



ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ

**Ν. ΚΟΥΛΟΥΜΠΗ
ΟΜ. ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ**

ΑΘΗΝΑ 2013

1. Να υπολογιστεί η ισοδύναμη σε άπειρη αραιώση αγωγιμότητα του βουτυρικού οξέος στους 25°C από τα παρακάτω δεδομένα :

$$\Lambda_{\infty} (\text{βουτυρικού νατρίου}) = 82,6 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2,$$

$$\Lambda_{\infty \text{ HCl}} = 426,2 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2 \text{ και}$$

$$\Lambda_{\infty \text{ NaCl}} = 126,5 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2.$$

Λύση

Εάν συμβολίσουμε το βουτυρικό οξύ με BH, ισχύει ότι :

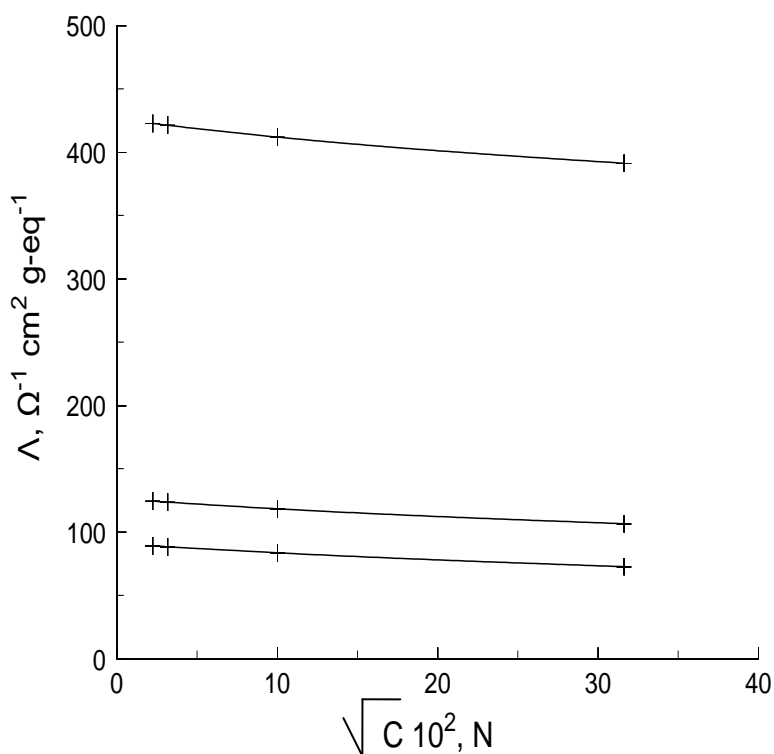
$$\begin{aligned} \Lambda_{\infty, \text{BH}} &= \lambda_{\infty, \text{B}^-} + \lambda_{\infty, \text{H}^+} = & (1.16) \\ &= \lambda_{\infty, \text{B}^-} + \lambda_{\infty, \text{H}^+} + \lambda_{\infty, \text{Na}^+} - \lambda_{\infty, \text{Na}^+} + \lambda_{\infty, \text{Cl}^-} - \lambda_{\infty, \text{Cl}^-} = \\ &= \Lambda_{\infty, \text{BNa}} + \Lambda_{\infty, \text{HCl}} - \Lambda_{\infty, \text{NaCl}} = \\ &= 82,6 + 426,2 - 126,5 = 382,3 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2 \end{aligned}$$

2. Αν οι ισοδύναμες αγωγιμότητες στους 25°C είναι 422,74 - 421,36 - 412 και 391,32 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{g-eq}^{-1}$ για το HCl, 89,2 - 88,5 - 83,76 και 72,80 για το NaC₂H₃O₂ και 124,5 - 123,74 - 118,51 και 106,74 για το NaCl, αντίστοιχα, για συγκεντρώσεις 0,0005N - 0,001N - 0,01N και 0,1N να υπολογιστεί η ισοδύναμη σε άπειρη αραιώση αγωγιμότητα του HC₂H₃O₂.

Εάν η ισοδύναμη αγωγιμότητα ενός διαλύματος 0,01N HC₂H₃O₂ είναι ίση με 14,3 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{g-eq}^{-1}$ να βρεθεί ο βαθμός διάστασης του HC₂H₃O₂.

Λύση

Οι τιμές της ισοδύναμης σε άπειρη αραιώση αγωγιμότητας του HCl, NaC₂H₃O₂ και NaCl, που είναι ισχυροί ηλεκτρολύτες, βρίσκονται από την προέκταση των ευθειών της συνάρτησης $\Lambda = f(\sqrt{C})$ μέχρι μηδενική συγκέντρωση.



Από το διάγραμμα αυτό, βάσει των δεδομένων προκύπτει :

$$\Lambda_{\infty, \text{HCl}} = 426,10 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{g-eq}^{-1}$$

$$\Lambda_{\infty, \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2} = 91,0 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{g-eq}^{-1}$$

$$\Lambda_{\infty, \text{NaCl}} = 126,45 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{g-eq}^{-1}$$

$$\text{Αλλά } \Lambda_{\infty, \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2} = \lambda_{\infty, \text{H}^+} + \lambda_{\infty, \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-} =$$

$$= \lambda_{\infty, \text{H}^+} + \lambda_{\infty, \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-} + \lambda_{\infty, \text{Na}^+} - \lambda_{\infty, \text{Na}^+} + \lambda_{\infty, \text{Cl}^-} - \lambda_{\infty, \text{Cl}^-} =$$

$$= \Lambda_{\infty, \text{HCl}} + \Lambda_{\infty, \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2} - \Lambda_{\infty, \text{NaCl}} = 390,6 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{g-eq}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} \quad (1.13)$$

$$\alpha = \frac{14,3}{390,6} = 0,0366$$

$$\eta \quad \alpha = 3,36\%$$

3. Η ειδική αγωγιμότητα ενός διαλύματος χλωροοξικού οξέος 1,814 mM ισούται με $40,87 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ και η ειδική αγωγιμότητα διαλυμάτων 1 mM NaCl, 1 mM HCl και 1 mM χλωροοξικού νατρίου ισούται αντίστοιχα με $12,37 \cdot 10^{-5}$, $42,12 \cdot 10^{-5}$ και $8,75 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Να βρεθεί η σταθερά ισορροπίας ιοντισμού του χλωροοξικού οξέος.

Λύση

Αν συμβολίσουμε το χλωροοξικό ανιόν ($\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$) με A^- τότε :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Στο 1,814 μM διάλυμα του HA οι συγκεντρώσεις είναι :

$$[\text{A}^-] = [\text{H}^+] = x \text{ και } [\text{HA}] = 1,814 \cdot 10^{-3} - x$$

Για το ίδιο διάλυμα η ειδική αγωγιμότητα ως άθροισμα των συνεισφορών των διαφόρων ιόντων, ισούται με :

$$k = \sum k_i = \frac{\Lambda \cdot C_{\text{eq}}}{1000} = \frac{\sum C_{\text{eq},i} \lambda_i}{1000} = 10^{-3} (x \cdot \lambda_{\text{H}^+} + x \cdot \lambda_{\text{A}^-}) = 10^{-3} x \cdot (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{A}^-})$$

Αλλά από τη σχέση $\Lambda = \frac{k \cdot 10^3}{C_{\text{eq}}}$ προκύπτει :

$$\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{A}^-} = 8,75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^3 \cdot 10^3 = 87,5$$

$$\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-} = 12,37 \cdot 10^{-5} \cdot 10^3 \cdot 10^3 = 123,7$$

$$\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-} = 42,12 \cdot 10^{-5} \cdot 10^3 \cdot 10^3 = 421,2$$

Επομένως : $\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{A}^-} = 421,2 + 87,5 - 123,7 = 385,0$

Οπότε $k = 10^{-3} \cdot x \cdot (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{A}^-}) = 10^{-3} \cdot x \cdot 385$

$$\Rightarrow x = \frac{k}{385 \cdot 10^{-3}} = \frac{40,87 \cdot 10^{-5}}{385 \cdot 10^{-3}}$$

$$\eta \times = [\text{H}^+] = [\text{A}^-] = 1,062 \cdot 10^{-3}$$

$$\kappa\alpha\iota \text{ [HA]} = (1,814 - 1,062) \cdot 10^{-3} = 0,752 \cdot 10^{-3}$$

$$\Rightarrow K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{(1,062 \cdot 10^{-3})^2}{0,752 \cdot 10^{-3}} = 1,5 \cdot 10^{-3}$$

4. Η ειδική αγωγιμότητα κορεσμένου διαλύματος CaF_2 σε H_2O στους 18°C μετρήθηκε ίση με $38,6 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Η ειδική αγωγιμότητα του νερού ήταν $1,5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Η ισοδύναμη σε άπειρη αραιώση αγωγιμότητα στους 18°C είναι ίση με : $116,7 \Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{g-eg}^{-1}$ για το CaCl_2 · $108,9 \Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{g-eg}^{-1}$ για το NaCl και $90,2 \Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{g-eg}^{-1}$ για το NaF . Η υδρόλυση των F^- θεωρείται αμελητέα.
Να βρεθεί το γινόμενο διαλυτότητας του CaF_2 στους 18°C .

Λύση

Στο κορεσμένο διάλυμα CaF_2 αν θεωρήσουμε $[\text{Ca}^{2+}] = x$ τότε θα ισχύει και $[\text{F}^-] = 2x$

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = x \cdot (2x)^2 = 4x^3$$

Αλλά δίνεται :

$$\Lambda_{\infty, \text{CaCl}_2} = \lambda_{\text{Ca}^{2+}} + \lambda_{\text{Cl}^-} = 116,7$$

$$\Lambda_{\infty, \text{NaCl}} = \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-} = 108,9$$

$$\Lambda_{\infty, \text{NaF}} = \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{F}^-} = 90,2$$

$$\Rightarrow \Lambda_{\infty, \text{CaF}_2} = \lambda_{\text{Ca}^{2+}} + \lambda_{\text{F}^-} = 116,7 + 90,2 - 108,9 = 98$$

Η συνολική ειδική αγωγιμότητα ενός διαλύματος είναι το άθροισμα των συνεισφορών των διαφόρων ιόντων. Επομένως ισχύει :

$$k = \sum_i k_i = \frac{\sum C_{\text{eq},i} \lambda_i}{1000} = \frac{\sum C_i |Z_i| \lambda_i}{1000}$$

Οπότε για το CaF_2 που έχει $k = 38,6 \cdot 10^{-6}$ ισχύει :

$$38,6 \cdot 10^{-6} = 1,5 \cdot 10^{-6} + 10^{-3} (C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot Z_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \lambda_{\text{Ca}^{2+}} + C_{\text{F}^-} |Z_{\text{F}^-}| \lambda_{\text{F}^-}) =$$

$$= 1,5 \cdot 10^{-6} + 10^{-3} (2 \cdot x \cdot \lambda_{\text{Ca}^{2+}} + 1 \cdot 2x \cdot \lambda_{\text{F}^-}) =$$

$$= 1,5 \cdot 10^{-6} + 10^{-3} \cdot 2x \cdot (\lambda_{\text{Ca}^{2+}} + \lambda_{\text{F}^-}) =$$

$$= 1,5 \cdot 10^{-6} + 10^{-3} \cdot 2x \cdot 98$$

$$\Rightarrow 37,1 \cdot 10^{-6} = 196x \cdot 10^{-3} \Rightarrow x = 1,89 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{οπότε } K_s = 4x^3 = 2,7 \cdot 10^{-11}$$

5. Η ειδική αγωγιμότητα διαλύματος $C_1 = 0,1\text{N CH}_3\text{COOH}$ στους 18°C είναι ίση με $0,000471\text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ και ενός διαλύματος $C_2 = 0,001\text{N CH}_3\text{COONa}$ με $0,0000781\text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Ποιά, κατά προσέγγιση, η σταθερά διάστασης K_c του CH_3COOH στους 18°C αν η ευκινήσια του H^+ είναι $\lambda_{\text{H}^+} = 318$ και του Na^+ , $\lambda_{\text{Na}^+} = 44,4$. Ποιά είναι η πραγματική τιμή της αν $\Lambda_{\infty, \text{CH}_3\text{COONa}} = 85,3\text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{g-eq}^{-1}$.

Λύση

$$K_c = \frac{x^x \cdot y^y \cdot C \cdot \alpha^v}{1 - \alpha}$$

για το CH_3COOH $x = 1$ και $y = 1$, οπότε $v = x + y = 2$

$$\text{επομένως} \quad K_c = \frac{1^1 \cdot 1^1 \cdot C^{2-1} \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \quad [1]$$

$$\text{αλλά} \quad \alpha = \Lambda / \Lambda_{\infty} \quad (1.13)$$

$$\Lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}} = \frac{k_1 \cdot 1000}{C_{\text{eq},1}} \quad (1.4)$$

$$\begin{aligned} \Lambda_{\infty, \text{CH}_3\text{COONa}} &= \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda_{\text{H}^+} = \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Na}^+} - \lambda_{\text{Na}^+} = \\ &= \Lambda_{\infty, \text{CH}_3\text{COONa}} + \lambda_{\text{H}^+} - \lambda_{\text{Na}^+} \end{aligned} \quad [2]$$

α) Εύρεση κατά προσέγγιση της K_c

Από τη σχέση $\Lambda = \Lambda_{\infty} - \beta \sqrt{C_{\text{eq}}}$ για αραιά διαλύματα ισχυρών ηλεκτρολυτών προκύπτει η σχέση :

$$\Lambda_{\infty, \text{CH}_3\text{COONa}} = \Lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}$$

$$\Lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}} = \frac{k_2 \cdot 1000}{C_{\text{eq},2}} = \frac{0,0000781 \cdot 1000}{0,001} = 78,1\text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2$$

Η σχέση [2] γίνεται :

$$\Lambda_{\infty, \text{CH}_3\text{COOH}} = 78,1 - 44,4 + 318 = 351,7 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2$$

και η [1.4] δίνει :

$$\Lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}} = (0,000471 \cdot 1000) / 0,1 = 4,71 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2$$

\Rightarrow η [1.3] δίνει :

$$\alpha = \frac{\Lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{\Lambda_{\infty, \text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{4,71}{351,7} = 0,013392$$

Επομένως από την [1]

$$K_c = \frac{0,1 \cdot (0,013392)^2}{1 - 0,013392} = 1,817 \cdot 10^{-5}$$

β) Εύρεση πραγματικής τιμής της K_c

Από τη σχέση [2] :

$$\Lambda_{\infty, \text{CH}_3\text{COOH}} = 85,3 - 44,4 + 318 = 358,9 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2$$

$\Rightarrow \alpha = 4,71 / 358,9 = 0,013123$

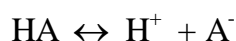
$$\text{και } K_c = \frac{0,1 \cdot (0,013123)^2}{1 - 0,013123} = 1,745 \cdot 10^{-5}$$

6. Για τα διαλύματα μονο-μονοδύναμων ασθενών ηλεκτρολυτών να αποδειχθεί η ισχύς του νόμου αραιώσης του Ostwald :

$$K_{\alpha} = \frac{c\Lambda^2}{\Lambda_{\infty}(\Lambda_{\infty} - \Lambda)}$$

Λύση

Εστω ο μονομονοδύναμος ασθενής ηλεκτρολύτης HA αρχικής ισοδύναμης συγκέντρωσης C και βαθμού διάστασης α :



Επομένως η σταθερά ισορροπίας ιοντισμού, K_{α} , θα είναι :

$$K_{\alpha} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

αλλά $[H^+] = [A^-] = c\alpha$

και $[HA] = c - c\alpha = (1-\alpha) \cdot c$

$$\Rightarrow K_{\alpha} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c \cdot (1-\alpha)} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1-\alpha}$$

Ομως ο νόμος του Arrhenius για τους ασθενείς ηλεκτρολύτες δίνει :

$$\alpha \approx \Lambda / \Lambda_{\infty}$$

$$\Rightarrow K_{\alpha} = \frac{c\left(\frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}\right)^2}{1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}} = \frac{c \frac{\Lambda^2}{\Lambda_{\infty}^2}}{\frac{\Lambda_{\infty} - \Lambda}{\Lambda_{\infty}}} = \frac{c\Lambda^2}{\Lambda_{\infty}(\Lambda_{\infty} - \Lambda)}$$

7. Να υπολογιστούν τα λ_+ και λ_- διαλύματος 0,01 N HCl ισοδύναμης σε άπειρη αραιότητα αγωγιμότητας ίσης προς $412 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{m}^2 \text{g-eq}^{-1}$ αν ο αριθμός μεταφοράς των κατιόντων δίνεται ίσος προς 0,825.

Λύση

Η εξίσωση που συνδέει τους αριθμούς μεταφοράς με τις ευκινησίες των ιόντων είναι η :

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\Lambda_\infty} \quad \text{και} \quad t_- = \frac{\lambda_-}{\Lambda_\infty} \quad (2.8)$$

Επομένως $\lambda_+ = t_+ \cdot \Lambda_\infty = 0,825 \cdot 412 \cdot 10^{-4} = 0,03399 \Omega^{-1} \text{m}^2 \text{g-eq}^{-1}$

Αλλά $\Lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_- \quad (1.16)$

$$\Rightarrow \lambda_- = \Lambda_\infty - \lambda_+ = 0,00721 \Omega^{-1} \text{m}^2 \text{g-eq}^{-1}$$

8. Να βρεθεί η ειδική αγωγιμότητα και οι αριθμοί μεταφοράς στους 25°C των ιόντων διαλύματος που περιέχει 1mM KCl και 1mM HCl. Οι ισοδύναμες ιοντικές αγωγιμότητες είναι ίσες με :

$$H^+ = 349.7, K^+ = 73.5 \text{ και } Cl^- = 76.3 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^2.$$

Λύση

$$\Lambda = \frac{k \cdot 1000}{C_{eq}} \Rightarrow k = \frac{\Lambda \cdot C_{eq}}{1000} \text{ αλλά } \Lambda = \sum \lambda_i \Rightarrow$$

$$k = \frac{\sum C_{eq,i} \lambda_i}{1000} = \frac{\sum C_i |Z_i| \lambda_i}{1000} = \sum k_i$$

$$\Rightarrow k = \sum k_i = 10^{-3} (C_{H^+} \cdot Z_{H^+} \cdot \lambda_{H^+} + C_{K^+} \cdot Z_{K^+} \cdot \lambda_{K^+} + 2 \cdot C_{Cl^-} \cdot Z_{Cl^-} \cdot \lambda_{Cl^-})$$

$$= 10^{-3} (0,001 \cdot 1 \cdot 349,7 + 0,001 \cdot 1 \cdot 73,5 + 0,002 \cdot 1 \cdot 76,3) =$$

$$= 10^{-3} (0,3497 + 0,0735 + 0,1526) =$$

$$= 0,5758 \cdot 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^2$$

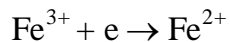
$$t_i = \lambda_i / \sum \lambda_i$$

$$\Rightarrow t_{H^+} = \frac{\lambda_{H^+}}{\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-} + \lambda_{K^+} + \lambda_{Cl^-}} = \frac{349,7}{349,7 + 76,3 + 73,5 + 76,3} = \frac{349,7}{575,8} = 0,607$$

$$t_{K^+} = \frac{\lambda_{K^+}}{\sum \lambda_i} = \frac{73,5}{575,8} = 0,128$$

$$(t_{Cl^-})_{ολικό} = 2t_{Cl^-} = \frac{2\lambda_{Cl^-}}{\sum \lambda_i} = \frac{152,6}{575,8} = 0,265$$

9. Διάλυμα FeCl_3 2m (mol/kg) ηλεκτρολύεται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων αδρανούς Pt σε διάταξη Hittorf στους 25°C . Η μόνη δράση στη κάθοδο είναι:



Μετά το τέλος της ηλεκτρόλυσης στον καθοδικό χώρο η σύσταση είναι: 50 g H_2O , 1,575m FeCl_3 και 0,5m FeCl_2 . Ζητούνται:

- Πόσα F πέρασαν από τη διάταξη
- Ποιός ο αριθμός μεταφοράς των Cl^-
- Αν η ευκινησία των Cl^- στους 25°C είναι ίση με $76,35 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2 \text{ g-eg}^{-1}$ ποιά η ευκινησία του Fe^{3+} στους 25°C .

