

# **ΚΛΑΣΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΕΝΟΤΗΤΑ - 4 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΛΑ**

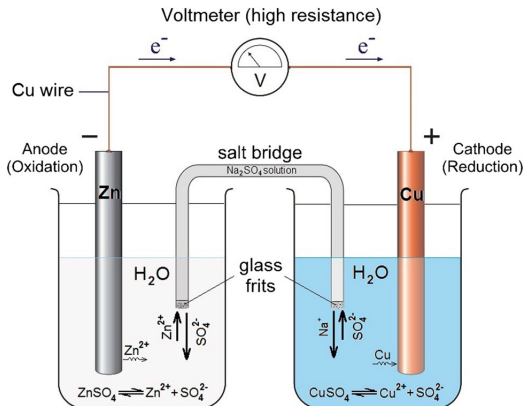
**Σταύρος Κ. Φαράντος**

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, και  
Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ, Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Ηράκλειο, Κρήτη  
<http://fcc.iesl.forth.gr/education/local.html>

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ - ΚΡΗΤΗ 2018**

## Ηλεκτροχημεία - Πειραματική Διάταξη

**Σχήμα:** Συσκευή ηλεκτρόλυσης κατά Daniell (György Inzelt, ChemTexts (2014) 1:2 DOI 10.1007/s40828-014-0002-9).



## Ενεργότητες ουσιών σε Διάλυμα

Για ιδανικά αραιά διαλύματα ισχύει (Νόμος Henry)

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln(m_i/m^\ominus), \quad (1)$$

όπου  $m_i$  η γραμμομοριακότητα της ένωσης  $i$  και  $\mu_i^\ominus$  η αντίστοιχη ποσότητα στην πρότυπη κατάσταση, στην οποία υποθέτουμε ότι  $m^\ominus = m_i$ .

Για πραγματικά διαλύματα ισχύει

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln(\alpha_i), \quad (2)$$

όπου  $\alpha_i$  η ενεργότητα της χημικής ένωσης  $i$ . Ορίζοντας τον αδιάστατο συντελεστή ενεργότητας  $\gamma_i$ , οι ενεργότητες των χημικών ενώσεων δίνονται από τον τύπο

$$\alpha_i = \gamma_i m_i / m^\ominus. \quad (3)$$

Ισχύει

$$\gamma_i \rightarrow 1, \quad m_i \rightarrow m^\ominus. \quad (4)$$

Η πρότυπη κατάσταση είναι ένα υποθετικό διάλυμα γραμμομοριακότητας  $m^\ominus$ , στο οποίο έχουν εξαληφθεί όλες οι αλληλεπιδράσεις που οδηγούν σε αποκλίσεις από την ιδανική κατάσταση.

## Ενεργότητες για διαλύτες

Για καθαρούς διαλύτες και πολύ αραιά διαλύματα ισχύει ο **νόμος του Raoult**

$$x_A = \frac{P_A}{P_A^*}, \quad (5)$$

όπου  $P_A$  η τάση ατμών του διαλύτη στο διάλυμα και  $P_A^*$  η τάση ατμών του καθαρού διαλύτη. Η ενεργότητα του διαλύτη ορίζεται ομοίως ως

$$\alpha_A \rightarrow \gamma_A x_A, \quad \gamma_A \rightarrow 1, \quad x_A \rightarrow 1. \quad (6)$$

Το χημικό δυναμικό του διαλύτη γράφεται

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A. \quad (7)$$

Για  $x_A = 1$ ,  $\mu_A^*$  είναι το χημικό δυναμικό του διαλύτη στην πρότυπη κατάστασή του, σε θερμοκρασία δωματίου και πίεση 1 bar.

