακτινοβολία γ (φωτόνια $h\nu$ )
$\nu$	νετρίνο	$\bar{\nu}$	αντινετρίνο

## Πίνακας 2

$\nu$	συχνότητα
A	μαζικός αριθμός
z	ατομικός αριθμός
N	αριθμός πρωτονίων
r	απόσταση, ακτίνα
BE	ενέργεια συνδέσεως
$\bar{BE}$	μέση ενέργεια συνδέσεως
amu	ατομική μονάδα μάζας
$\lambda$	σταθερά διασπάσεως
N	αριθμός πυρήνων
$N_0$	αρχικός αριθμός πρωτονίων
$t_{1/2}$	χρόνος υποδιπλασιασμού
$\tau$	χρόνος μέσης ζωής
A	ραδιενέργεια
R	ρυθμός κρούσεως ή εμβέλεια
$\eta$	απόδοση
u	ραδιενέργεια υποστρώματος
Ci	μονάδα μετρήσεως της ραδιενέργειας
$\sigma$	ιονιστική ικανότητα
s	επιφάνεια
d	επιφανειακή πυκνότητα ( $m/s$ ) ή πάχος
$\mu$	συντελεστής απορροφήσεως
$\bar{x}$	μέση τιμή
$\bar{\sigma}(x)$	μέση τυπική απόκλιση
$\bar{\sigma}(R)$	σχετική μέση τυπική απόκλιση
$\sigma_l$	τυπική απόκλιση ρυθμού απαρίθμησης
$\sigma_u$	τυπική απόκλιση ρυθμού απαρίθμησης υποστρώματος
$\sigma_d$	τυπική απόκλιση ρυθμού απαρίθμησης δείγματος

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ

- Αγωγιμότητα ειδική** 143
  - ιοντική 153
  - ισοδύναμη 147
  - ηλεκτρική 142
  - μοριακή 147
  - μοριακή σε άπειρη αραίωση 153
- Ακτινοβολία γ** 247
- Αντιδράσεις** αμφίδρομες 214
  - α' τάξεως 207
  - αλυσσωτές 210
  - β' τάξεως 210
  - μηδενικής τάξεως 209
  - η-τάξεως 213
- Απορρόφηση** 2
- Απορροφητικότητα ειδική** 2
- Αριθμός μεταφοράς** 180, 185
- Ασύμμετρη επίδραση** 156
- Arrhenius εξίσωση** 218
  
- Βαθμός προόδου** 199
- Beer-Lambert νόμος** 2
- Birger-Sponer καμπύλη** 12
- Bjerrum θεωρία** 157
  
- Γαλβανικά στοιχεία** 23
- Γέφυρα όλατος** 66
  
- Διαπερατότητα** 2
- Δυναμικό εσωτερικό** 25, 81
  - εξωτερικό 25, 84
  - επιφανειακό 25, 81
  - ηλεκτροδίου 23
  - ηλεκτροχημικό 26, 82, 148
  - κανονικό 37, 54, 67, 68
  - υγρού συνδέσμου 30, 33, 63
  - χημικό 26, 36
- Διπολική ροπή μετάπτωσης** 7
- Διαφορική μέθοδος** 204
- Deslandres πίνακας** 13

- Ελεύθερα μάζας 244
- Ενέργεια διασπόρας 12
- Ενέργεια ενεργοποίησεως 88, 218
- Ενεργότητος συντελεστής 56
- Εξαύλωση 238
- Εξίσωση Butler-Volmer 88, 97
  - Einstein 155
  - Nernst 36
  - Poiseuille 135
  - Stokes-Einstein 155
  - Onsager 158, 159
  - Tafel 97
- Έργο 24, 33, 34, 49
- Ευκινησία 151
- Fick, νόμος 106, 128, 149
- Gouy-Chapman στοιβάδα διαχύσεως 77
- ΗΕΔ 26, 33, 37, 83
- Ηλεκτρόδιο αερίων 46
  - αναφοράς 43
  - ανιόντων 46
  - αργύρου-χλωριούχου αργύρου 44
  - καλομέλανος 43
  - μετάλλων 46
  - οξειδοαναγωγής 47
  - οξυγόνου 114
  - υδρογόνου 37, 39
- Ηλεκτροφορητική επίδραση 156
- Ηλεκτροχημικό δυναμικό 26, 82, 148
- Helmholtz διπλή στοιβάδα 76, 80
  - εσωτερική στοιβάδα 89
  - εξωτερική στοιβάδα 89
- Hittorf μέθοδος 185
- Θεωρία μεταβατικής κατάστασης 223
  - συγκρούσεων 220
- Θερμικός συντελεστής ΗΕΔ 48
- Θερμοδυναμικά μεγέθη (υπολογισμός) 48

- Ιξώδες 127  
 Ιξώδους συντελεστής 128  
 Ιξωδόμετρο Ostwald 136  
 Ιοντική ατμόσφαιρα 156  
 Ισότοπα στοιχεία 240  
 Ισοβαρείς, ισότοποι πυρήνες 239
- Κανόνας επιλογής 8, 15  
 Walden 155  
 Κινούμενη διαχωριστική στοιβάδα, μέθοδος 190  
 Kohlrausch νόμος 151
- Μεσεπιφάνεια πολώσιμη, μη πολώσιμη 85  
 Μεσόνιο 237
- Μεταφορά 127, 141  
 Μεταφοράς συντελεστής 89  
 Μεταφοράς αριθμός 180  
 Morse, δυναμικό 10, 227
- Nernst εξίσωση 36  
 Νετρίνο 237  
 Νετρόνιο 235  
 Νόμος Beer-Lambert 2  
 διαχύσεως 149  
 ανεξαρτήτου οδεύσεως ιόντων 151
- Ohm, νόμος 143
- Ποζιτρόνιο 236  
 Ποτενσιόμετρο 28  
 Πρόδοος αντιδράσεως 199  
 Πρωτόνιο 235  
 Πυκνότητα ρεύματος ανοδική, καθοδική 87, 85
- pH προσδιορισμός 61  
 Poiseuille εξίσωση 135  
 Ραδιενέργεια 245  
 Ραδιοχημεία 235  
 Ροή 141
- Ρεύμα ανοδικό, καθοδικό 85  
 ανταλλαγής 91  
 οριακό διαχύσεως 106  
 non faradic 119

- Σταθερά           ισορροπίας αντιδράσεως, προσδιορισμός 37  
                     γινομ. διαλυτόπητος 57, 68
- Στοιχείο          γαλβανικό-ηλεκτροχημικό 23, 49, 52, 115  
                     αντιστρεπτό 32, 33  
                     ηλεκτρολυτικό 117  
                     με μεταφορά 64  
                     πρότυπο Weston 28  
                     συγκεντρώσεως 61
- Συντελεστής διαχύσεως 149
- Σύστημα ηλεκτροχημικό 115, 117
- σωματίδια α,β 247
- Stern διπλή στοιβάδα 77
- Ταχύτητα ιόντος 149
- Τιτλοδοτήσεις, ποτενσιομετρικές 60
- Υπέρταση 92  
    διαχύσεως 103  
    υδρογόνο 109
- Φαινόμενο Doppler 5
- Φάσμα ορατού 7  
    υπερύθρου 15
- Χαλαρωτική επίδραση 156
- Χρόνος ημιζωής 211
- Wien επίδραση 165