Λύση

- α) Το ρεύμα που πέρασε από τη διάταξη υπολογίζεται από το mol Fe^{2+} που σχηματίστηκαν :

$$\text{FeCl}_2 : 0,5 \text{ mol/kg} \quad \& \quad \text{H}_2\text{O} : 0,05 \text{ kg} \Rightarrow$$

$$\text{σχηματίστηκαν } 0,5 \cdot 0,05 = 0,025 \text{ mol Fe}^{2+}$$

$$\text{αλλά } C_{\text{eq}} = C \cdot z$$

$$\text{για τη μετατροπή από Fe}^{3+} \text{ σε Fe}^{2+} \text{ το } z = 1 \Rightarrow$$

0,025 g-eg Fe^{2+} σχηματίστηκαν, πράγμα που σημαίνει ότι πέρασαν 0,025F από τη διάταξη.

- β) Πριν από την ηλεκτρόλυση η συγκέντρωση των Cl^- ήταν

$$2 \cdot 3 = 6 \text{ mol Cl}^-/\text{kg}$$

Μετά την ηλεκτρόλυση έγινε :

$$3 \cdot 1,575 + 2 \cdot 0,5 = 5,725 \text{ mol Cl}^-/\text{kg}$$

(από το FeCl_3) (από το FeCl_2)

Επομένως τα Cl^- που μεταφέρθηκαν είναι ίσα με :

$$6 - 5,725 = 0,275 \text{ mol Cl}^-/\text{kg}$$

$$\text{ή } 0,275 \cdot 0,05 = 0,01375 \text{ mol Cl}^-$$

και επειδή $z = 1$ η μεταφορά όπως και στο (α) προκλήθηκε από 0,01375 F.

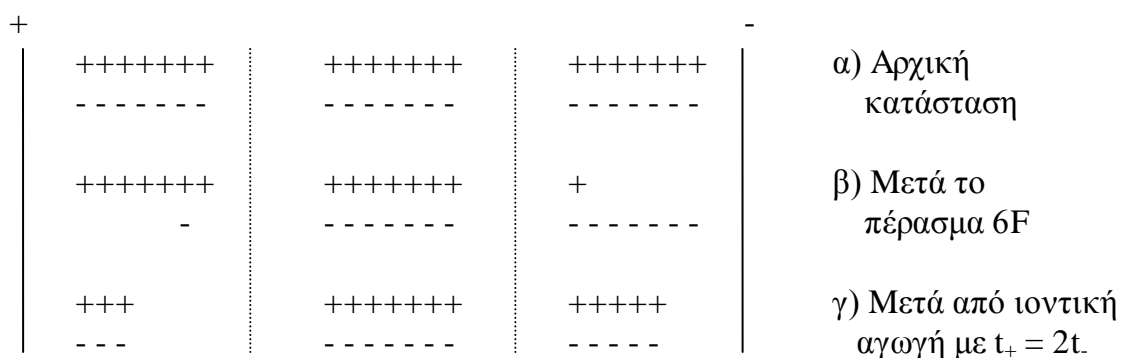
$$\text{Οπότε } t_{\text{Cl}^-} = \frac{I^-}{I_{\text{ολ}}} = \frac{Q^-}{Q_{\text{ολ}}} = \frac{0,01375}{0,025} = 0,55$$

$$\gamma) \frac{\lambda_{\infty}^+}{\lambda_{\infty}^-} = \frac{t_+}{t_-} \Rightarrow \quad (2.7)$$

$$\lambda_{\infty}^+ = \frac{\lambda_{\infty}^- \cdot t_+}{t_-} = \frac{76,35 \cdot 0,45}{0,55} = 62,5$$

10. Θεωρείστε κελλί Hittorf με αδρανή ηλεκτρόδια, σε κάθε ένα από τους τρεις χώρους του οποίου περιέχονται 7 ισοδύναμα ηλεκτρολύτη (συμβολίζονται με + και -). Σχεδιάστε την κατανομή των ιόντων σε κάθε χώρο του κελλιού στην αρχική κατάσταση, μετά το πέρασμα 6F θεωρώντας αμελητέα ιοντική αγωγή και μετά το πέρασμα 6F με αγωγή σύμφωνα με την σχέση $t_+ = 2t_-$. Επαληθεύστε μαθηματικά την τελευταία εικόνα.

Λύση



Το πέρασμα 6F οδηγεί στην αποφόρτιση 6 ανιόντων στην άνοδο και 6 κατιόντων στην κάθοδο. Έτσι διαμορφώνεται η εικόνα β, όπου στην άνοδο παραμένουν 7 κατιόντα και 1 ανιόν και στην κάθοδο 1 κατιόν και 7 ανιόντα. Το πέρασμα όμως των 6F οδηγεί σε ιοντική αγωγή 4 κατιόντων από το θετικό πόλο προς τον αρνητικό και 2 ανιόντων από τον αρνητικό πόλο προς το θετικό, καθώς το πέρασμα των 6F συνεπάγεται την αγωγή 6 ιόντων συνολικά και $t_+ = 2t_-$.

Έτσι, διαμορφώνεται η εικόνα γ με τρία ζεύγη ιόντων στην άνοδο και 5 ζεύγη ιόντων στην κάθοδο. Σε όλες τις περιπτώσεις η κατανομή των ιόντων στον ενδιάμεσο χώρο παραμένει αμετάβλητη.

Για να επαληθευθεί η ισχύς της εικόνας γ θα ελεγχθεί αν η σχέση $t_+ : t_-$, όπως προκύπτει από την εικόνα αυτή είναι ταυτόσημη με αυτή των δεδομένων, δηλ. $t_+ = 2t_-$.

Οι αριθμοί μεταφοράς συνδέονται με τις αραιώσεις ανόδου και καθόδου μέσω των σχέσεων:

$$t_+ = \frac{P_A}{P_A + P_C} \tag{2.9}$$

$$t_- = \frac{P_C}{P_A + P_C} \tag{210}$$

$$t_+ = (7 - 3) / (4 + 2) = 4 / 6 = 2 / 3$$

$$t_- = (7 - 5) / (4 + 2) = 2 / 6 = 1 / 3$$

$$\Rightarrow \frac{t_+}{t_-} = \frac{2/3}{1/3} = 2$$

$$\hat{\eta} \quad t_+ = 2t_-$$

11. Εγινε ηλεκτρόλυση υδροχλωρικού οξέος μέσα σε δοχείο μέτρησης των αριθμών μεταφοράς μεταξύ ηλεκτροδίων λευκοχρύσου. Ο καθοδικός χώρος περιείχε 0,177 g Cl^- πριν από την ηλεκτρόλυση και 0,163g μετά. Εξάλλου στην κάθοδο κουλομέτρου αργύρου που τοποθετήθηκε σε σειρά με το κελλί ηλεκτρόλυσης αποτέθηκαν 0,2508g Ag. Ποιοί είναι οι αριθμοί μεταφοράς H^+ και Cl^- ; (AB Ag=107,9).

Λύση

$$t = \frac{I_-}{I_{\text{ολ}}} \quad (2.1)$$

Δράση κουλομέτρου Ag : (-) $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$

Δράση ανόδου ηλεκτρολυτικού κελλιού : (+) $\text{Cl}^- - e \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}_2$

Τα ρεύματα υπολογίζονται από το νόμο του Faraday

$$I = \frac{\Delta m_{\text{Cl}^-} \cdot z \cdot F}{t \cdot M_{\text{Cl}^-}} \quad (\text{από το κελλί ηλεκτρόλυσης})$$

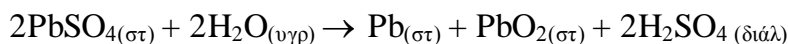
$$I_{\text{ολ}} = \frac{\Delta m_{\text{Ag}} \cdot z \cdot F}{t \cdot M_{\text{Ag}}} \quad (\text{από το κουλόμετρο})$$

$$\Delta m_{\text{Cl}^-} = 0,177 - 0,163 = 0,014 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{Επομένως } t &= \frac{I_-}{I_{\text{ολ}}} = \frac{\Delta m_{\text{Cl}^-} \cdot z \cdot F \cdot M_{\text{Ag}} \cdot t}{M_{\text{Cl}^-} \cdot t \cdot \Delta m_{\text{Ag}} \cdot z \cdot F} = \frac{\Delta m_{\text{Cl}^-} \cdot M_{\text{Ag}}}{M_{\text{Cl}^-} \cdot \Delta m_{\text{Ag}}} = \\ &= \frac{0,014 \cdot 107,9}{0,2508 \cdot 35,5} = 0,1696 = t_{\text{Cl}^-} \end{aligned}$$

$$t_{\text{H}^+} = 1 - t_{\text{Cl}^-} = 1 - 0,1696 = 0,8304$$

12. Κατά τη φόρτιση συσσωρευτή μολύβδου, πραγματοποιείται η παρακάτω δράση:



Εάν ΔG°_{298} σχηματισμού = $-194,36 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ για το $\text{PbSO}_{4(\sigma\tau)}$, $-56,687 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ για το $\text{H}_2\text{O}_{(\nu\gamma\rho)}$, 0 για το $\text{Pb}_{(\sigma\tau)}$, $-51,95 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ για το $\text{PbO}_{2(\sigma\tau)}$ και $-217,32 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ για το $\text{H}_2\text{SO}_{4(\delta\acute{\alpha}\lambda, m=1)}$, να υπολογιστεί το ΔG°_{298} της δράσης καθώς και το E° . Η δράση είναι αυθόρμητη σε κανονικές συνθήκες ή απαιτεί εξωτερική ενέργεια για να προχωρήσει;

Λύση

$$\Delta G^\circ_{\text{αντίδρασης}} = \sum_i n_i \cdot \Delta G^\circ_{(\sigma\chi\eta\mu., i)} - \sum_j n_j \cdot \Delta G^\circ_{(\sigma\chi\eta\mu., j)}$$

προϊόντων
αντιδρώντων

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta G^\circ_{\text{αντίδρασης}} &= [1 \cdot 0 + 1 \cdot (-51,95) + 2 \cdot (-217,32)] - [2 \cdot (-194,36) + 2 \cdot (-56,687)] = \\ &= 15,5 \text{ kcal} = 15,5 \cdot 4,182 \cdot 10^3 \text{ joule} = 64,821 \cdot 10^3 \text{ joule} \end{aligned}$$

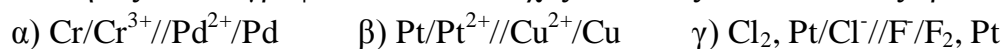
$$E^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{zF} \quad (4.33)$$

για κάθε mol PbSO_4 $z = 2 \Rightarrow$

$$E^\circ = \frac{64,821 \cdot 10^3}{2 \cdot 96500} = -0,336 \text{ V}$$

Η αντίδραση δεν είναι αυθόρμητη γιατί $\Delta G^\circ_{\text{αντιδρ.}} > 0$

13. Να βρεθεί ποιά από τα παρακάτω Γ.Σ. είναι πραγματοποιήσιμα σε πρότυπες συνθήκες και να γραφούν οι αντίστοιχες ανοδικές και καθοδικές δράσεις:



Δίνονται:

$$E^\circ_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = -0,744\text{V}, \quad E^\circ_{\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}} = 0,987\text{V},$$

$$E^\circ_{\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}} = 1,2\text{V}, \quad E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337\text{V},$$

$$E^\circ_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2, \text{Pt}} = 1,3595\text{V}, \quad E^\circ_{\text{F}^-/\text{F}_2, \text{Pt}} = 2,87\text{V}.$$

Λύση

Για να είναι πραγματοποιήσιμο ένα Γ.Σ πρέπει $\Delta G_{\text{ολ}}$ ή $\Delta \mu_{\text{ολ}} < 0$

και αντίστοιχα σε πρότυπες συνθήκες $\Delta G^\circ_{\text{ολ}} < 0$

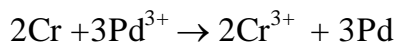
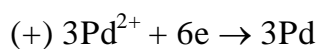
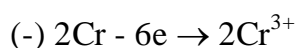
$$\text{Αλλά } \Delta G^\circ_{\text{κελ}} = -z \cdot F \cdot E^\circ_{\text{κελ}} \Rightarrow$$

για να ισχύει $\Delta G^\circ_{\text{κελ}} < 0$ πρέπει $E^\circ_{\text{κελ}} > 0$

$$E^\circ_{\text{κελ}} = E^\circ_{\text{δεξ.ηλεκτ}} - E^\circ_{\text{αρ.ηλεκτρ.}}$$

$$\alpha) E^\circ_{\text{κελ}} = E^\circ_{\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}} - E^\circ_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = 0,987 - (-0,744) = 1,731 > 0$$

\Rightarrow το Γ.Σ είναι πραγματοποιήσιμο με αντίστοιχες δράσεις :

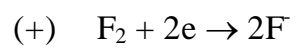
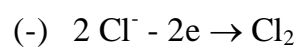


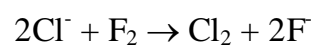
$$\beta) E^\circ_{\text{κελ}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}} = 0,337 - 1,2 < 0$$

\Rightarrow το Γ.Σ δεν είναι πραγματοποιήσιμο.

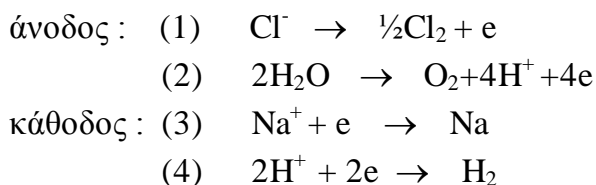
$$\gamma) E^\circ_{\text{κελ}} = E^\circ_{\text{F}^-/\text{F}_2, \text{Pt}} - E^\circ_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2, \text{Pt}} = 2,87 - 1,3595 = 1,5105 > 0$$

⇒ το Γ.Σ είναι πραγματοποιήσιμο με αντίστοιχες δράσεις :





14. Κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl με αδρανή ηλεκτρόδια είναι πιθανόν να συμβούν οι παρακάτω δράσεις :



Ποιός από τους συνδυασμούς (1)-(3), (1)-(4), (2)-(3), (2)-(4) θα συμβεί σε κανονικές συνθήκες και γιατί. Να γραφεί η συνολική δράση.

Δίνονται τα πρότυπα δυναμικά κατά IUPAC.

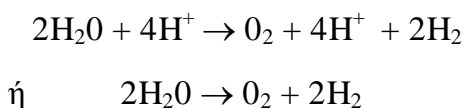
$$E^\circ_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2, \text{Pt}} = 1.3595 \text{ V}, E^\circ_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2, \text{H}^+} = 1.228 \text{ V}, E^\circ_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2.714 \text{ V}$$

Λύση

Από τις δράσεις (1) και (2), η (1) έχει πιά θετικό δυναμικό από την (2). Επομένως, η (2) με το λιγότερο θετικό δυναμικό είναι ευκολότερη οξείδωση.

Από τις δράσεις (3) και (4), η (4) είναι ευκολότερη αναγωγή γιατί έχει πιά θετικό δυναμικό από την (3).

Επομένως ο ευνοούμενος συνδυασμός είναι ο (2) - (4). Δηλ. :



(Στο αποτέλεσμα αυτό καταλήγουμε εναλλακτικά εφαρμόζοντας το κριτήριο του περισσότερο θετικού E° του κελλιού).

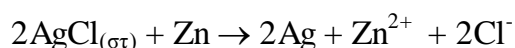
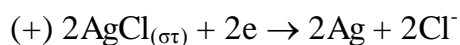
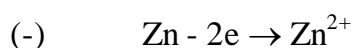
15. Η ηλεκτρεγερτική δύναμη του κελλιού :



είναι 1,015V στους 25°C και ο θερμοκός συντελεστής αυτής $-0,000492\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$.
 Ποιά η μεταβολή (α) της ελεύθερης ενθαλπίας ΔG , (β) της ενθαλπίας ΔH και (γ) της εντροπίας ΔS κατά την αποφόρτιση του κελλιού στους 25 °C.

Λύση

Οι δράσεις του κελλιού είναι :



(α) Η ελεύθερη ενθαλπία ΔG δίνεται από τη σχέση :

$$\Delta G_{298} = -z \cdot F \cdot E \quad (4.12)$$

$$= -2 \cdot 96500 \cdot 1,015 = -196 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(\beta) \quad E = T \left(\frac{dE}{dT} \right)_p - \frac{\Delta H}{zF} \quad (4.40)$$

$$\Rightarrow \Delta H = -zFE + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p =$$

$$= -196 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + \frac{2 \cdot 96500 \cdot 298 \cdot (-0,000492)}{1000}$$

$$= -224 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

για τη μετατροπή των Joule σε kJ

$$(\gamma) \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{224 \cdot 10^3 + 196 \cdot 10^3}{298} = -95 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

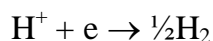
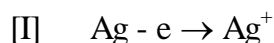
16. Σε κυανιούχα διαλύματα ο άργυρος σχηματίζει σύμπλοκα ιόντα $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Θα υποστεί ο άργυρος διάβρωση αν βυθιστεί σε ένα απαεριωμένο διάλυμα με :

$$\text{pH}=6, \alpha_{\text{CN}^-}=10^{-1} \text{ και } \alpha_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}=10^{-4} ;$$

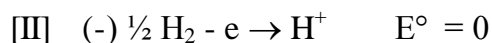
Η σταθερά σχηματισμού του σύμπλοκου ιόντος είναι ίση με $6 \cdot 10^{18}$ και το $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ ίσο με 0,800V κατά IUPAC.

Λύση

Αν ο άργυρος διαβρώνεται, δηλ. οξειδώνεται, οι δράσεις που θα γίνουν είναι οι εξής :



Από τα πρότυπα δυναμικά που δίνονται, στο κατά IUPAC γαλβανικό στοιχείο που σχηματίζεται γίνονται οι δράσεις :

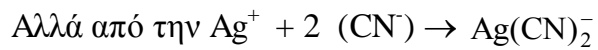


που είναι οι αντίστροφες της διάβρωσης του Ag.

Επομένως αν το δυναμικό του Γ.Σ είναι θετικό σημαίνει ότι οι δράσεις που θα συμβούν είναι οι [II], δηλ. ο Ag δεν θα διαβρωθεί.

Ενώ αν το δυναμικό του κατά IUPAC είναι αρνητικό σημαίνει ότι το $\Delta G (= -zFE)$ του συστήματος θα είναι θετικό, δηλ. αυθόρμητες θα είναι οι αντίστροφες δράσεις δηλ. οι δράσεις [I], οπότε ο άργυρος θα διαβρώνεται .

$$E_{\text{κελλιοϋ}} = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_{\text{Ag}^+}}{\alpha_{\text{H}^+}} = E^\circ_{\text{δεξ.ηλ.}} - E^\circ_{\text{αρ.ηλ.}} + \frac{0,059}{1} \log \frac{\alpha_{\text{Ag}^+}}{\alpha_{\text{H}^+}}$$



$$K_{\text{sp}} = \frac{\alpha_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}}{\alpha_{\text{Ag}^+} \cdot \alpha_{\text{CN}^-}^2} \Rightarrow \alpha_{\text{Ag}^+} = \frac{\alpha_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}}{K_{\text{sp}} \cdot \alpha_{\text{CN}^-}^2}$$

$$\Rightarrow E_{\text{κελ}} = 0,8 - 0 + 0,059 \log \frac{\alpha_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}}{K_{\text{sp}} \cdot \alpha_{\text{CN}^-}^2 \cdot \alpha_{\text{H}^+}} =$$

$$= 0,8 + 0,059 \log \frac{10^{-4}}{(10^{-1})^2 \cdot 6 \cdot 10^{18} \cdot 10^{-6}} =$$

$$= 0,8 + 0,059 (-14,779) = -0,872 + 0,8 =$$

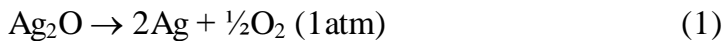
$$= -0,072\text{V}$$

\Rightarrow Ο άργυρος μπορεί να διαβρωθεί

17. Για το κελλί Pt, H₂ (1atm)/αρ. NaOH/Ag₂O,Ag το E είναι 1,172V στους 25°C. Επιπλέον, για τη δράση: H₂ + ½O₂ → H₂O έχει υπολογιστεί το ΔG° στους 25°C και έχει βρεθεί ίσο με -56,72 kcal. Σε ποιά μερική πίεση το οξυγόνο θα βρίσκεται σε ισορροπία με το οξείδιο του αργύρου και με τον άργυρο;

Λύση

Η αντίδραση που μας ενδιαφέρει είναι η :



για την οποία ισχύει :

$$\Delta G_1 = 2\mu_{\text{Ag}} + \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}^\circ - \mu_{\text{Ag}_2\text{O}} = \Delta G^\circ_1$$

γιατί όλες οι ουσίες είναι σε πρότυπη κατάσταση.