## Ενεργότητες Ιόντων σε Διάλυμα

Για διάλυμα άλατος,  $M_p^{+z_+} N_q^{-z_-}$ , το ολικό χημικό δυναμικό γράφεται

$$\begin{aligned}\mu &= p\mu_+ + q\mu_- = p\mu_+^{\ominus} + pRT \ln \alpha_+ + q\mu_-^{\ominus} + qRT \ln \alpha_- \\ &= p\mu_+^{\circ} + pRT \ln \gamma_+ + q\mu_-^{\circ} + qRT \ln \gamma_-.\end{aligned}\quad (8)$$

Τα  $\mu_{\pm}^{\circ}$  αντιστοιχούν στα ιδανικά διαλύματα, και επομένως η απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά περιγράφεται με τους συντελεστές ενεργότητας  $\gamma_{\pm}$ .

Ορίζουμε ως **Μέσο Συντελεστή Ενεργότητα**

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{1/s}, \quad s = p + q, \quad (9)$$

που μας επιτρέπει να εκφράσουμε το χημικό δυναμικό ως

$$\mu = p\mu_+^{\circ} + q\mu_-^{\circ} + sRT \ln \gamma_{\pm}. \quad (10)$$

## Ο Οριακός Νόμος των Debye - Hückel

Οι Συντελεστές Ενεργότητας προσεγγίζονται με τη Θεωρία των Debye - Hückel

[https://en.wikipedia.org/wiki/Debye-Huckel\\_equation](https://en.wikipedia.org/wiki/Debye-Huckel_equation)

$$\ln \gamma_{\pm} = - (F^2 / 8\pi\epsilon N_A RTs N_A RT r_D) (pz_+^2 + qz_-^2) \quad (11)$$

$$= -|z_+ z_-| (F^2 / 8\pi\epsilon N_A RT r_D), \quad pz_+ + qz_- = 0. \quad (12)$$

$F$  είναι η σταθερά του Faraday ( $F = eN_A$ ),  $\epsilon$  η διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη,  $r_D$  συμβολίζει το **Μήκος Θωράκισης** ή Μήκος Debye και  $N_A$  η σταθερά Avocadro.

Εάν ορίσουμε ως **Ιονική Ισχύ Διαλύματος**

$$I = \frac{1}{2} \sum_J (m_J / m^{\ominus}) z_J^2, \quad (13)$$

$$\log \gamma_{\pm} = -1.825 \times 10^6 |z_+ z_-| \left[ I(\rho / \text{gcm}^{-3}) / \epsilon_r^3 (T/K) \right]^{1/2} \quad (14)$$

$$= -A |z_+ z_-| \sqrt{I}. \quad (15)$$

Για το **νερό**, πυκνότητας  $0,997 \text{gcm}^{-3}$  και σχετικής διαπερατότητας  $\epsilon_r = 78,54$  σε θερμοκρασία  $T = 298K$  έχουμε  $A = 0.509$  και ο Οριακός Νόμος δίδει

$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I}. \quad (16)$$

## Ο Βελτιωμένος Νόμος των Debye - Hückel

$$\log \gamma_{\pm} = -A|z_+z_-|\sqrt{I} + AA^*|z_+z_-|I. \quad (17)$$

$A^*$  είναι μια άλλη σταθερά που πρέπει να ορισθεί

## Μη-PV έργο

Έχουμε μάθει να διατυπώνουμε τον πρώτο νόμο της Θερμοδυναμικής ως

$$dU = dq + dw = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (18)$$

θεωρώντας ότι το **παραγόμενο από το σύστημα** έργο είναι της μορφής (**PV**) και χημικής ενέργειας ( $\sum_i \mu_i dn_i$ ).

Εάν όμως το σύστημα παράγει και άλλης μορφής έργο ( $dw_e$ ), π.χ. ηλεκτρική ενέργεια, ο νόμος διατήρησης της ενέργειας γράφεται ως

$$dU = dq + dw = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i + dw_e. \quad (19)$$

Σύμφωνα με τις συμβάσεις που έχουμε δεχθεί, θεωρούμε ότι το έργο  $dw_e$  δίνεται από το σύστημα στο περιβάλλον και είναι αρνητικό.