Συγχρόνως όμως για τη δράση αυτή ισχύει :

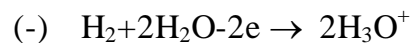
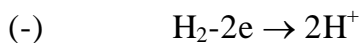
$$\Delta G'_1 = \Delta G^\circ_1 + \frac{1}{2} RT \ln P \quad (2)$$

Όταν η δράση (1) βρίσκεται σε ισορροπία, ΔG'₁ = 0 επομένως η (2) γίνεται :

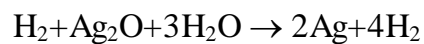
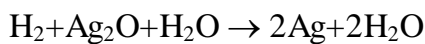
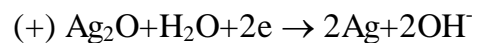
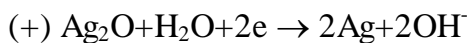
$$0 = \Delta G^\circ_1 + \frac{1}{2} RT \ln P \Rightarrow \log P = \frac{-2 \Delta G^\circ_1}{RT \ln 10} \quad (2a)$$

Οπότε η εύρεση του P ανάγεται στην εύρεση του ΔG°₁

Οι δράσεις του κελλιού των δεδομένων είναι οι παρακάτω :

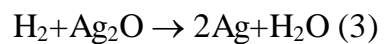
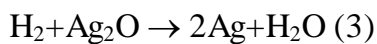


ή



ή

ή



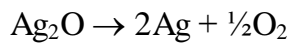
Όμως για τη δράση : $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ δίνεται $\Delta G^\circ = -56,72\text{kcal}$

Επομένως για τη δράση :



Το ΔG°_4 θα ισούται με $56,72\text{kcal}$

Πρόσθεση των δράσεων (3) και (4) δίνει τη δράση (1) δηλ. :



Οπότε θα ισχύει : $\Delta G_1 = \Delta G_3 + \Delta G_4$

Από το κελλί προκύπτει η ΔG_3 :

$$\Delta G_3 = -zFE = \frac{-2 \cdot 96500 \cdot 1,172}{4,182 \cdot 10^3} = -54,087\text{kcal}$$

$$\Delta G_4 = 56,72\text{kcal}$$

Επομένως :

$$\Delta G_1 = -54,087 + 56,72 = 2,663 \text{ kcal}$$

αλλά όπως αναφέρθηκε $\Delta G_1 = \Delta G^\circ_1$

οπότε από την 2α προκύπτει :

$$\log P = \frac{-2\Delta G^\circ_1}{RT \ln 10} = \frac{-2 \cdot 2,663}{\frac{8,315}{4,182 \cdot 10^3} \cdot 298,2,3} = -3,908$$

Επομένως :

$$P = 10^{-3,908} \text{ atm.}$$

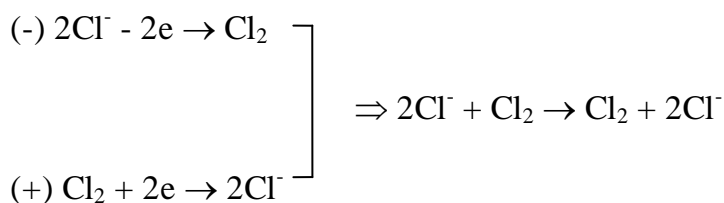
Εφόσον η πίεση του οξυγόνου στον αέρα είναι μεγαλύτερη από την πίεση ισορροπίας της δράσης (1), ο άργυρος θα οξειδώνεται στον αέρα.

18. Μετά από αιτιολογημένη επιλογή του αρνητικού και θετικού πόλου μεταξύ των παρακάτω ημιστοιχείων να γραφεί το γαλβανικό στοιχείο που διαμορφώνεται και να υπολογιστεί το δυναμικό του.



Λύση

Οι δράσεις στους πόλους του Γ.Σ είναι οι :



Όπου η ωσμική πίεση Π ($\Pi = CRT$) ελαττώνεται ευνοείται η διάλυση. Δηλαδή, όπου η συγκέντρωση είναι μικρότερη ευνοείται ο σχηματισμός Cl^- , οπότε το ημιστοιχείο αυτό θα αποτελεί το θετικό πόλο $\Rightarrow (+) C = 0,1$.

Όμως η διάλυση ευνοείται επίσης όπου εμφανίζεται μεγαλύτερη πίεση :

$\Rightarrow (+) P = 2\text{atm}$.

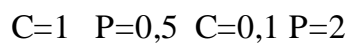
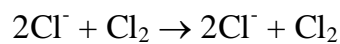
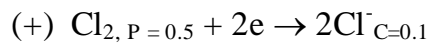
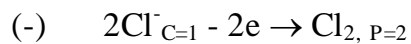
Ή αντίστοιχα αν η επιλογή των πόλων γίνει βάσει της ευκολίας έκλυσης Cl_2 , αυτή ευνοείται στην υψηλότερη ωσμική πίεση ή ταυτόσημα συγκέντρωση και στην χαμηλότερη πίεση $\Rightarrow (-) C = 1$ ή $(-) P = 0,5\text{atm}$.

Ο συνδυασμός συγκεντρώσεων και πιέσεων που προκύπτει με τη συλλογιστική αυτή είναι αντίθετος με τα δεδομένα. Επομένως θα γίνει τυχαία επιλογή πόλων και θα θεωρηθεί ως σωστή μόνο εφόσον το δυναμικό του Γ.Σ που προκύπτει είναι θετικό.

Έστω $(-) C = 1 \quad P = 2\text{atm}$

$(+) C = 0,1 \quad P = 0,5\text{atm}$

Η συνολική δράση προκύπτει σύμφωνα με τις επιμέρους δράσεις



Επομένως το δυναμικό του από το νόμο του Nernst είναι :

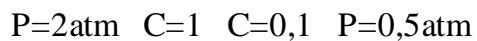
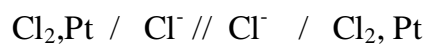
$$E = E^\circ + \frac{0,059}{2} \log \frac{0,5 \cdot 1^2}{2 \cdot (0,1)^2} =$$

$$= E^\circ_{\text{δεξ.ηλ.}} - E^\circ_{\text{απ.ηλ.}} + 0,0295 \log 25 = 0,041 \text{ V}$$

$$\text{γιατί } E^\circ_{\text{δεξ.ηλ.}} - E^\circ_{\text{απ.ηλ.}} = 0$$

$$\Rightarrow E > 0$$

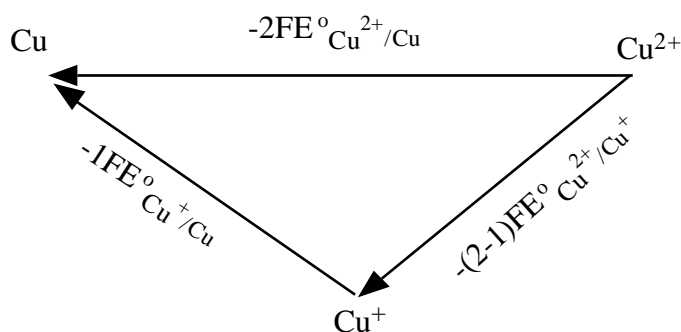
\Rightarrow το Γ.Σ είναι το :



19. Αν το πρότυπο δυναμικό του ημιστοιχείου Cu^+/Cu είναι $0,521\text{V}$ και του ημιστοιχείου Cu^{2+}/Cu $0,337\text{V}$ να βρεθεί το πρότυπο δυναμικό του ημιστοιχείου $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$.

Λύση

Για τις παραπάνω δράσεις ισχύει ο ενεργειακός κύκλος :



Από τον κανόνα του Luther :

$$hE_{M^{h+}/M}^{\circ} = 1E_{M^{1+}/M}^{\circ} + (h-1)E_{M^{1+},M^{h+}/M}^{\circ} \quad (5.3)$$

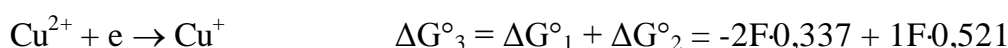
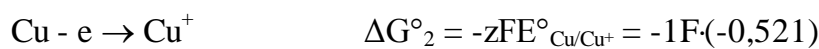
προκύπτει ότι και από τον ενεργειακό κύκλο δηλ. :

$$2E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 1E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^{\circ} + (2-1)E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} \Rightarrow$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} = 2E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^{\circ}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} = 2 \cdot (0,337) - 0,521 = 0,153\text{V}$$

ή εναλλακτικά



αλλά $\Delta G^{\circ}_3 = -zFE^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = -1F \cdot E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}$

$$\Rightarrow E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = \frac{-2F \cdot 0,337 + 1F \cdot (+0,521)}{-1F} = 0,153\text{V}$$

20. Το πρότυπο δυναμικό αναγωγής του ημιστοιχείου Ag^+/Ag στους 25°C είναι $+0,7996\text{V}$. Αν η πειραματική τιμή για το γινόμενο διαλυτότητας του AgCl είναι $K_{\text{sp}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$ να βρεθεί το πρότυπο δυναμικό αναγωγής του ημιστοιχείου Ag, AgCl .

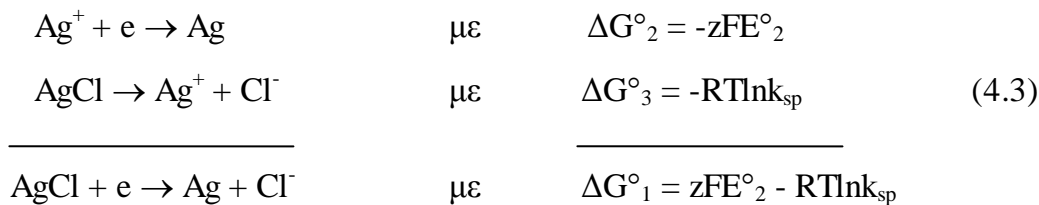
Λύση

Η δράση αναγωγής του ημιστοιχείου Ag, AgCl είναι η :



$$\text{με } E^\circ_1 = \frac{-\Delta G^\circ_1}{z \cdot F}$$

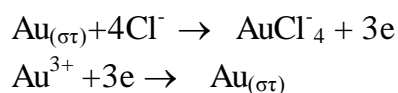
Το ΔG°_1 μπορεί να προκύψει από την πρόσθεση των παρακάτω δράσεων :



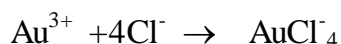
$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta G^\circ_1 &= -1 \cdot 96500 \cdot 0,7996 - 8,314 \cdot 298 \ln (1,56 \cdot 10^{-10}) \\ &= -77,16 \text{ kJoule} + 55,96 \text{ kJoule} = \\ &= -21,26 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow E^\circ_1 = \frac{21,26 \cdot 10^3}{1 \cdot 96500} = 0,220\text{V}$$

21. Διαμορφώνεται κελλί που χρησιμοποιεί τις παρακάτω δράσεις ημιστοιχείων:

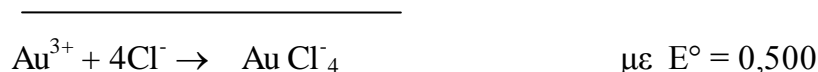
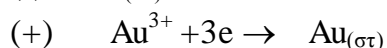
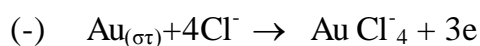


Το πρότυπο δυναμικό του κελλιού βρέθηκε ίσο με +0,500 V. Να βρεθεί η σταθερά ισορροπίας της δράσης:



Λύση

Η συνολική δράση του κελλιού δίνεται από το άθροισμα των δράσεων των ημιστοιχείων, δηλ. :



$$\alpha\lambda\lambda\acute{\alpha} \Delta G^\circ = -zFE^\circ = -RT \ln K_a \Rightarrow$$

$$\frac{RT}{F \ln K_a} = zE^\circ$$

$$0,059 \log K_a = 3 \cdot 0,5$$

$$\log K_a = \frac{3 \cdot 0,5}{0,059} = 25,42$$

$$K_a = 2,6 \cdot 10^{25}$$

Επομένως η ισορροπία βρίσκεται μετατοπισμένη πολύ προς τα δεξιά και ο AuCl_4^- είναι ένα πολύ σταθερό σύμπλοκο.

22. Δίνονται τα γαλβανικά στοιχεία:

α. $\text{Na}_{(\sigma\tau)}/\text{Na}^+$ (σε $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$) / Na (0,206% σε Hg) που έχει δυναμικό $E=0,8453\text{V}$.

β. Na (0,206% Hg) / NaCl ($C=0,1005\text{M}$) / $\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ που έχει δυναμικό $E=2,2676\text{V}$.

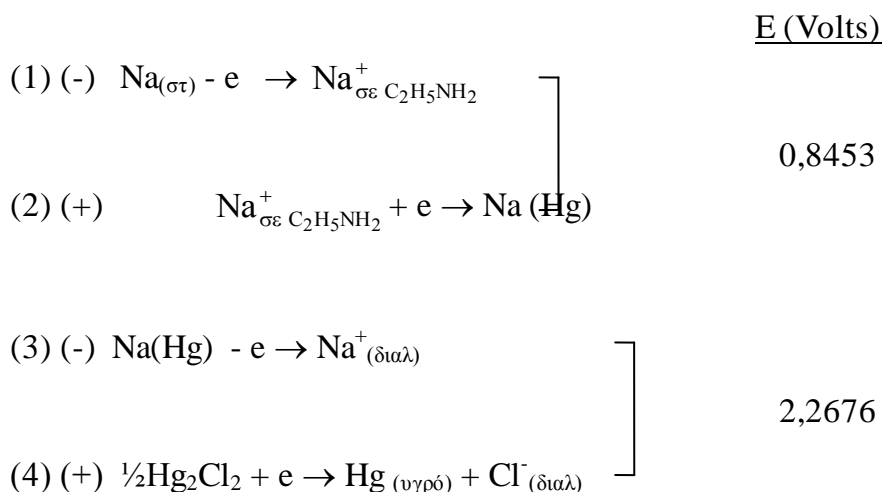
Να υπολογιστεί το πρότυπο δυναμικό του ημιστοιχείου Na/Na^+ .

Δίνονται: $\log f_{\pm} = -0,1019$ σε διάλυμα $0,1005\text{M}$ NaCl .

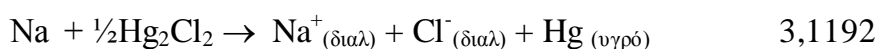
Για τη δράση $\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Hg}_{(\nu\gamma\rho)} + \text{Cl}^-_{(\delta\text{ια}\lambda)}$ είναι $E^\circ=0,2676\text{V}$.

Λύση

Οι δράσεις των δύο γαλβανικών στοιχείων είναι αναλυτικά :



(1) + (2) + (3) + (4) \Rightarrow



* Η πρόσθεση των δυναμικών είναι δυνατή γιατί σε όλες τις δράσεις το z είναι το ίδιο (z=1) αλλιώς είναι δυνατή η πρόσθεση μόνο των ΔG και όχι των E.

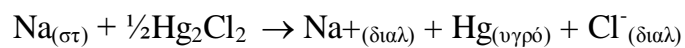
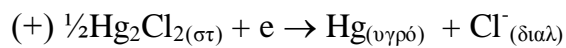
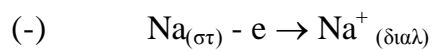
Το δυναμικό δίνεται από το νόμο του Nernst, δηλ. :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{1F} \ln(\alpha_{\text{Na}^+} \cdot \alpha_{\text{Cl}^-}) = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\pm\text{NaCl}}^2 = E^\circ - \frac{2RT}{F} \ln \alpha_{\pm\text{NaCl}} =$$

$$= E^\circ - 2 \cdot 0,059 \log C_{\pm} f_{\pm} = E^\circ - 2 \cdot 0,059 [-0,1019 + \log (0,1005)]$$

$$\Rightarrow E = 3,1192 = E^\circ + 0,1306 \quad (5)$$

αλλά η συνολική δράση μπορεί να προκύψει από την πρόσθεση των παρακάτω δράσεων ημιστοιχείων.



για την οποία ισχύει $E^\circ = E^\circ_{\text{δεξ.ηλεκτρ.}} - E^\circ_{\text{αρ.ηλεκτρ.}} \Rightarrow$

$$E^\circ = 0,2676 - E^\circ_{\text{Na}^+/\text{Na}}$$

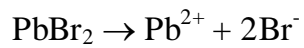
Οπότε η (5) γίνεται :

$$3,1192 = 0,2676 - E^\circ_{\text{Na}^+/\text{Na}} + 0,1306$$

$$\Rightarrow E^\circ_{\text{Na}^+/\text{Na}} = 0,3982 - 3,1192 = -2,721\text{V}$$

$$\text{Οπότε } E^\circ_{\text{Na}/\text{Na}^+} = 2,721\text{V}$$

γ) Η δράση ιοντισμού του στερεού PbBr_2 είναι η :



σε αυτήν καταλήγουμε με πρόσθεση των εξής δράσεων :

	E°
$\text{Pb} - 2e \rightarrow \text{Pb}^{2+}$	+0,126V
$\text{PbBr}_2 + \text{Cu} \rightarrow \text{Pb} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{Br}^-$	-0,619V
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$	+0,337V
<hr/>	
$\text{PbBr}_2 \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{Br}^-$	-0,156V

$$\Rightarrow E^\circ = \frac{RT}{zF} \ln K_{\text{sp}}$$

$$-0,156 = (0,059/2) \log K_{\text{sp}}$$

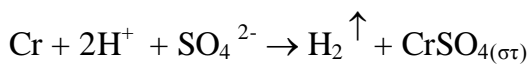
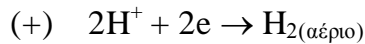
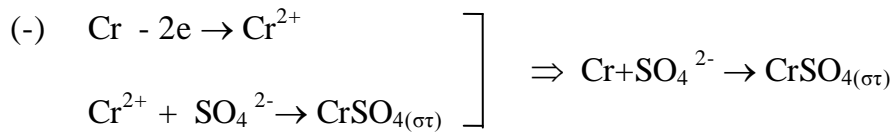
$$\Rightarrow K_{\text{sp}} = 5,15 \cdot 10^{-6}$$

24. Για το γαλβανικό στοιχείο: $\text{Cr, CrSO}_4(\sigma\tau) / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2, \text{Pt}$
0,001M 1atm

να υπολογιστεί το δυναμικό στους 25°C και το πρότυπο δυναμικό στους 50°C .
 Δίνονται $\Delta H^\circ = -5000 \text{ J/Faraday}$ και E° της δράσης: $\text{Cr} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CrSO}_4(\sigma\tau) + 2e$ ίσο
 με $+0,4\text{V}$.

Λύση

Οι δράσεις του γαλβανικού στοιχείου είναι οι εξής :



$$\begin{aligned} (\alpha) \quad E &= E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_{\text{H}^+}^2 \cdot \alpha_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot 1}{P_{\text{H}_2} \cdot 1} = \\ &= E^\circ_{\delta\epsilon\xi,\eta\lambda} - E^\circ_{\alpha\rho,\eta\lambda} + \frac{0,059}{2} \log(\alpha_{\text{H}^+}^2 \cdot \alpha_{\text{SO}_4^{2-}}) = \\ &= 0 - (-0,4) + \frac{0,059}{2} \log \alpha_{\pm\text{H}_2\text{SO}_4}^3 = \\ &= 0,4 + 3 \cdot (0,059/2) \log 0,001 = 0,4 - 0,2655 = 0,1345 \text{ V} \end{aligned}$$

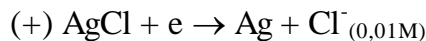
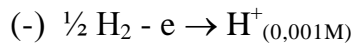
$$\begin{aligned} (\beta) \quad E^\circ_{25^\circ\text{C}} &= T \left(\frac{dE^\circ}{dT} \right)_P - \frac{\Delta H^\circ}{zF} \\ 0,4 &= 298 \frac{dE^\circ}{dT} - \frac{-5000}{2 \cdot 96500} \Rightarrow \frac{dE^\circ}{dT} = 0,00125 \\ E^\circ_{50^\circ\text{C}} &= 323 \frac{dE^\circ}{dT} - \frac{-5000}{2 \cdot 96500} = \\ &= 0,40548 + 0,0259 = 0,431 \text{ V} \end{aligned}$$

25. Δίνεται το γαλβανικό στοιχείο: Pt, H₂ / HCl (1 atm) / HCl (0,001M) / AgCl, Ag (0,01M)

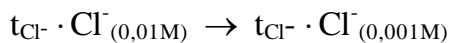
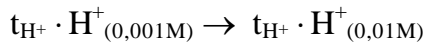
δυναμικού ίσου με 0,48 V. Εάν E_{Ag,AgCl} = +0,22 V να υπολογιστεί το t_{H⁺}

Λύση

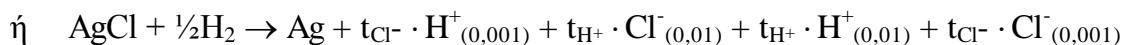
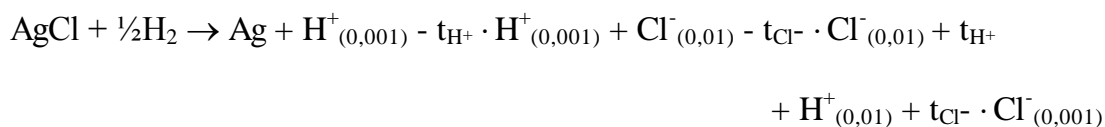
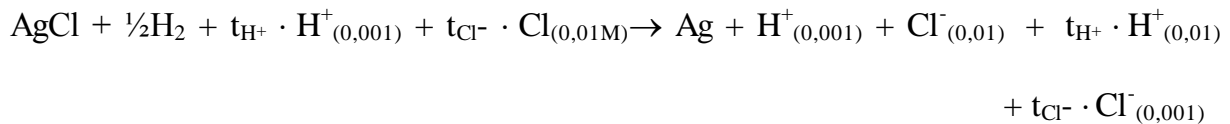
Οι δράσεις στους πόλους του γαλβανικού στοιχείου είναι οι :



Λόγω ιοντικής αγωγιμότητας θα συμβαίνουν και οι εξής :



Συνολική δράση από μεταφορά φορτίου και ιοντική αγωγή :



$$\Rightarrow E = E^{\circ}_{\text{δεξ.ηλ.}} - E^{\circ}_{\text{αρ.ηλ.}} - \frac{0,059}{1} \log [(0,001)t_{\text{Cl}^-} \cdot (0,01)t_{\text{H}^+} \cdot (0,01)t_{\text{H}^+} \cdot (0,001)t_{\text{Cl}^-}]$$

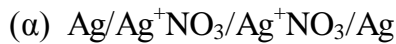
$$\Rightarrow 0,48 = 0,22 - 0 - 0,059 \cdot 2 [t_{\text{Cl}^-} \cdot \log (0,001) + t_{\text{H}^+} \cdot \log (0,01)]$$

$$0,48 = 0,22 - 0,118 (-2t_{\text{H}^+} - 3t_{\text{Cl}^-})$$

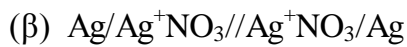
$$0,26 = -0,118 (-2t_{\text{H}^+} + 3t_{\text{H}^+} - 3)$$

$$t_{\text{H}^+} = 0,80$$

26. Δίνονται τα γαλβανικά στοιχεία:



$$C=0,1 \quad C=x$$

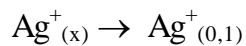
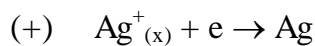
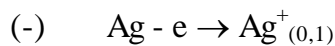


$$C=0,1 \quad C=x$$

Η διαφορά δυναμικού τους είναι 0,0013V. Να βρεθούν τα δυναμικά και η συγκέντρωση των στοιχείων όταν $\lambda_{\text{Ag}^+}=62$ και $\Lambda_{\infty\text{AgNO}_3}=133$.

Λύση

Από τη γραφή των Γ.Σ θεωρούμε ότι $x > 0,1$ γιατί για εκπομπή θετικών ιόντων αρνητικός πόλος είναι το διάλυμα μικρότερης συγκέντρωσης. Οι δράσεις των στοιχείων είναι :



α) Το στοιχείο αυτό είναι γαλβανικό στοιχείο συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη με δυναμικό διάχυσης. Επομένως ισχύει :

$$E_{\alpha} = 2t \cdot \frac{0,059}{1} \log \frac{x}{0,1}$$

β) Το στοιχείο αυτό είναι γαλβανικό στοιχείο συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη χωρίς δυναμικό διάχυσης. Επομένως ισχύει :

$$E_{\beta} = E^{\circ} + \frac{0,059}{1} \log \frac{x}{0,1}$$

$$\text{Αλλά } \frac{\lambda^+}{\lambda^-} = \frac{t_+}{t_-} \Rightarrow \frac{\lambda^+}{\lambda^+ + \lambda^-} = \frac{\lambda^+}{\Lambda_{\infty}} = \frac{t_+}{t_+ + t_-} = t_+$$

$$\Rightarrow t_+ = \frac{\lambda^+}{\Lambda_\infty} = \frac{62}{133} = 0,466 \text{ και } t_- = 1 - t_+ = 1 - 0,466 = 0,534$$

$$\Rightarrow E_\alpha = 2 \cdot 0,534 \cdot \frac{0,059}{1} \log \frac{x}{0,1} \text{ και}$$

$$E_\beta = \frac{0,059}{1} \log \frac{x}{0,1} \quad \text{γιατί } E^\circ = 0$$

$$\Rightarrow E_\alpha > E_\beta \quad \text{οπότε :}$$

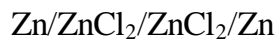
$$1,068 \cdot 0,059 \log \frac{x}{0,1} - 0,059 \log \frac{x}{0,1} = 0,0013$$

$$\Rightarrow \log \frac{x}{0,1} = 0,3389 \Rightarrow x = 0,21827$$

$$E_\alpha = 1,068 \cdot 0,059 \cdot 0,3389 = 0,02136 \text{ V}$$

$$E_\beta = 0,059 \cdot 0,3389 = 0,02 \text{ V}$$

27. Να βρεθεί η τάση του στοιχείου



$$C=0,1 \quad C=1$$

πριν και μετά την διοχέτευση ρεύματος 0,01 F

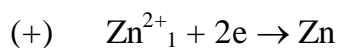
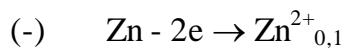
α) με θετικό πόλο το μέταλλο του αραιότερου διαλύματος

β) με θετικό πόλο το μέταλλο του πυκνότερου διαλύματος

Δίνονται: $t_+=0,4$, όγκος ανοδικού, καθοδικού χώρου 1 lt

Λύση

Πρίν τη διοχέτευση ρεύματος λειτουργεί σαν Γ.Σ. Επομένως ο αρνητικός πόλος θα είναι το αραιότερο διάλυμα, όπως δίνεται και από τη γραφή του Γ.Σ. Οι δράσεις στους πόλους είναι:



Το δυναμικό του Γ.Σ. δίνεται από τη σχέση :

$$E = \frac{n}{n^+} \cdot t_- \cdot \frac{2,3RT}{zF} \log \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \quad (5.5a)$$

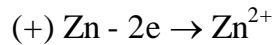
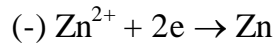
γιατί στο Γ.Σ. εκπέμπονται θετικά ιόντα και ανταλλάσσονται περισσότερα από 1 ηλεκτρόνια ($z=2$).

$$\Rightarrow E = \frac{3}{1} \cdot (1 - 0,4) \cdot \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{0,1} = 0,0531 \text{ V}$$

Θεωρήθηκε $\alpha_1 \approx C_1$ και $\alpha_2 \approx C_2$ και ισχύει $t_- = 1 - t_+$

Μετά τη διοχέτευση ρεύματος λειτουργεί και πάλι σαν Γ.Σ. αλλά κατά τη διοχέτευση ρεύματος γίνεται ηλεκτρόλυση με συνέπεια την αλλαγή των συγκεντρώσεων ανοδικού και καθοδικού χώρου.

Η καινούργια συγκέντρωση καθορίζεται από την αρχική συγκέντρωση, την συγκέντρωση των ιόντων που αποτέθηκαν ή διαλύθηκαν και την συγκέντρωση των ιόντων που μεταφέρθηκαν σύμφωνα με τις δράσεις του ηλεκτρολυτικού κελιού :



Οπότε κατά περίπτωση ισχύει :

$$\alpha) \quad (-) C_{\text{αρχ}} = 1 \quad (+) C_{\text{αρχ}} = 0,1$$

Αν x & y οι νέες συγκεντρώσεις μετά την ηλεκτρόλυση

$$(+) x = 0,1 + (0,01/2) - 0,4 \cdot (0,01/2) = 0,103$$

προϋπήρχε διαλύθηκε απομακρύνθηκε

$$(-) y = 1 - (0,01/2) + 0,4 \cdot (0,01/2) = 0,997$$

προϋπήρχε αποτέθηκε προσήλθε

Η συγκέντρωση των ιόντων που διαλύθηκαν ή αποτέθηκαν βρίσκεται από τη

σχέση $C_{\text{eq}} = C \cdot z \Rightarrow C = C_{\text{eq}}/z$, γνωρίζοντας ότι 1g-eq αντιστοιχεί σε 1F.

$$\Rightarrow E = \frac{3}{1} \cdot (1 - 0,4) \cdot \frac{0,059}{2} \log \frac{0,997}{0,103} = 0,0523 \text{ V}$$

$$\beta) \quad (-) C_{\text{αρχ}} = 0,1 \quad (+) C_{\text{αρχ}} = 1$$

$$(+) y = 1 + (0,01/2) - 0,4 \cdot (0,01/2) = 1,003$$

προϋπήρχε διαλύθηκε απομακρύνθηκε

$$(-) x = 0,1 - (0,01/2) + 0,4 \cdot (0,01/2) = 0,097$$

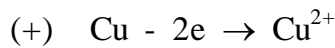
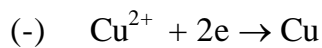
προϋπήρχε αποτέθηκε προσήλθε

$$\Rightarrow E = \frac{3}{1} \cdot (1 - 0,4) \cdot \frac{0,059}{2} \log \frac{1,003}{0,097} = 0,05385 \text{ V}$$

28. Μετά τη διοχέτευση ρεύματος που προκαλεί απόθεση 0,06 γραμμοϊσοδυνάμων χαλκού σε κουλόμετρο χαλκού, αυτό απομονώνεται από το κύκλωμα, μετράται η τάση του και βρίσκεται ίση με 0,005841 V. Με δεδομένο ότι ο αριθμός μεταφοράς των ιόντων χαλκού είναι $t_+ = 0,33$ και ότι ο συνολικός όγκος του διαλύματος είναι 31t, ποιά η συγκέντρωση στον ανοδικό (1It), ενδιάμεσο (1It) και καθοδικό χώρο μετά τη διέλευση του ρεύματος;

Λύση

Κατά τη διοχέτευση ρεύματος στο κουλόμετρο χαλκού γίνεται ηλεκτρόλυση σύμφωνα με τις δράσεις :



Οπότε αν συμβολίσουμε με C την αρχική συγκέντρωση, μετά την ηλεκτρόλυση οι συγκεντρώσεις στους πόλους θα είναι :

$$\begin{array}{l} (-) \quad C_{\text{τελ}} = C - (0,06/2) + 0,33 \cdot (0,06/2) \\ \qquad \qquad \text{αποτέθηκε} \qquad \qquad \text{προσέληθε} \\ (+) \quad C_{\text{τελ}'} = C + (0,06/2) - 0,33 \cdot (0,06/2) \\ \qquad \qquad \text{διαλύθηκε} \qquad \qquad \text{απομακρύνθηκε} \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} (-) \\ (+) \end{array}} \right\} C_{\text{τελ}'} > C_{\text{τελ}}$$

Επομένως στο Γ.Σ. που δημιουργείται μετά την ηλεκτρόλυση αρνητικός πόλος είναι το αραιότερο διάλυμα δηλ. το $C_{\text{τελ}}$. Το Γ.Σ. είναι στοιχείο συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη, οπότε το δυναμικό του δίνεται από τη σχέση :

$$E = \frac{n}{n^+} \cdot t_- \cdot \frac{RT}{zF} \ln \frac{C'_{\text{τελ}}}{C_{\text{τελ}}} \Rightarrow$$

$$0,005841 = \frac{2}{1} \cdot (1 - 0,33) \cdot \frac{0,059}{2} \log \frac{C'_{\text{τελ}}}{C_{\text{τελ}}} =$$

$$\text{ή} \quad \frac{C'_{\text{τελ}}}{C_{\text{τελ}}} = 1,4 \Rightarrow$$

$$\frac{C + 0,03 - 0,0099}{C - 0,03 + 0,0099} = 1/4 \Rightarrow$$

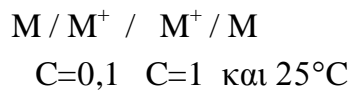
$$C = 0,0753$$

$$\text{Επομένως : } C_{\alpha\rho\chi.} = C_{\varepsilon\nu\delta\iota\alpha\mu.} = 0,0753 \text{ mol/l}$$

$$C_{\alpha\nu} = C_{\tau\epsilon\lambda'} = 0,0954 \text{ mol/l}$$

$$C_{\kappa\alpha\theta} = C_{\tau\epsilon\lambda} = 0,0552 \text{ mol/l}$$

29. Κουλόμετρο αργύρου $C_{Ag^+}=2$ συνδέεται με τη πηγή



και η ηλεκτρόλυση αναστέλλεται μετά τη διέλευση 0,01F. Μετά το κουλόμετρο αργύρου συνδέεται με άλλο όμοιο μέχρι αναστολής της ηλεκτρόλυσης. Να βρεθούν οι τελικές συγκεντρώσεις στους ανοδικούς (1lt) και καθοδικούς (1lt) χώρους των κουλομέτρων όπως και στον ανοδικό (1lt) και καθοδικό (1lt) χώρο της πηγής.

Δίνονται: $t_{M^+} = 0,4$ και $t_{Ag^+} = 0,45$.

Λύση

Μετά τη διέλευση 0,01F οι νέες συγκεντρώσεις στο κουλόμετρο και τη πηγή, σύμφωνα με τις αντίστοιχες δράσεις θα είναι όπως παρακάτω :

Κουλόμετρο

Γίνεται ηλεκτρόλυση, επομένως οι δράσεις είναι :



$$\Rightarrow (-) C_1 = 2 - (0,01/1) + 0,45 \cdot (0,01/1) = 1,9945$$

$$(+) C_2 = 2 + (0,01/1) - 0,45 \cdot (0,01/1) = 2,0055$$

Πηγή

Λειτουργεί σαν Γ.Σ επομένως οι δράσεις είναι :



$$\Rightarrow (-) C_1' = 0,1 + (0,01/1) - 0,4 \cdot (0,01/1) = 0,106$$

$$(+) C_2' = 1 - (0,01/1) + 0,4 \cdot (0,01/1) = 0,994$$

Κατά τη δεύτερη συνδεσμολογία το **πρώτο** κουλόμετρο λόγω διαφοράς συγκέντρωσης στην άνοδο και στην κάθοδο θα λειτουργήσει σαν **πηγή** ως προς το δεύτερο κουλόμετρο. Η ηλεκτρόλυση θα ανασταλεί όταν $E_I' = E_{II}'$.

$$\Rightarrow 2t_- \cdot \frac{2,3RT}{F} \log \frac{y}{x} = 2t_- \cdot \frac{2,3RT}{F} \log \frac{y'}{x'} \Rightarrow \frac{y}{x} = \frac{y'}{x'}$$

όπου x, y, x', y' οι συγκεντρώσεις μετά την ηλεκτρόλυση κατά τη 2η συνδεσμολογία.

Αν δεχτούμε ότι μέχρι την αναστολή της ηλεκτρόλυσης πέρασαν τόσα Faradays ώστε να αποθεθούν ή να διαλυθούν C γραμμομόρια Ag , τότε οι συγκεντρώσεις των κουλομέτρων μετά την ηλεκτρόλυση θα είναι, σύμφωνα με τις αντίστοιχες δράσεις, οι παρακάτω :

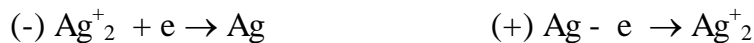
Κουλόμετρο I (Αποτελεί την πηγή, δηλ. λειτουργεί σαν Γ.Σ)



$$(-) x = 1,9945 + C - 0,45C$$

$$(+) y = 2,0055 - C + 0,45C$$

Κουλόμετρο II (Αποτελεί το ηλεκτρολυτικό κελλί)



$$(-) x' = 2 - C + 0,45C$$

$$(+) y' = 2 + C - 0,45C$$

$$\Rightarrow \frac{y'}{x'} = \frac{y}{x} \quad \text{ή} \quad \frac{2+C-0,45C}{2-C+0,45C} = \frac{2,0055-C+0,45C}{1,9945+C-0,45C} \quad \left\{ \frac{\alpha}{\beta} = \frac{\gamma}{\delta} \Rightarrow \frac{\alpha+\beta}{\beta} = \frac{\gamma+\delta}{\delta} \right\}$$

$$\Rightarrow C = 0,005$$

Οπότε :

$$\text{Κουλόμετρο I} \quad (+) y = 2,00275$$

$$(-) x = 1,99725$$

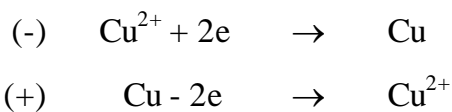
$$\text{Κουλόμετρο II} \quad (+) y' = 2,00275$$

$$(-) x' = 1,99725$$

30. Από δύο όμοια κουλόμετρα χαλκού, συγκέντρωσης $C=2$ σε CuSO_4 , πέρασαν από το πρώτο ρεύμα $0,02F'$ και από το δεύτερο ρεύμα $0,04F'$. Αμέσως μετά οι πόλοι των δύο γαλβανικών στοιχείων που δημιουργήθηκαν συνδέονται μεταξύ τους (θετικός με θετικό και αρνητικός με αρνητικό). Να βρεθούν οι συγκεντρώσεις ανοδικού (1It) και καθοδικού (1It) χώρου των δύο κουλομέτρων μετά την αυθόρμητη αναστολή της ηλεκτρόλυσης ($t_+=0,4$).

Λύση

Το πέρασμα του ρεύματος προκαλεί ηλεκτρόλυση, δηλ. γίνονται οι δράσεις :



που συνεπάγονται τη μεταβολή των συγκεντρώσεων. Αν οι συγκεντρώσεις, μετά το πέρασμα του ρεύματος, των αρνητικών και θετικών πόλων ονομαστούν C_1 και C_2 για το 1° κουλόμετρο και C_1, C_2 για το 2° κουλόμετρο, αυτές θα ισούνται με :

$$\begin{array}{l} 1^\circ \quad \left[\begin{array}{l} \text{αποτέθηκε} \quad \text{προσήλθε} \\ (-) C_1 = 2 - (0,02/2) + 0,4 \cdot (0,02/2) = 1,994 \\ (+) C_2 = 2 + (0,02/2) - 0,4 \cdot (0,02/2) = 2,006 \end{array} \right. \\ \quad \quad \quad \text{διαλύθηκε} \quad \text{απομακρύνθηκε} \end{array}$$

$$2^\circ \quad \left[\begin{array}{l} (-) C_1' = 2 - (0,04/2) + 0,4 \cdot (0,04/2) = 1,988 \\ (+) C_2' = 2 + (0,04/2) - 0,4 \cdot (0,04/2) = 2,012 \end{array} \right.$$

$$E_1 = \frac{n}{n^+} \cdot t_- \cdot \frac{RT}{2F} \ln \frac{2,006}{1,994} \quad \text{και} \quad E_2 = \frac{n}{n^+} \cdot t_- \cdot \frac{RT}{2F} \ln \frac{2,012}{1,988}$$

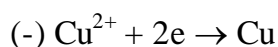
$$E_1 = 2t_- \cdot \frac{RT}{2F} \ln 1,006 < 2t_- \cdot \frac{RT}{2F} \ln 1,012 = E_2$$

Επομένως στη δεύτερη συνδεσμολογία το 2° κουλόμετρο, με το μεγαλύτερο δυναμικό θα αποτελέσει την πηγή.

31. Κατά την ηλεκτρόλυση νερού συνδέθηκε σε σειρά με το κελλί ηλεκτρόλυσης ένα κουλόμετρο χαλκού, το βάρος του καθοδικού ηλεκτροδίου του οποίου αυξήθηκε κατά 47,4 g μετά από μία ώρα. Αν το ηλεκτρόδιο ήταν διαστάσεων $10 \times 10 \text{ cm}$ ποιά πυκνότητα ρεύματος χρησιμοποιήθηκε; Αν στο κελλί ηλεκτρό-λυσης συλλέχθησαν 16,2 lt H_2 σε κ. σ. ποιά η ηλεκτροχημική απόδοση του ρεύματος ($A_B \text{ Cu} = 63,54$).

Λύση

- α) Στην κάθοδο του κουλομέτρου χαλκού πραγματοποιείται η δράση :



Η σχέση μεταξύ της ποσότητας ηλεκτρισμού που περνάει μέσα από το κελλί ηλεκτρόλυσης και του ποσού της ύλης που αντιδρά ηλεκτροχημικά δίνεται από το νόμο του Faraday.

$$\Delta m = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F} \quad (6.4)$$

$$\text{Οπότε } I = \frac{\Delta m \cdot z \cdot F}{t \cdot M_{\text{Cu}}} = \frac{47,4 \cdot 2 \cdot 96500}{1 \cdot 3600 \cdot 63,54} = 40 \text{ A}$$

(το t πάντοτε σε sec $\Rightarrow 1 \text{ h} \cdot 3600 \text{ sec/h} = 3600 \text{ s}$)

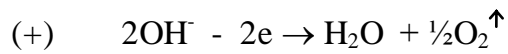
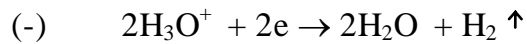
$$i = I/s = 40/(2 \cdot 10 \cdot 10) = 0,2 \text{ A/cm}^2 = 20 \text{ A/dm}^2$$

- β) Η ηλεκτροχημική απόδοση του ρεύματος δίνεται από τον συντελεστή α (ή B_c) μέσω της σχέσης :

$$\alpha = \frac{Q_i}{Q_{\text{ολ}}} \quad (6.5)$$

όπου Q_i : η ποσότητα του ηλεκτρισμού που καταναλώθηκε από τη δράση στο κελλί ηλεκτρόλυσης και $Q_{\text{ολ}}$: η συνολική ποσότητα ηλεκτρισμού που πέρασε από το κουλόμετρο.

Οι δράσεις στο κελλί ηλεκτρόλυσης είναι οι εξής :



Ο νόμος του Faraday εφαρμόζεται τόσο για τη δράση στο κελλί ηλεκτρόλυσης όσο και για τη δράση στο κουλόμετρο. Οπότε :

$$\Delta m = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F} = \frac{Q \cdot M}{z \cdot F}$$

$$\Rightarrow Q = \frac{\Delta m \cdot z \cdot F}{M}$$

$$\Rightarrow Q_i = \frac{\Delta m_{\text{H}_2} \cdot z \cdot F}{M_{\text{H}_2}}$$

$$\text{και } Q_{\text{ολ}} = \frac{\Delta m_{\text{Cu}} \cdot z \cdot F}{M_{\text{Cu}}}$$

$$\text{Επομένως : } \alpha = \frac{Q_i}{Q_{\text{ολ}}} = \frac{\Delta m_{\text{H}_2} \cdot M_{\text{Cu}}}{\Delta m_{\text{Cu}} \cdot M_{\text{H}_2}}$$

αλλά τα 16,2 lt H_2 σε κ.σ. αντιστοιχούν σε $\Delta m(\text{H}_2) = (2 \cdot 16,2) / 22,4 \text{ g}$

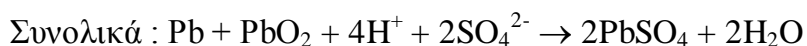
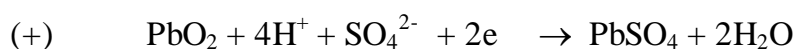
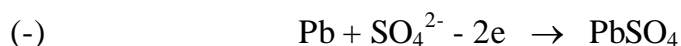
$$\text{Άρα } \alpha = \frac{2 \cdot 16,2 \cdot 63,54}{22,4 \cdot 2} = 0,9693 \text{ ή}$$

$$\alpha = 96,93\%$$

32. Αν κατά τη φόρτιση του συσσωρευτή μολύβδου περνούν 10 A επί 1,5 h πόσος PbSO_4 θα αποσυντεθεί; (ΑΒ $\text{Pb}=207,21$).

Λύση

Οι πραγματοποιούμενες δράσεις κατά την εκφόρτιση του συσσωρευτή μολύβδου είναι οι εξής :



Επομένως η συνολική δράση φόρτισης θα είναι η :



Για την ηλεκτρόλυση ισχύει ο νόμος του Faraday, δηλ.

$$\Delta m = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F}$$

για τη δράση στον αρνητικό πόλο :

$$\Delta m = \frac{10 \cdot 1,5 \cdot 3600 \cdot 303,21}{2 \cdot 96500} = 84,83 \text{ g}$$

όπου : ΜΒ $\text{PbSO}_4 = 303,21$ και $z = 2$ για κάθε μία από τις δύο δράσεις των ημιστοιχείων αφού 1 mol PbSO_4 αντιστοιχεί σε κάθε μία από τις δράσεις αυτές.

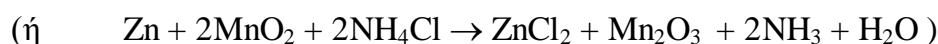
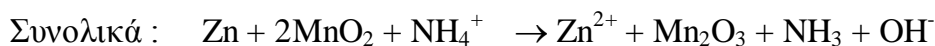
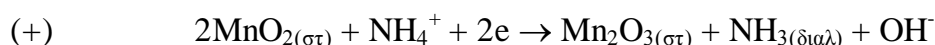
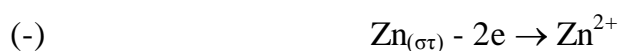
Οπότε

$$\Delta m_{\text{ολ}} = 2 \cdot 84,83 = 169,66 \text{ g}$$

33. Αν στο κελλί του Leclanche, ή “ξηρό στοιχείο”, στον ένα πόλο συμβαίνει οξείδωση του Zn και στον άλλο αναγωγή MnO_2 σε $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{στ})$ παρουσία $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{διαλ})$, ποιά η ελάχιστη μάζα αντιδρώντων για να παράγει 0,01 A για 10h (AB Zn=65,38 και AB Mn=54,94).

Λύση

Οι δράσεις στους δύο πόλους του στοιχείου είναι οι εξής :



Η μάζα των αντιδρώντων δίνεται από το νόμο του Faraday.

$$\Delta m_{(\text{Zn})} = \frac{I \cdot t \cdot M_{\text{Zn}}}{z \cdot F} = \frac{0,01 \cdot 10 \cdot 3600 \cdot 65,38}{2 \cdot 96500} =$$

$$= 0,122 \text{ g Zn}$$

$$\Delta m_{(\text{MnO}_2)} = \frac{I \cdot t \cdot M_{\text{MnO}_2}}{z \cdot F} = \frac{0,01 \cdot 10 \cdot 3600 \cdot (54,94 + 2 \cdot 16)}{1 \cdot 96500} =$$

$$= 0,324 \text{ g MnO}_2$$

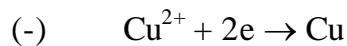
$$\{ \text{ή } \Delta m_{(\text{MnO}_2)} = \frac{0,01 \cdot 10 \cdot 3600 \cdot (54,94 + 2 \cdot 16) \cdot 2}{2 \cdot 96500} = 0,324 \text{ g} \}$$

(γιατί 2e ανταλλάσσονται όταν αντιδρούν 2 mol MnO_2)

34. Σε μονάδα παραγωγής χαλκού που περιλαμβάνει σειρά 180 κελιών που εργάζονται με ένταση ρεύματος 12,1 kA, η παραγωγή ανέρχεται σε 20000 t τον χρόνο. Να υπολογιστεί η ωριαία παραγωγή κάθε κελιού και η απόδοση του ρεύματος (ABCu: 63,54).

Λύση

Η δράση παραγωγής χαλκού είναι η :



Η θεωρητική παραγωγή κάθε κελιού υπολογίζεται από το νόμο του Faraday.

$$\begin{aligned} \Delta m_{\text{Cu (θεωρητική)}} &= \frac{I \cdot t \cdot M_{\text{Cu}}}{z \cdot F} = \frac{12,1 \cdot 10^3 \cdot 3600 \cdot 63,54}{2 \cdot 96500} = \\ &= 14,34 \cdot 10^3 \text{ g/h} = 14,34 \text{ kg/h} \end{aligned}$$

Η πραγματική παραγωγή χαλκού είναι ανά κελί και ώρα:

$$\Delta m_{\text{Cu(πραγματική)}} = \frac{20000 \cdot 10^3 \text{ kg}}{180 \cdot 365 \cdot 24 \text{ h}} = 12,7 \text{ kg/h}$$

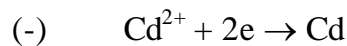
Επομένως η απόδοση ρεύματος ισούται με :

$$\alpha = \frac{\Delta m_{\text{Cu(πραγματ.)}}}{\Delta m_{\text{Cu(θεωρητ.)}}} = \frac{12,7}{14,34} = 0,886 \text{ ή } 88,6\%$$

35. Για την ηλεκτρολυτική παραγωγή καδμίου ηλεκτρολύεται κατάλληλης συγκέντρωσης διάλυμα Cd^{2+} με εφαρμογή τάσης 2,8V και απόδοση ρεύματος 85%. Να υπολογιστεί η ενέργεια σε kWh που απαιτείται για την παραγωγή 200 t καδμίου (ABCd : 112,4).

Λύση

Η δράση παραγωγής καδμίου είναι η :



Η απαιτούμενη ενέργεια δίνεται από τη σχέση :

$$W = \frac{V \cdot I \cdot t}{\alpha}$$

Η ένταση του ρεύματος υπολογίζεται από το νόμο του Faraday:

$$\Delta m = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F} \Rightarrow I = \frac{\Delta m \cdot z \cdot F}{t \cdot M}$$

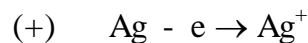
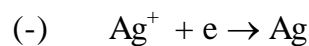
ή $I = (200 \cdot 10^6 \cdot 2 \cdot 96500) / (3600 \cdot 112,4) = 95,39 \cdot 10^3 \text{ kA}$

Επομένως $W = (2,8 \cdot 95,39 \cdot 10^3 \cdot 1) / 0,85 = 314,2 \cdot 10^3 \text{ kWh}$

36. Για τον ηλεκτρολυτικό καθαρισμό 100 t αργύρου το εικοσιτετράωρο σε κελλιά Balbach-Thum απαιτείται κατανάλωση 1,1 kWh/kg αργύρου με απόδοση ρεύματος 95%. Αν η μονάδα περιλαμβάνει σειρά 200 κελλιών, να υπολογιστεί η ένταση του ρεύματος, η ισχύς της συνολικής μονάδας καθαρισμού και η τάση του κάθε κελλιού (AB Ag :108)

Λύση

Οι δράσεις που λαμβάνουν χώρα στη μονάδα είναι οι



Η ένταση του ρεύματος δίνεται από το νόμο του Faraday αφού ληφθεί υπόψη η απόδοση του ρεύματος, δηλ.

$$\Delta m_{\text{Ag}} = \frac{I \cdot t \cdot M \cdot a}{z \cdot F} \Rightarrow I = \frac{\Delta m_{\text{Ag}} \cdot z \cdot F}{t \cdot M \cdot a}$$

αλλά ανά κελλί αποτίθεται ανά 24ωρο μάζα Ag ίση με :

$$\Delta m_{\text{Ag}} = \frac{100 \cdot 10^6}{200} \text{g} = 0,5 \cdot 10^6 \text{g}$$

οπότε $I = (0,5 \cdot 10^6 \cdot 1 \cdot 96500) / (24 \cdot 3600 \cdot 108 \cdot 0,95) = 5,44 \cdot 10^3 \text{A}$

Επομένως : Ισχύς μονάδας, $P = \frac{W_{\eta\lambda\epsilon\kappa\tau}}{t} = \frac{1,1 \cdot 100 \cdot 1000^*}{24} = 4583,3 \text{ kW}$

Ισχύς ανά κελλί, $P_{\text{κελ}} = \frac{P}{200} = \frac{4583,3}{200} = 22,9 \text{ kW}$

Τάση ανά κελλί, $V_{\text{κελ}} = \frac{P_{\text{κελ}}}{I} = \frac{22,9 \cdot 10^3}{5,44 \cdot 10^3} = 4,2 \text{ Volt}$

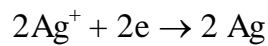
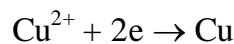
(* 1000 για την μετατροπή των τόννων σε κιλά)

37. Ποιά θα πρέπει να είναι η συγκέντρωση του Ag^+ σε διάλυμα που περιέχει Cu^{2+} συγκέντρωσης $0,1\text{M}$ για να συναποθεθούν τα δύο μέταλλα.

$$\begin{aligned} \text{Δίνονται: } E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} &= +0,3441\text{V}, & E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} &= +0,800\text{V}, \\ f_{\text{Cu}^{2+}} &= 0,8 & \text{και} & & f_{\text{Ag}^+} &= 0,8 \end{aligned}$$

Λύση

Οι δράσεις κατά τη συναπόθεση των δύο μετάλλων είναι :



Για να συναποθεθούν τα δύο μέταλλα πρέπει οι τάσεις ηλεκτρόλυσης τους από το διάλυμα να είναι ίσες, δηλ. :

$$E_{\text{eq,Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{eq,Ag}^+/\text{Ag}}$$

(Στην πράξη συναπόθεση θα συμβεί στην περίπτωση που οι τάσεις τους διαφέρουν λιγότερο από 200mV).

$$\Rightarrow E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln \alpha_{\text{Cu}^{2+}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{2F} \ln \alpha_{\text{Ag}^+}^2$$

$$0,3441 + \frac{0,059}{2} \log \alpha_{\text{Cu}^{2+}} = 0,800 + \frac{0,059}{2} \log \alpha_{\text{Ag}^+}^2$$

$$\frac{0,059}{2} \log \frac{\alpha_{\text{Cu}^{2+}}}{\alpha_{\text{Ag}^+}^2} = 0,800 - 0,3441 \text{ V} \Rightarrow \frac{0,059}{2} \log \frac{f \cdot C_{\text{Cu}^{2+}}}{f^2 \cdot C_{\text{Ag}^+}^2} = 0,6559 \text{ V}$$

$$\frac{0,059}{2} \log \frac{0,8 \cdot 0,1}{0,8^2 \cdot x^2} = 0,6559 \text{ V}$$

$$\Rightarrow x = C_{\text{Ag}^+} = 2,7 \cdot 10^{-12}$$

38. Κατά την αναγωγή των σωματιδίων R προς R⁻ σε ένα ηλεκτρόδιο επιφάνειας 0,1 cm² που βρίσκεται βυθισμένο σε ένα διάλυμα που αναδεύεται και που περιέχει 0,01M R και 0,01M R⁻ πάρθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα:

η (mV)	-100	-120	-150	-500	-600
I (μA)	-45,9	-62,6	-100	-965	-965

Να υπολογιστούν τα : i_d , a_c της ευθείας Tafel, i_o , R_{ct} και R_d
 Από ποιο κινητικό στάδιο ελέγχεται αρχικά το φαινόμενο ;

Λύση

- 1) Το i_d είναι η οριακή πυκνότητα ρεύματος διάχυσης που αντιστοιχεί στη μέγιστη ταχύτητα διάχυσης. Επομένως από τον πίνακα των δεδομένων το i_d ισούται με 965μA/0,1cm² :

$$\Rightarrow i_d = 965 \mu\text{A}/0,1\text{cm}^2 = 9650 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 9,65 \cdot 10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$$

- 2) Η ευθεία του Tafel για την αναγωγή είναι η :

$$\eta_{\text{red}} = a_c + b_c \log i \quad (6.35\gamma)$$

Η εξίσωση ισχύει για έλεγχο από μεταφορά φορτίου όταν $\eta > 0,118/z$.

Δηλαδή για την περίπτωση αυτή, όπου $z=1$ για $\eta > 0,118\text{V}$. Επομένως μπορεί να εφαρμοστεί μόνο για το 2^ο και για το 3^ο ζεύγος τιμών.

$$\left. \begin{array}{l} \eta_2 = -0,120\text{V} \\ I_1 = 62,6\mu\text{A} \end{array} \right\} (\eta > 118\text{V}) \quad \left. \begin{array}{l} \eta_3 = -0,150\text{V} \\ I_3 = 100\mu\text{A} \end{array} \right\} (I < I_d)$$

$$-0,15 = a_c + b_c \log 100$$

$$-0,12 = a_c + b_c \log 62,6$$

$$\Rightarrow -0,15 + 0,12 = b_c (\log 100 - \log 62,6)$$

$$\Rightarrow b_c = -0,03 / (2 - 1,796) = -0,147$$

Επομένως από την π.χ. $-0,12 = \alpha_c + (-0,147) \log 62,6$

$$\Rightarrow \alpha_c = -0,12 + 0,147 \cdot 1,796 = 0,144$$

3) Οι καθοδικές σταθερές του Tafel δίνονται από τις εξισώσεις :

$$\alpha_c = \frac{2,3RT}{\beta zF} \log i_o \quad \text{και} \quad b_c = \frac{-2,3RT}{\beta zF} \quad (6.35\gamma)$$

όπου στην αναγωγή που εξετάζεται $z = 1$

$$\Rightarrow -\frac{\alpha_c}{b_c} = \log i_o$$

$$I_o = 10^{-\alpha_c/b_c} = 10^{-0,144 / (-0,147)} = 10^{0,95} = 8,9 \mu\text{A}$$

$$\Rightarrow i_o = 8,9 \mu\text{A}/0,1 \text{cm}^2 = 89 \cdot 10^{-6} \text{A/cm}^2$$

4) Η αντίσταση μεταφοράς φορτίου δίνεται από την εξίσωση :

$$R_{ct} = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{1}{i_o} \cdot \frac{1}{S_T} \quad (6.34)$$

$$\Rightarrow R_{ct} = \frac{8,314 \cdot 298}{1,96500} \cdot \frac{1}{89 \cdot 10^{-6}} \cdot \frac{1}{0,1} = 2884,75 \text{ Ohm}$$

5) Η αντίσταση διάχυσης δίνεται από τη σχέση :

$$R_d = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{1}{i_{d,c}} \cdot \frac{1}{S_T} \quad (6.63)$$

$$\Rightarrow R_d = \frac{8,314 \cdot 298}{1,96500} \cdot \frac{1}{9,65 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{1}{0,1} = 26,6 \text{ Ohm}$$

$\Rightarrow R_{ct} \gg R_d$ επομένως το φαινόμενο ελέγχεται από μεταφορά φορτίου.

39. Αν η αντιστρεπτή (γρήγορη) δράση $A^{3+} + 2e \leftrightarrow A^+$ διεξάγεται μέσα σε ένα διάλυμα που περιέχει $2\text{mM } A^{3+}$ και $1\text{mM } A^+$ σε περίσσεια φέροντος ηλεκτρολύτη, να υπολογιστούν:

α) Το $E_{1/2}$

β) Η τιμή του ρεύματος για την οποία το δυναμικό λειτουργίας γίνεται ίσο με το δυναμικό ημίσεος κύματος.

Δίνονται: $E^\circ_{A^{3+}/A^+} = -0.5\text{V}$, $i_{d,a} = 2.4 \mu\text{A/cm}^2$, $i_{d,c} = -4\mu\text{A/cm}^2$

Λύση

(α) Αφού η δράση $A^{3+} + 2e \leftrightarrow A^+$ είναι αντιστρεπτή (γρήγορη), σημαίνει ότι ελέγχεται από διάχυση, οπότε το δυναμικό δίνεται από την εξίσωση :

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_{d,c} - i}{i - i_{d,a}} \quad (6.51)$$

$$\text{όπου } E_{1/2} = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{f_{\text{ox}}}{f_{\text{red}}} \cdot \frac{K_{\text{red}}}{K_{\text{ox}}} \quad (6.48) \text{ ή } (6.56)$$

Το $K_{\text{ox}}/K_{\text{red}}$ ανάλογα με το αν υπάρχει ανάδευση ή όχι ισούται αντίστοιχα με

$$\frac{D_{\text{red}} \cdot \delta_{\text{ox}}}{D_{\text{ox}} \cdot \delta_{\text{red}}} \text{ ή με } \frac{D_{\text{red}}^{1/2}}{D_{\text{ox}}^{1/2}}$$

Για $i = 0$ ισχύει $E = E_{\text{eq}} \Rightarrow$ η (6.51) δίνει :

$$E_{\text{eq}} = E_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_{d,c}}{-i_{d,a}}$$

αλλά από το νόμο του Nernst :

$$E_{\text{eq}} = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_{A^{3+}}}{\alpha^+} = -0,5 + \frac{0,059}{2} \log \frac{2 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-3}} =$$

$$= -0,5 + (0,059/2) \log 2 = -0,491\text{V}$$

$$\Rightarrow \eta : E_{\text{eq}} = E_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_{d,c}}{-i_{d,a}} \text{ γίνεται :}$$

$$-0,491 = E_{1/2} + (0,059/2) \log (-4 / -2,4)$$

$$\Rightarrow E_{1/2} = -0,497\text{V}$$

(β) Για να ισχύει $E = E_{1/2}$ πρέπει από την 6.51 να ισχύει :

$$\ln \frac{i_{d,c} - i}{i - i_{d,a}} = 0 \Rightarrow \frac{i_{d,c} - i}{i - i_{d,a}} = 1$$

$$\Rightarrow i_{d,c} - i = i - i_{d,a}$$

$$\Rightarrow i = \frac{i_{d,c} + i_{d,a}}{2} = \frac{-4 + 2,4}{2} = -0,8 \mu\text{A/cm}^2$$

40. Κατά την αναγωγή του Fe^{3+} σε Fe^{2+} μέσα σε ένα διάλυμα 1mM σε Fe^{3+} , η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής είναι ίση με 5mA/cm^2 .
 Αν η ίδια δράση γίνει σε διάλυμα 20mM σε Fe^{3+} το φαινόμενο θα ελέγχεται λιγότερο ή περισσότερο από τη μεταφορά φορτίου ;
 Η συγκέντρωση του Fe^{2+} είναι η ίδια και στα δύο διαλύματα. Το b_c ισούται με 50mV και η θερμοκρασία με 25°C .

Λύση

Η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής δίνεται από την εξίσωση :

$$i_0 = z \cdot F \cdot K_{\text{red}}^\circ \cdot C_{\text{ox}} \cdot e^{\frac{-\beta z F E_{\text{eq}}}{RT}}$$

και για $z = 1$

$$i_0 = F \cdot K_{\text{red}}^\circ \cdot C_{\text{ox}} \cdot e^{\frac{-\beta F E_{\text{eq}}}{RT}} \quad (6.29)$$

$$\Rightarrow i_{0,1} = F \cdot K_{\text{red}}^\circ \cdot C_{\text{ox},1} \cdot e^{\frac{-E_{\text{eq},1}}{b'_c}} \quad (1)$$

$$i_{0,2} = F \cdot K_{\text{red}}^\circ \cdot C_{\text{ox},2} \cdot e^{\frac{-E_{\text{eq},2}}{b'_c}} \quad (2)$$

$$\left. \begin{array}{l} (1) \\ (2) \end{array} \right\} \text{όπου } b_c = \frac{RT}{\beta F} \cdot 2,3 \text{ και } b'_c = \frac{b_c}{2,3}$$

$$(1):(2) \Rightarrow \frac{i_{0,1}}{i_{0,2}} = \frac{C_{\text{ox},1}}{C_{\text{ox},2}} \cdot \left(\frac{e^{\frac{-E_{\text{eq},1}}{b'_c}}}{e^{\frac{-E_{\text{eq},2}}{b'_c}}} \right) = \frac{C_{\text{ox},1}}{C_{\text{ox},2}} \cdot e^{\frac{-E_{\text{eq},1} + E_{\text{eq},2}}{b'_c}} \quad (3)$$

αλλά από το νόμο του Nernst για τη δράση : $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

$$E_{\text{eq},1} = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_{\text{Fe}^{3+},1}}{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$E_{\text{eq},2} = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_{\text{Fe}^{3+},2}}{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}} \Rightarrow$$

$$E_{\text{eq},1} - E_{\text{eq},2} = \frac{RT}{zF} \left[\ln \left(\frac{\alpha_{\text{Fe}^{3+},1}}{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}} \right) - \ln \left(\frac{\alpha_{\text{Fe}^{3+},2}}{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}} \right) \right] =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_{\text{Fe}^{3+},1}}{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_{\text{Fe}^{3+},1}}{\alpha_{\text{Fe}^{3+},2}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} \\
&= -2,995 \frac{RT}{F}
\end{aligned}$$

Οπότε η (3) γίνεται :

$$\begin{aligned}
\frac{i_{0,1}}{i_{0,2}} &= \frac{1 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} \cdot e^{\frac{2,995 RT}{F} \cdot \frac{1}{b'_c}} \\
&= \frac{1}{20} \cdot e^{\frac{2,995 \cdot 8,314 \cdot 298}{96500 \cdot 0,05}} = \frac{1}{20} \cdot e^{1,5379} = 0,233
\end{aligned}$$

$$\Rightarrow i_{0,2} = \frac{i_{0,1}}{0,233} = 21,48 \text{ mA/cm}^2$$

$$i_{0,2} \gg i_{0,1} \Rightarrow \text{από την } R_{ct} = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{1}{i_o} \cdot \frac{1}{S_T} \quad (6.34)$$

$$R_{ct,1} \gg R_{ct,2}$$

\Rightarrow στο πυκνότερο διάλυμα αφού η αντίσταση μεταφοράς φορτίου που είναι αντιστρόφως ανάλογη προς την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής ελαττώνεται το φαινόμενο θα είναι περισσότερο αντιστρεπτό δηλ. ο έλεγχος απο τη μεταφορά φορτίου μικρότερος και η υπέρταση μεταφοράς φορτίου μικρότερη. Αυτό φαίνεται και από την εξίσωση :

$$i_{\text{red}} = i_o e^{\frac{-\beta F \eta_{\text{red}}}{RT}} \quad (6.35)$$

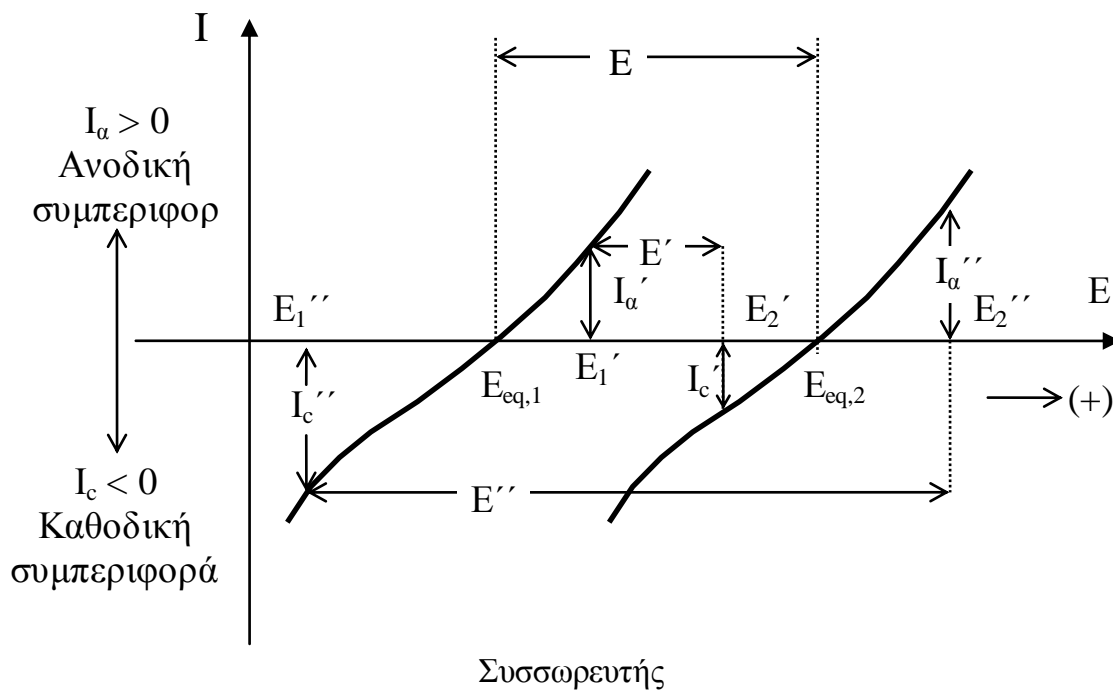
41. Να σχεδιαστούν οι καμπύλες πόλωσης ενός συσσωρευτή και να συγκριθεί αιτιολογημένα η τιμή της τάσης συσσωρευτή σε συνθήκες φόρτισης και σε συνθήκες αποφόρτισης με αυτήν της κατάστασης ισορροπίας.

Λύση

Κάθε ηλεκτροχημικό κελλί αποτελείται τουλάχιστον από δύο ηλεκτρόδια και το δυναμικό του δίνεται πάντοτε από τη σχέση :

$$E_{\text{κελλίου}} = E_{\text{περισσ. θετικό}} - E_{\text{λιγοτ. θετικό}} \quad (1)$$

Για το σύστημα του συσσωρευτή οι καμπύλες πόλωσης προκύπτουν από τις καμπύλες πόλωσης καθενός από τα δύο ηλεκτρόδια με καταγραφή σε κοινό διάγραμμα. Έτσι, αν $E_{\text{eq},1}$ και $E_{\text{eq},2}$ τα δυναμικά ισορροπίας των δύο ηλεκτροδίων και γράψουμε τις συνολικές καμπύλες πόλωσης (σελ.110) σε διάγραμμα $I = f(E)$, δηλ. με τετμημένη τα ηλεκτροδιακά δυναμικά ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου, η κάθε καμπύλη θα έχει ως αρχή το σημείο όπου η υπέρταση είναι μηδενική (E_{eq}).



Συσσωρευτής

E : τάση ισορροπίας E' : τάση σε αποφόρτιση
 E'' : τάση σε φόρτιση (γαλβανικό στοιχείο)
(ηλεκτρόλυση)

Σε ένα τέτοιο διάγραμμα τεταγμένη είναι η ένταση και όχι η πυκνότητα ρεύματος γιατί τα εμβαδά των ηλεκτροδίων δεν είναι απαραίτητα τα ίδια .

Στη περίπτωση του συσσωρευτή σε ισορροπία από τη σχέση (1) προκύπτει :

$$E = E_{eq,2} - E_{eq,1}$$

Ο προσδιορισμός της τάσης του συσσωρευτή σαν συνάρτηση του I για την κατάσταση αποφόρτισης και φόρτισης βασίζεται στην συνθήκη που ισχύει πάντοτε για ένα τέτοιο σύστημα, δηλ. :

$$I_a = - I_c \quad (2)$$

Στην περίπτωση του συσσωρευτή σε αποφόρτιση (γαλβανικό στοιχείο) η οξειδωτική δράση, που χαρακτηρίζεται κατά σύμβαση από ένα θετικό ρεύμα I_a' , πραγματοποιείται στο λιγότερο θετικό ηλεκτρόδιο και η αναγωγική δράση, που χαρακτηρίζεται από ένα ρεύμα $I_c' = -I_a'$ πραγματοποιείται στο περισσότερο θετικό ηλεκτρόδιο. Η διαφορά των τιμών του δυναμικού που αντιστοιχεί στα ρεύματα αυτά προσδιορίζει την τάση του συσσωρευτή σε αποφόρτιση. Από το διάγραμμα προκύπτει :

$$E' = E_2' - E_1' < E = E_{eq,2} - E_{eq,1}$$

Ανάλογα, στην περίπτωση του συσσωρευτή σε φόρτιση (ηλεκτρολυτικό κελλί), η οξειδωτική δράση πραγματοποιείται στο περισσότερο θετικό ηλεκτρόδιο και χαρακτηρίζεται από ένα ρεύμα I_a'' και η αναγωγική δράση στο λιγότερο θετικό ηλεκτρόδιο και χαρακτηρίζεται από ένα ρεύμα I_c'' . Η τάση του συσσωρευτή προσδιορίζεται και πάλι από τη διαφορά του δυναμικού που αντιστοιχεί στα ρεύματα αυτά, δηλ.:

$$E'' = E_2'' - E_1'' > E = E_{eq,2} - E_{eq,1}$$

ηλεκτρόδιο, δηλ. στο ηλεκτρόδιο αναφοράς ($I_c' = -I_a'$). Οπότε η τάση του κελλιού προκύπτει από τη διαφορά δυναμικών που προσδιορίζονται από τα ρεύματα αυτά, δηλ. :

$$E' = E_{\text{ref}} - E_1' < E = E_{\text{ref}} - E_{\text{eq},1}$$

Όταν το κελλί λειτουργεί σαν ηλεκτρολυτικό κελλί, η οξείδωση συμβαίνει στο περισσότερο θετικό ηλεκτρόδιο, δηλ. στο ηλεκτρόδιο αναφοράς (ρεύμα I_a'') και η αναγωγή στο λιγότερο θετικό ηλεκτρόδιο (ρεύμα I_c''). Αντίστοιχα, η τάση του κελλιού προκύπτει από τη διαφορά δυναμικών που προσδιορίζονται από τα ρεύματα αυτά, δηλ.

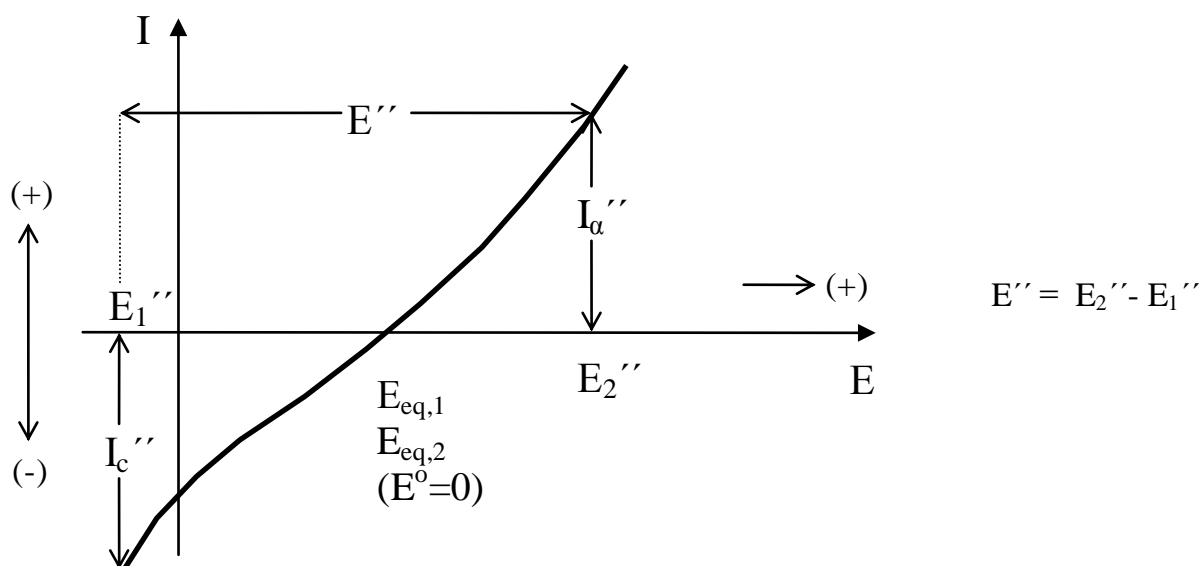
$$E'' = E_{\text{ref}} - E_1'' > E = E_{\text{ref}} - E_{\text{eq},1}$$

Το ότι ισχύει και πάλι (όπως δηλ. στην άσκηση 40) η σχέση $E'' > E > E'$ οφείλεται στο ότι το αρνητικό ηλεκτρόδιο αποκλίνει από τις ιδιότητες μιάς μή πολούμενης διεπιφάνειας.

43. Να σχεδιαστούν οι καμπύλες ενός κελιού ηλεκτρολυτικού καθαρισμού ενός μετάλλου και να δοθεί γραφικά ο τρόπος υπολογισμού της τάσης του.

Λύση

Στη περίπτωση του κελιού ηλεκτρολυτικού καθαρισμού ενός μετάλλου ισχύουν οι γενικές αναφορές της άσκησης 41.



Επειδή όμως τα δύο ηλεκτρόδια είναι ταυτόσημα, οι δύο καμπύλες πόλωσης συμπίπτουν και το γενικό διάγραμμα παίρνει μία πιο απλή μορφή. Το ρεύμα που χαρακτηρίζει την οξειδωτική δράση I_{α}'' προσδιορίζεται πάνω στο ένα σκέλος (θετικό) της συνολικής καμπύλης και αυτό που χαρακτηρίζει την αναγωγική δράση $I_c'' = -I_{\alpha}''$ πάνω στο άλλο σκέλος της (αρνητικό).

Η τάση του κελιού προκύπτει από τη διαφορά των δυναμικών που αντιστοιχούν στην εκάστοτε ταχύτητα ηλεκτρολυτικού καθαρισμού δηλ. στο εκάστοτε I . Είναι δε ίση με :

$$E'' = E_2'' - E_1''$$

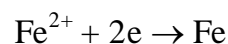
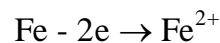
44. Να προσδιοριστεί ο μηχανισμός της διάλυσης σιδήρου σε όξινα διαλύματα από τα παρακάτω πειραματικά δεδομένα:

Προϊόν διάλυσης: Fe^{2+} , Διαρρέον φορτίο ανά mol διαλυμένου σιδήρου = 2 Faraday, Ανοδική κλίση ευθείας Tafel = 0.04, Καθοδική κλίση ευθείας Tafel = 0.12, $P_{\text{Fe}^{2+}} = 1$, $P_{\text{OH}^-} = 1$.

Λύση

1^ο στάδιο : Εύρεση συνολικής δράσης

Μία πρώτη υπόθεση για τη συνολική δράση μπορεί να βασιστεί στα πειραματικά αποτελέσματα των κλασικών μεθόδων ανάλυσης όπως για παράδειγμα στο διαρρέον φορτίο ανά mol διαλυμένου σιδήρου. Δίνεται ίσο με 2 Faradays, οπότε το απλούστερο πιθανό σχήμα διάλυσης και κατ'επέκταση αναγωγής είναι το :



2^ο στάδιο : Εύρεση διαδοχικών σταδίων της δράσης

Η εύρεση των διαδοχικών σταδίων της δράσης γίνεται μέσω των κριτηρίων προσδιορισμού ηλεκτροχημικών μηχανισμών που δίνονται από τα πειραματικά δεδομένα.

Σε μια ηλεκτροχημική δράση που εξελίσσεται σε πολλαπλά και συνεχόμενα στάδια, αν το βραδύτερο στάδιο επαναλαμβάνεται ν φορές (όπου ν ο στοιχειομετρικός αριθμός) η εξίσωση της εξάρτησης της πυκνότητας ρεύματος από την υπέρταση είναι η εξής :

$$i = i_0 \left[e^{\left(\frac{\nu-\gamma}{\nu}\right) \cdot \frac{F\eta}{RT}} - e^{\left(\frac{\gamma}{\nu} + \beta\right) \cdot \frac{F\eta}{RT}} \right] \quad (6.38)$$

ή

$$i = i_0 \left[e^{\frac{\alpha F\eta}{RT}} - e^{\frac{-\alpha F\eta}{RT}} \right]$$

Από την εξίσωση αυτή είναι φανερό ότι η ανοδική κλίση της ευθείας Tafel θα βρίσκεται από το ανοδικό δηλ. το πρώτο σκέλος της συνάρτησης και θα ισούται με :

$$\frac{dE}{d \log i} \quad \eta \quad \frac{d\eta}{d \log i} = \frac{2,3RT}{\bar{\alpha}F} \quad (1)$$

Και η καθοδική κλίση της ευθείας Tafel θα βρίσκεται από το καθοδικό δηλ. το δεύτερο σκέλος της συνάρτησης :

$$\frac{dE}{d \log i} \quad \eta \quad \frac{d\eta}{d \log i} = \frac{2,3RT}{\bar{\alpha}F} \quad (2)$$

Αλλά από τα δεδομένα η (1) και (2) ισούνται με :

$$(1) \quad \frac{2,3RT}{\bar{\alpha}F} = 0,04 \quad \text{και} \quad (2) \quad \frac{2,3RT}{\bar{\alpha}F} = 0,12$$

$$\Rightarrow \bar{\alpha} = 3/2 \quad \text{και} \quad \bar{\alpha} = 1/2 \quad \text{στους } 25^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Αλλά} \quad \bar{\alpha} + \bar{\alpha} = \left(\frac{n-\bar{\gamma}}{\nu} - \beta\right) + \left(\frac{\bar{\gamma}}{\nu} + \beta\right) = \frac{n}{\nu} \quad (3)$$

όπου n : ο συνολικός αριθμός των ανταλασσομένων ηλεκτρονίων στα n διαδοχικά στάδια της δράσης.

$$(3) \quad \Rightarrow \quad \nu = \frac{n}{\bar{\alpha} + \bar{\alpha}} = \frac{2}{\frac{3}{2} + \frac{1}{2}} = 1$$

Αφού ο στοιχειομετρικός αριθμός ν βρέθηκε ίσος με 1, αυτό σημαίνει ότι το βραδύτερο στάδιο πρέπει να συμβεί μία μόνο φορά για να σχηματιστεί το τελικό προϊόν.

Εφόσον όμως τα πειράματα της μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος ως προς τη συγκέντρωση των διαφόρων σωματιδίων του συστήματος σε σταθερή πίεση, θερμοκρασία, δυναμικό και συγκεντρώσεις των άλλων συστατικών έδωσαν τάξη ηλεκτροχημικής δράσης ως προς Fe^{2+} και ως προς OH^- ίση με 1 δηλ.

$$P_{\text{Fe}^{2+}} = \left(\frac{\partial \log i}{\partial \log C_{\text{Fe}^{2+}}} \right)_{P,T,E,C_{\text{OH}^-}} = 1 \quad (6.39)$$

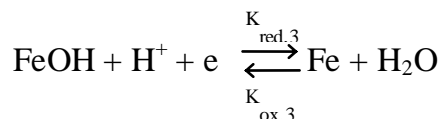
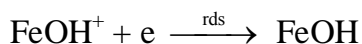
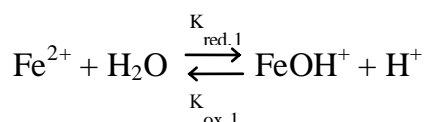
$$\text{και } P_{\text{OH}^-} = \left(\frac{\partial \log i}{\partial \log C_{\text{OH}^-}} \right)_{P,T,E,C_{\text{Fe}^{2+}}} = 1 \quad (6.39)$$

σημαίνει ότι η υπόθεση που έγινε κατά το πρώτο στάδιο δεν είναι σωστή γιατί δεν μπορεί να αμεληθεί στην κινητική του συστήματος η συνεισφορά των OH^- .

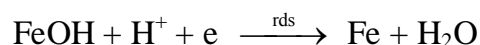
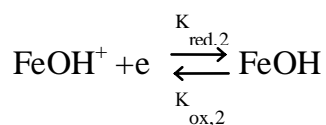
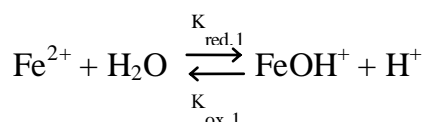
3^ο στάδιο : Διαμόρφωση μοντέλων και προσδιορισμός του βραδύτερου σταδίου της δράσης.

Βασισμένοι στις γνώσεις και από άλλα πεδία, π.χ. γενική χημεία, γράφουμε διάφορους δυνατούς συνδυασμούς δράσεων που να ικανοποιούν τα παραπάνω δεδομένα δηλ. $n = 2$, $\nu = 1$, $P_{\text{Fe}^{2+}} = 1$, $P_{\text{OH}^-} = 1$. Για παράδειγμα, μπορούμε να γράψουμε τα εξής δύο μοντέλα :

Μοντέλο Α



Μοντέλο Β



Στην πραγματικότητα πρόκειται για την ίδια αλληλουχία δράσεων μόνο που σε κάθε μοντέλο κάνουμε διαφορετική υπόθεση για το ποιο στάδιο αποτελεί το βραδύτερο στάδιο (στο μοντέλο Α θεωρούμε ως βραδύτερο στάδιο τη 2η δράση και στο μοντέλο Β την 3η).

Με εφαρμογή γνωστών θεωρητικών σχέσεων για κάθε ένα μοντέλο θα προσδιορίσουμε τις τιμές των διαγνωστικών κριτηρίων στην κάθε περίπτωση και θα τις συγκρίνουμε με τις πειραματικές τιμές τους, όπως δίνονται από τα δεδομένα, σε μία προσπάθεια επιλογής μοντέλου και επιβεβαίωσης ισχύος του.

Μοντέλο Α

$$i = n (i_{ox,r} - i_{red,r}) \quad (6.36)$$

Αν ορίσουμε ως Θ το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας του ηλεκτροδίου από αδιάλυτες ουσίες, στην περίπτωση μερικής κάλυψης το ακάλυπτο τμήμα θα δίνεται από το $1-\Theta$.

$$(6.36) \Rightarrow i = 2[F \cdot K_{ox}^{\circ} \cdot C_{red} \cdot e^{\alpha FE/RT} - F \cdot K_{red}^{\circ} \cdot C_{ox} \cdot e^{-\beta FE/RT}] \quad (6.28)$$

Η (6.28) για το μοντέλο Α, με βραδύτερο στάδιο τη 2η δράση, γίνεται :

$$i = 2F \cdot [K_{ox,2}^{\circ} \cdot 1 \cdot \Theta_{FeOH} \cdot e^{\alpha FE/RT} - K_{red,2}^{\circ} C_{FeOH^+} (1-\Theta_{FeOH}) \cdot e^{-\beta FE/RT}] \quad (4)$$

Εφόσον το 2^ο στάδιο θεωρούμε ότι είναι το βραδύτερο, το 3^ο στάδιο πρέπει να θεωρηθεί σαν στάδιο σε ισορροπία. Επομένως θα ισχύει :

$$i_{ox,3} \approx i_{red,3} \quad \Rightarrow \quad \text{με βάση την 6.28 για } z = 1$$

$$F \cdot K_{ox,3}^{\circ} \cdot 1 \cdot (1-\Theta_{FeOH}) e^{\alpha FE/RT} = F \cdot K_{red,3}^{\circ} C_{H^+} \Theta_{FeOH} \cdot e^{-\beta FE/RT}$$

$$\Rightarrow \frac{\Theta_{FeOH}}{1-\Theta_{FeOH}} = \frac{1}{K_3} (C_{H^+})^{-1} \cdot e^{FE/RT} \quad (5)$$

$$\text{όπου } K_3 = \frac{K_{red,3}^{\circ}}{K_{ox,3}^{\circ}} \quad \text{και} \quad \alpha + \beta = 1$$

Για να γίνει δυνατός ο υπολογισμός των στοιχείων που μας ενδιαφέρουν θα πρέπει να απλουστεύσουμε το σύστημα. Γιαυτό θα κάνουμε την παραδοχή πολύ μικρού ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας. Δηλ. θα δεχτούμε ότι :

$$\Theta_{\text{FeOH}} \ll 1 \Rightarrow 1 - \Theta_{\text{FeOH}} \approx 1 \quad (6)$$

$$(5) \text{ και } (6) \Rightarrow \Theta_{\text{FeOH}} = \frac{1}{K_3} (C_{\text{H}^+})^{-1} \cdot e^{\text{FE}/\text{RT}} \quad (7)$$

$$\text{Αλλά } K_w = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} \quad (8)$$

$$(7) \text{ και } (8) \Rightarrow \Theta_{\text{FeOH}} = \frac{1}{K_3 \cdot K_w} \cdot C_{\text{OH}^-} \cdot e^{\text{FE}/\text{RT}} \quad (9)$$

Ο προσδιορισμός του C_{FeOH^+} που υπεισέρχεται στην εξίσωση (4) γίνεται μέσω του 1ου σταδίου του μοντέλου Α για το οποίο ισχύει :

$$K_1 = \frac{C_{\text{FeOH}^+} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{Fe}^{2+}}} \Rightarrow$$

$$C_{\text{FeOH}^+} = \frac{K_1 \cdot C_{\text{Fe}^{2+}}}{C_{\text{H}^+}} = \frac{K_1}{K_w} C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot C_{\text{OH}^-} \quad (10)$$

Εισαγωγή των (6), (9) και (10) στην εξίσωση (4) δίνει :

$$i = 2F \cdot [K_{\text{ox},2}^{\circ} \cdot \frac{1}{K_3 \cdot K_w} \cdot C_{\text{OH}^-} \cdot e^{\text{FE}/\text{RT}} \cdot e^{\alpha\text{FE}/\text{RT}} - K_{\text{red},2}^{\circ} \cdot \frac{K_1}{K_w} \cdot C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot C_{\text{OH}^-} \cdot e^{-\beta\text{FE}/\text{RT}}] \quad (11)$$

Από την (11) παρατηρούμε ότι :

$$\left(\frac{d \log i}{d \log C_{\text{OH}^-}} \right)_{\text{P,T,E,C}_{\text{Fe}^{2+}}} = P_{\text{OH}^-} = 1$$

$$\text{και } \left(\frac{d \log i}{d \log C_{\text{Fe}^{2+}}} \right)_{\text{P,T,E,pH}} = P_{\text{Fe}^{2+}} = 1$$

Επίσης αν θεωρήσουμε ότι πολώνουμε καθοδικά το ηλεκτρόδιο (δηλ. $E - E_{\text{eq}} \ll 50\text{mV}$)

η (11) μετασχηματίζεται στην :

$$i_{\text{red}} = 2F \cdot K_{\text{red},2}^{\circ} \cdot \frac{K_1}{K_w} \cdot C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot C_{\text{OH}^-} \cdot e^{-\beta\text{FE}/\text{RT}}$$

της οποίας η κλίση Tafel είναι :

$$\frac{dE}{d \log i} = \frac{2,3RT}{\beta F}$$

Αν θεωρήσουμε ότι το $\alpha = 0,5$ τότε $\beta = 1 - \alpha = 0,5$

$$\Rightarrow \frac{dE}{d \log i} = \frac{2,3RT}{0,5F} = 0,12$$

Αν αντίστοιχα θεωρήσουμε ότι πολώνουμε ανοδικά το ηλεκτρόδιο (δηλ. $E - E_{eq} \gg 50\text{mV}$) η (11) μετασχηματίζεται στην :

$$i_{ox} = 2F \cdot K_{ox,2}^{\circ} \cdot \frac{1}{K_3 \cdot K_w} \cdot C_{OH^-} \cdot e^{(1+\alpha)FE/RT}$$

από την οποία προκύπτει για $\alpha = 0,5$

$$\frac{dE}{d \log i} = \frac{2,3RT}{(1+\alpha)F} = \frac{2,3RT}{(1+0,5)F} = 0,04$$

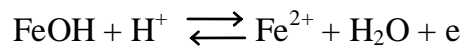
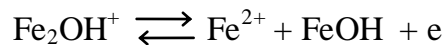
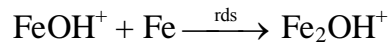
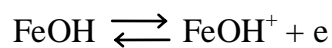
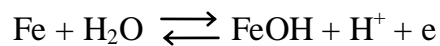
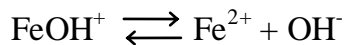
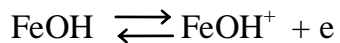
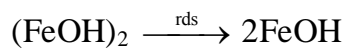
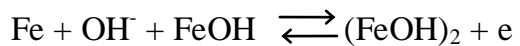
Παρατηρούμε συμφωνία πειραματικών και θεωρητικών τιμών των διαγνωστικών κριτηρίων προσδιορισμού του μηχανισμού της διάλυσης του σιδήρου. Αυτό δείχνει **ΜΕΓΑΛΟ ΒΑΘΜΟ ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΑΣ** ισχύος του μοντέλου Α.

Στη συνέχεια θα πρέπει να επαναληφθεί η θεωρητική επεξεργασία για το μοντέλο Β. Η επεξεργασία αυτή οδηγεί σε ασυμφωνία θεωρητικών και πειραματικών τιμών. Επομένως το μοντέλο Β απορρίπτεται.

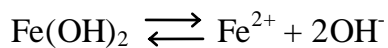
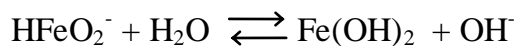
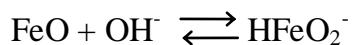
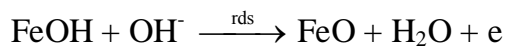
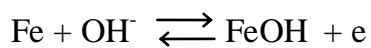
Ο προσδιορισμός ολοκληρώνεται με εκτενέστερη μελέτη και για άλλα πιθανά μοντέλα και συσχέτιση με στοιχεία έρευνας άλλων περιοχών (π.χ. διάβρωσης). Μία τέτοια μελέτη δείχνει ότι εξίσου πιθανοί με τον μηχανισμό Α είναι οι παρακάτω μηχανισμοί Γ-ΣΤ.

Μοντέλο Γ

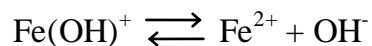
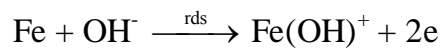
Μοντέλο Δ



Μοντέλο E



Μοντέλο ΣΤ



45. Η υπέρταση έκλυσης O_2 κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος θειϊκού χαλκού ενεργότητας 1 είναι 1,28V. Να βρεθούν:

α) η απαιτούμενη τάση ηλεκτρόλυσης

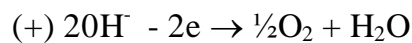
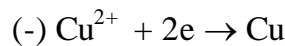
β) η αντίστοιχη τάση ηλεκτρόλυσης αν με χρήση αποπολωτή μηδενιστεί η υπέρταση

γ) η απαιτούμενη τάση αν με χρήση αποπολωτή παύσει η έκλυση οξυγόνου.

Δίνονται: $pH=6$, $E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = +0.3441V$, $E_{OH^{-}/O_2}^{\circ} = +0.4V$

Λύση

Δράσεις κατά την ηλεκτρόλυση :



Η απαιτούμενη τάση ηλεκτρόλυσης ισούται με :

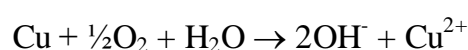
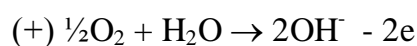
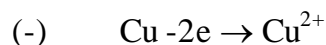
$$E_{app} = - [E_{eq} + \Sigma\eta_i + R \cdot I] \quad (6.18)$$

Εφόσον δεν δίδονται στοιχεία για τον υπολογισμό της πτώσης τάσης λόγω αντίστασης του ηλεκτρολύτη, RI , την αμελούμε. Το E_{eq} είναι το δυναμικό ισορροπίας του αντίστοιχου γαλβανικού στοιχείου, που δημιουργείται μετά την ηλεκτρόλυση δηλ. του :



$$\alpha=1 \quad \alpha_{OH^{-}} = 10^{-8}$$

του οποίου οι δράσεις είναι οι :



Οπότε από το Γ.Σ προκύπτει ότι :

$$E_{\text{eq}} = E^{\circ} - (0,059/2) \log \alpha_{\text{Cu}^{2+}} \alpha_{\text{OH}^-}^2$$

$$\begin{aligned} \text{ή} \quad E_{\text{eq}} &= E^{\circ}_{\text{θετ.ηλεκ}} - E^{\circ}_{\text{αρ.ηλ.}} - (0,059/2) \log [1 \cdot (10^{-8})^2] = \\ &= 0,4 - 0,3441 - (0,059/2) \log (10^{-8})^2 = \\ &= 0,4 - 0,3441 + 0,472 = 0,528\text{V} \end{aligned}$$

$$(\alpha) \quad E_{\text{ηλεκτροδύσης}} = E_{\text{app}} = - (0,528 + 1,28) = -1,808\text{V}$$

$$(\beta) \quad E_{\text{ηλεκτροδύσης}} = - (E_{\text{eq}}) = - 0,528\text{V}$$

(γ) Αν με χρήση αποπολωτή παύσει η έκλυση οξυγόνου δεν συμβαίνει η δράση του θετικού πόλου και επειδή και $\alpha_{\text{Cu}^{2+}} = 1$ προκύπτει ότι :

$$E_{\text{ηλεκτροδύσης}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = - 0,3441\text{V}$$

46. α) Να υπολογιστεί η θεωρητικά απαιτούμενη τάση απόθεσης χαλκού σε κελλί με σύνθεση όμοια με την του κουλομέτρου χαλκού, με $i=0,1\text{A/cm}^2$.

Δίνονται:

Επιφάνεια καθοδικού ηλεκτροδίου : $1,0\text{dm}^2$

Απόσταση ηλεκτροδίων : 5 cm

Ειδική αντίσταση λουτρού : $5,3\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$

Υπέρταση απόθεσης χαλκού : $-0,02\text{V}$

Υπέρταση διάλυσης χαλκού : $-0,02\text{V}$

β) Να γίνουν οι παραπάνω υπολογισμοί, αν το ανοδικό ηλεκτρόδιο είναι ακάθατος Cu.

Δίνονται:

$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}(\text{καθαρός}) = + 0,3441\text{V}$

$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}(\text{ακάθατος}) = + 0,387\text{V}$

Λύση

α) Η απαιτούμενη θεωρητικά τάση απόθεσης του χαλκού ισούται με :

$$E_{\text{H.K}} = E_{\text{app}} = -[E_{\text{eq}} + \Sigma\eta + R\cdot I] \quad (6.18)$$

όπου E_{eq} η τάση στα άκρα του αντίστοιχου γαλβανικού στοιχείου. Ομως αφού πρόκειται για ηλεκτρόλυση χαλκού με ηλεκτρόδια ίδιας καθαρότητας, θα ισχύει :

$$E_{\text{Γ.Σ}} = E_{\text{eq}} = 0$$

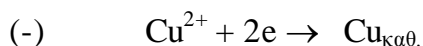
$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} = 5,3 \cdot \frac{5}{1 \cdot 10^2} = 0,265\text{ Ohm}$$

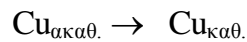
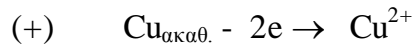
$$I = i \cdot S = 0,1 \cdot 10^2 = 10\text{A}$$

$$\Rightarrow R \cdot I = 0,265 \cdot 10 = 2,65\text{V}$$

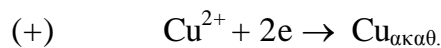
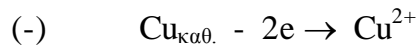
$$\text{και } E_{\text{H.K}} = - (0 + 2,65 + 0,02 + 0,02) = -2,69\text{V}$$

β) Κατά την ηλεκτρόλυση γίνονται οι δράσεις :





Για τον υπολογισμό του $E_{\Gamma.\Sigma}$ θα πρέπει να ληφθούν υπόψη οι δράσεις στο $\Gamma.\Sigma$ που είναι οι αντίστροφες των παραπάνω δηλ. :



$$\Rightarrow E_{\Gamma.\Sigma} = E_{\text{eq}} = 0,387 - 0,3441 + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{1}$$

\swarrow
 $E^{\circ}\delta\epsilon\zeta.\eta\lambda\epsilon\kappa\tau\rho.$

\searrow
 $E^{\circ}\alpha\rho.\eta\lambda\epsilon\kappa\tau\rho.$

$$\Rightarrow E_{\text{eq}} = 0,0429\text{V}$$

$$\Rightarrow E_{\text{H.K}} = E_{\text{app}} = -(0,0429 + 0,02 + 0,02 + 2,65) = -2,7329\text{V}$$

47. Ηλεκτρολύεται υδατικό διάλυμα NiSO_4 με $i=0,1\text{A/cm}^2$. Ποιά τα προϊόντα ηλεκτρόλυσης άν:

α) χρησιμοποιηθεί σαν καθοδικό ηλεκτρόδιο έλασμα Ni και σαν ανοδικό έλασμα Pt

β) χρησιμοποιηθούν ελάσματα Ni σαν ανοδικό και καθοδικό ηλεκτρόδιο

γ) χρησιμοποιηθεί έλασμα Cu αντί ελάσματος Ni σαν κάθοδος και Pt σαν άνοδος.

Δίνονται:

$$\text{Τάση διάσπασης του NiSO}_4 = -1,1\text{V}$$

$$\text{Τάση διάσπασης του H}_2\text{O} = -1,23\text{V}$$

$$\text{Υπέρταση ανοδικής διάλυσης Ni} = -1,75\text{V}$$

$$\text{Υπέρταση έκλυσης O}_2 \text{ επί Ni} = -0,853\text{V}$$

$$\text{Υπέρταση έκλυσης Ni επί Ni} = -0,82\text{V}$$

$$\text{Υπέρταση έκλυσης O}_2 \text{ επί Pt} = -1,49\text{V}$$

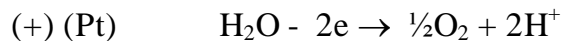
$$\text{Σταθερές εξίσωσης Tafel για υπέρταση H}_2 \text{ επί Ni } \alpha=0,62 \text{ \& } \beta=0,102$$

$$\text{Σταθερές εξίσωσης Tafel για υπέρταση H}_2 \text{ επί Cu } \alpha=0,79 \text{ \& } \beta=0,117$$

Λύση

(α) Υπάρχουν δύο δυνατότητες : Διάσπαση NiSO₄ και διάσπαση H₂O

1η) Διάσπαση NiSO₄

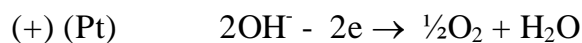


Απαιτούμενη τάση = Τάση διάσπασης + Υπερτάσεις

$$E = - (1,1 + 0,82 + 1,49) = - 3,41\text{V}$$

(Το - δείχνει ότι η τάση θα επιβληθεί, δηλ. θα καταναλωθεί).

2η) Διάσπαση H₂O



$$E = -(1,23 + 1,49 + \text{Υπέρταση έκλυσης H}_2 \text{ επί Ni})$$

Υπέρταση έκλυσης H₂ επί Ni = $\eta_{\text{H}_2, \text{Ni}}$, δηλ.

$$\eta_{\text{H}_2} = \alpha + \beta \log i \quad (8.2)$$

$$= 0,62 + 0,102 \log 0,1 = 0,61\text{V}$$

$$\Rightarrow E = - (1,23 + 1,49 + 0,61) = -3,30V$$

$$E_{\text{διασπ. H}_2\text{O}} < E_{\text{διασπ. NiSO}_4} \Rightarrow$$

Θα διασπαστεί το νερό προς H_2 και O_2

(β) Εμφανίζονται οι εξής δυνατότητες διάσπασης :

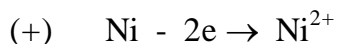
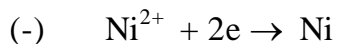
1η) Διάσπαση NiSO_4

Οι δράσεις όπως και στην α' περίπτωση [(-)(Ni) και (+)(Ni)]

2η) Διάσπαση H_2O

Οι δράσεις όπως και στην α' περίπτωση

3η) Διάλυση και απόθεση Ni



Το απαιτούμενο δυναμικό ανάλογα με την κάθε περίπτωση θα είναι :

1°) Διάσπαση NiSO_4

$$E = - (1,1 + 0,82 + 0,853) = -2,773V$$

2°) Διάσπαση H_2O

$$E = - (1,23 + 0,61 + 0,853) = -2,963V$$

3°) Διάλυση και απόθεση νικελίου

$$E = - (1,1 + 0,82 + 1,75) = - 3,67V$$

Από τις τάσεις αυτές η μικρότερη απαιτούμενη είναι αυτή της διάσπασης του NiSO_4 . Επομένως θα διασπαστεί το NiSO_4 προς Ni, O_2 και H^+ .

(γ) Υπάρχουν και πάλι δύο δυνατότητες διάσπασης : του NiSO_4 και του H_2O .

1η) Διάσπαση NiSO_4

Οι δράσεις όπως και στην α' περίπτωση [(-)(Cu), (+)(Pt)]

$$E = -(1,1 + 0,82 + 1,49) = - 3,41 \text{ V}$$

2η) Διάσπαση H₂O

Οι δράσεις όπως και στην α' περίπτωση

$$E = - (1,23 + \text{Υπέρταση έκλυσης H}_2 \text{ επί Cu} + 1,49)$$

$$\text{Υπέρταση έκλυσης H}_2 \text{ επί Cu} = \alpha + \beta \log i$$

$$= 0,79 + 0,117 \log 0,1 = 0,7783 \text{ V}$$

$$E = - (1,23 + 0,7783 + 1,49) = - 3,498 \text{ V}$$

Η μικρότερη απαιτούμενη τάση είναι της διάσπασης του NiSO₄.

Επομένως θα διασπαστεί το NiSO₄ όπως και στην β' περίπτωση.

48. Ηλεκτρολύεται υδατικό διάλυμα 0,1 M CuSO₄ στους 25°C με πυκνότητα ρεύματος 0,1 A/cm². Χρησιμοποιείται κάθοδος από έλασμα χαλκού επιφάνειας 1 cm² και άνοδος από έλασμα λευκόχρυσου επιφάνειας 1 cm² με μεταξύ τους απόσταση 3 cm. Ποια θα είναι τα προϊόντα ηλεκτρόλυσης.

Δίνονται :

$$\text{Tάση διάσπασης του CuSO}_4 = -0,51 \text{ V}$$

$$\text{Tάση διάσπασης του H}_2\text{O} = -1,23 \text{ V}$$

$$\text{Υπέρταση απόθεσης Cu σε Cu} = -0,02 \text{ V}$$

$$\text{Υπέρταση έκλυσης O}_2 \text{ σε Pt} = -1,49 \text{ V}$$

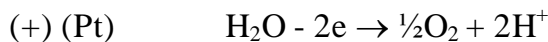
$$\text{Σταθερές Tafel για την υπέρταση έκλυσης H}_2 \text{ σε Cu : } \alpha=0,79 \text{ και } \beta=0,117$$

$$\text{Γραμμομοριακή αγωγιμότητα CuSO}_4 = 310 \text{ mho}\cdot\text{cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Λύση

Υπάρχουν 2 δυνατότητες : διάσπαση CuSO₄ και διάσπαση H₂O.

1°) Διάσπαση CuSO₄



$$\text{Απαιτούμενη τάση} = \text{Tάση διάσπασης} + \text{Υπερτάσεις} + \text{IR}_s$$

$$E_{\text{app}} = - [V_{\text{διασ.}} + \Sigma\eta + \text{IR}_s]$$

$$E_{\text{app},1} = -[0,51 + 0,02 + 1,49 + \text{IR}_s]$$

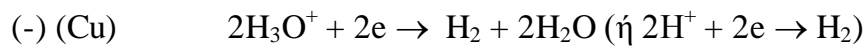
$$R_s = \rho \cdot \frac{1}{S} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{S}$$

$$\Lambda_m = k \cdot \frac{1000}{C} \Rightarrow k = \Lambda_m \cdot \frac{C}{1000} = \frac{310 \cdot 0,1}{1000} = 0,031 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\Rightarrow R_s = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{S} = \frac{1}{0,031} \cdot \frac{3}{1} = 96,77 \text{ Ohm} \Rightarrow \text{IR}_s = 0,1 \cdot 96,77 = 9,677 \text{ V}$$

$$\Rightarrow E_{\text{app},1} = -[0,51 + 0,02 + 1,49 + 9,677] = -11,7 \text{ V}$$

2°) Διάσπαση H₂O



$$E_{\text{app},2} = - [1,23 + V_{\text{H}_2 \text{ επί Cu}} + 1,49 + IR_s]$$

$$V_{\text{H}_2 \text{ επί Cu}} = \alpha + \beta \log i = 0,79 + 0,117 \log 0,1 = 0,7783\text{V}$$

$$\Rightarrow E_{\text{app},2} = - [1,23 + 0,7783 + 1,49 + 9,677] = -13,17\text{V}$$

Επειδή $E_{\text{app},1} < E_{\text{app},2}$ θα διασπαστεί ο CuSO_4 προς προϊόντα : (-) Cu και (+) O_2 .

49. Να υπολογιστεί η τάση ηλεκτρόλυσης διαλύματος FeSO_4 ενεργότητας 0,5 στους 25°C . Δίνονται : $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44\text{V}$, $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2, \text{Pt}} = 1,228\text{V}$, πυκνότητα ρεύματος ηλεκτρόλυσης $0,1\text{A}/\text{cm}^2$, επιφάνεια καθοδικού ηλεκτροδίου σιδήρου 20 cm^2 , απόσταση ηλεκτροδίων 5 cm , $\text{pH} = 4$, γραμμομοριακή αγωγιμότητα λουτρού $454\text{ mho}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, υπέρταση απόθεσης σιδήρου $0,02\text{ V}$, σταθερές Tafel έκλυσης O_2 σε σίδηρο : $\alpha = 0,66$ και $\beta = 0,013$.

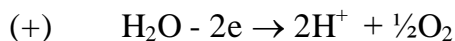
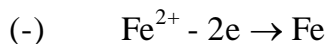
Λύση

Η απαιτούμενη τάση ηλεκτρόλυσης ισούται με :

$$E_{\text{H.K}} = E_{\text{app}} = - [E_{\text{eq}} + \sum \eta_i + R \cdot I]$$

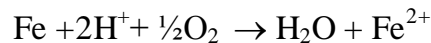
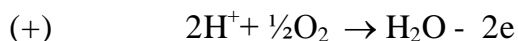
όπου E_{eq} η τάση στα άκρα του αντίστοιχου γαλβανικού στοιχείου.

Δράσεις Η.Κ.



Για τον υπολογισμό του δυναμικού του Γ.Σ. θα πρέπει να ληφθούν υπόψη οι δράσεις στο Γ.Σ που είναι οι αντίστροφες των παραπάνω δηλ.

Δράσεις Γ.Σ.



$$\Rightarrow E_{\text{eq}} = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_{\text{H}^+}^2}{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}} = E^\circ_{\text{δεξ.ηλ.}} - E^\circ_{\text{αρ.ηλ.}} + \frac{0,059}{2} \log \frac{(10^{-4})^2}{0,5}$$

$$= 1,228 - (-0,44) + (0,059/2) (-8) - (0,059/2) \log 0,5 =$$

$$= 1,6682 - 0,236 + 0,0088 = 1,441\text{V}$$

$$\eta_{\text{O}_2} = \alpha + \beta \log I = 0,66 + 0,013 \log (0,1 \cdot 20) = 0,664\text{V}$$

$$R = \rho \cdot \frac{1}{S} = 4,4 \cdot \frac{5}{20} = 1,1 \text{ Ohm}$$

$$R \cdot I = 1,1 \cdot 2 = 2,2 \text{ V}$$

$$\Rightarrow E_{H.K.} = E_{app} = - [1,441 + 0,664 + 0,02 + 2,2] = 4,325 \text{ V}$$

Εύρεση του ρ

$$\rho = \frac{1}{k}$$

$$\Lambda_m = \frac{k \cdot 1000}{C} \Rightarrow k = \frac{\Lambda_m}{1000}$$

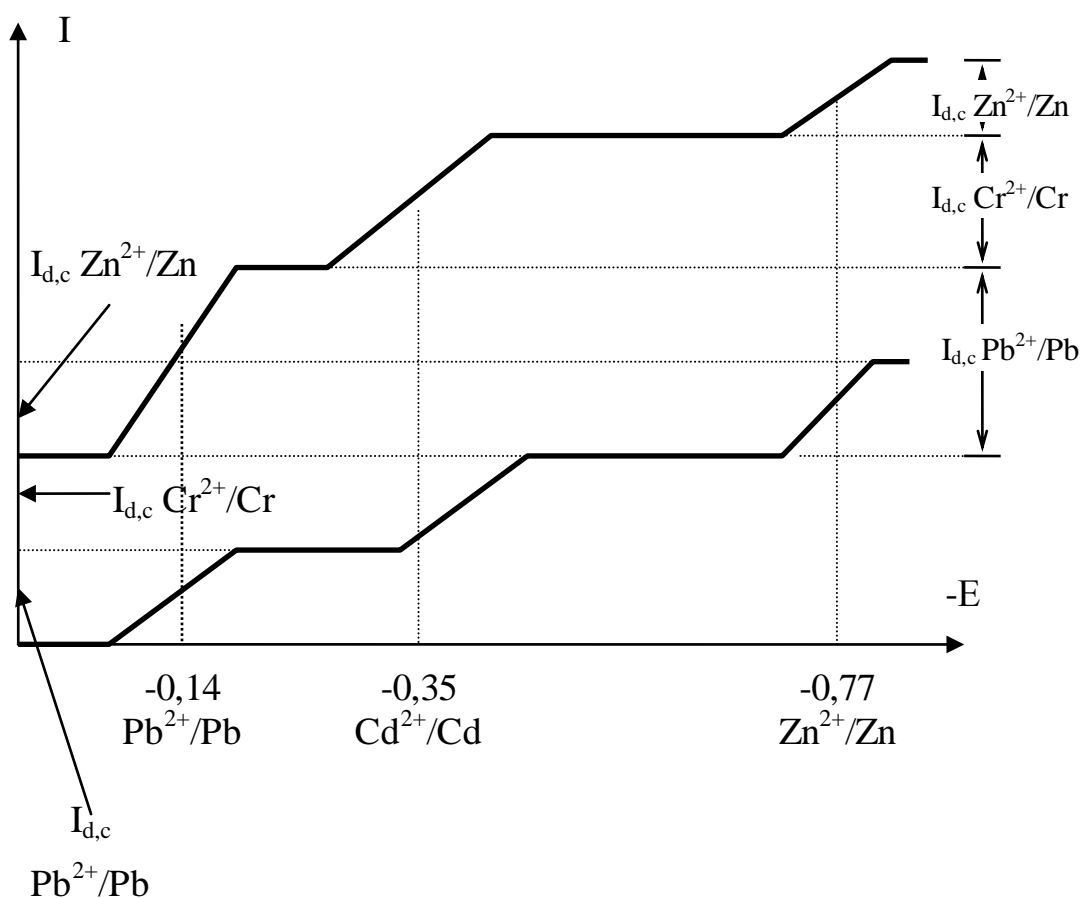
$$\Rightarrow \rho = \frac{1}{k} = \frac{1000}{\Lambda_m \cdot C} = \frac{1000}{454 \cdot 0,5} = 4,405 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$$

50. Να σχεδιαστεί αιτιολογημένα το πολαρογράφημα ενός διαλύματος 0,05M KCl στην περίπτωση που περιέχει ίσες συγκεντρώσεις ιόντων Cd^{2+} , Zn^{2+} και Pb^{2+} και στην περίπτωση που η σχέση των συγκεντρώσεών τους είναι :

$$C_{\text{Zn}^{2+}} : C_{\text{Cd}^{2+}} : C_{\text{Pb}^{2+}} = 1 : 2 : 3$$

$$\text{Δίνονται } E_{1/2 \text{ Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,14 \text{ V}, E_{1/2 \text{ Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,35 \text{ V} \ \& \ E_{1/2 \text{ Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,77 \text{ V}$$

Λύση



Γνωρίζουμε ότι το οριακό ρεύμα διάχυσης είναι ανάλογο της συγκέντρωσης των ιόντων στον κύριο όγκο του διαλύματος. Δηλ. $I_{d,c} = f(C_{ox}, b)$

Επομένως στην πρώτη περίπτωση, επειδή :

$$C_{\text{Pb}^{2+}} : C_{\text{Cd}^{2+}} : C_{\text{Zn}^{2+}} = 1 : 1 : 1,$$

θα ισχύει και

$$I_{d,c,Pb^{2+}} : I_{d,c,Cd^{2+}} : I_{d,c,Zn^{2+}} = 1 : 1 : 1$$

και θα προκύψει το διάγραμμα 1 όπου το ιόν με το μικρότερο καθοδικό δυναμικό θα αποτεθεί πρώτο, μιά και η πολαρογραφική καμπύλη είναι η παράσταση μιας καθοδικής (αναγωγικής) δράσης.

Στη δεύτερη περίπτωση, επειδή :

$$C_{Pb^{2+}}^b : C_{Cd^{2+}}^b : C_{Zn^{2+}}^b = 3 : 2 : 1 \text{ δηλ.}$$

$$C_{Pb^{2+}}^b = 3 C_{Zn^{2+}}^b \text{ και } C_{Cd^{2+}}^b = 2 C_{Zn^{2+}}^b,$$

θα ισχύει και

$$I_{d,c,Pb^{2+}} = 3 I_{d,c,Zn^{2+}} \text{ και } I_{d,c,Cd^{2+}} = 2 I_{d,c,Zn^{2+}}$$

οπότε θα προκύψει το διάγραμμα 2, απλώς σχηματικά τοποθετημένο ως προς τον άξονα των ρευμάτων στη συγκεκριμένη θέση πάνω από το 1 αλλά με κοινά δυναμικά ημίσεως κύματος και για τις δύο περιπτώσεις μιά και πρόκειται για τα ίδια ιόντα και τα $E_{1/2}$ είναι χαρακτηριστικά του είδους αλλά όχι της ποσότητας των ιόντων.

Βιβλιογραφία

1. Ν.Κουλουμπή - Γ.Χρυσουλάκης “*Θεωρητική Ηλεκτροχημεία*”, Αθήνα, 1992.
2. Θ.Ν.Σκουλικίδης “*Φυσικοχημεία ΙΙΙβ - Θεωρητική Ηλεκτροχημεία*”, Αθήνα 1984.
3. Θ.Ν.Σκουλικίδης & συνεργάτες, “*Λογιστικές Ασκήσεις Ηλεκτροχημείας*”.
4. A.Bard, L.Faulkner “*Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*”, J.Wiley and Sons, N.Y, 1980.
5. J.Bockris, A.Reddy “*Modern Electrochemistry, Vol.1 and Vol.2 : An Introduction to an Interdisciplinary Area*”, Plenum Press, N.Y, 1970.
6. C.R.Metz “*Physical Chemistry, Theory and Problems*” Schaums’ outline series, Mc Graw-Hill, N.Y, 1976.
7. R.G.Sillen, P.W.Lange, C.O.Gabrielson “*Problems in Physical Chemistry*” Prentice-Hall Inc, U.S.A, 1961.
8. D.Landolt “*Corrosion et Protection des Métaux*”, EPFL, Suisse, 1981.
9. P.H.Rieger “*Electrochemistry*”, Prentice-Hall Inc.1987.
10. D.R.Crow “*Principles and Application of Electrochemistry*” 2nd Ed., Chapman and Hall Ltd, London, 1981.
11. P.Lerch “*Cours d’Electrochimie Générale*”, EPFL 10 1981/PL.
12. K.K.Sharma “*Problems in Physical Chemistry*”, Vani Educational Books, Delhi, 1986.