Εάν εργαζόμαστε σε συνθήκες **σταθερής θερμοκρασίας, πίεσης, και σύστασης** πρέπει τότε να εισάγουμε ως θερμοδυναμική ενέργεια την **Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs (G)**. Πράγματι, η παραπάνω εξίσωση μπορεί να μετασχηματισθεί

$$\begin{aligned} dU - TdS + PdV &= dw_e \\ d(U - TS + PV) &= dw_e \\ dG &= dw_e \end{aligned} \quad (20)$$

Η ισότητα ισχύει για αντιστρεπτές διαδικασίες. Επομένως, το μέγιστο μη-PV έργο που μπορεί να παράξει το σύστημα δίνεται με την μεταβολή της Ελεύθερης Ενέργειας.

Για μη-αντιστρεπτές διαδικασίες ισχύει

$$\begin{aligned} dU - TdS + PdV &< dw_e \\ d(U - TS + PV) &< dw_e \\ dG &< dw_e \end{aligned} \quad (21)$$



## Ηλεκτροχημικά Δυναμικά - 1

Για ιόντα ( $I$ ) με φορτίο  $z_i e$  το έργο ανά μονάδα ποσότητας μεταφερομένων ιόντων στο σύστημα από το άπειρο είναι  $z_i e \phi$ , όπου  $\phi$  το ηλεκτρικό δυναμικό του συστήματος.

Το **Ηλεκτροχημικό Δυναμικό** ορίζεται

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + N_A z_i e \phi = \mu_i + z_i F \phi, \quad (22)$$

όπου  $F$  σταθερά του Faraday ( $F = e N_A$ ) και  $\mu_i$  το χημικό δυναμικό του συστήματος στην **αφόρπιση φάση**.

## Ηλεκτροχημικά Δυναμικά - 2

### Η Διαφορά Δυναμικού στη Διεπιφάνεια Μετάλλου - Διαλύματος

Θεωρούμε ότι υπάρχει ισορροπία μεταξύ μετάλλου και διαλύματος



Τότε

$$\bar{\mu}_M - \{\bar{\mu}_{M^{z+}, solution} + z\bar{\mu}_{e^{-}, metal}\} = 0. \quad (24)$$

Επειδή ισχύει

$$\bar{\mu}_M = \mu_M, \quad (25)$$

$$\bar{\mu}_{M^{z+}, solution} = \mu_{M^{z+}} + zF\phi_{solution}, \quad (26)$$

$$\bar{\mu}_{e^{-}, metal} = \mu_{e^{-}} - F\phi_{metal} \quad (27)$$

Αντικαθιστώντας τις παραπάνω εξισώσεις στην Εξίσωση (24), η Διαφορά Ηλεκτρικού Δυναμικού στη Διεπιφάνεια Μετάλλου - Διαλύματος είναι

$$\Delta\phi = \phi_{solution} - \phi_{metal} = \frac{1}{zF} \{\mu_{M^{z+}} + z\mu_{e^{-}} - \mu_M\} \quad (28)$$

## Ηλεκτροχημικά Δυναμικά - 3

Το χημικό δυναμικό των ιόντων εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους στο διάλυμα

$$\mu_{M^{z+}} = \mu_{M^{z+}}^{\ominus} + RT \ln \alpha_{M^{z+}}, \quad (29)$$

όπου  $\alpha_{M^{z+}}$  είναι οι ενεργότητες των ιόντων στο διάλυμα.

Επομένως, η διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού στη διεπιφάνεια μπορεί να γραφεί ως

$$\begin{aligned} \Delta\phi &= \frac{1}{zF} \{ \mu_{M^{z+}}^{\ominus} + z\mu_{e^{-}} - \mu_M \} + \frac{RT}{zF} \ln \alpha_{M^{z+}} \\ &= \Delta\phi^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \alpha_{M^{z+}} \end{aligned} \quad (30)$$

$\Delta\phi^{\ominus}$  συμβολίζει την **Πρότυπη Διαφορά Δυναμικού**

## Διαφορά Δυναμικού για Αντιδράσεις Οξειδοαναγωγής και Μembrάνης

### Διαφορά Δυναμικού για Αντιδράσεις Οξειδοαναγωγής



$$\Delta\phi = \Delta\phi^\ominus - \frac{RT}{\nu F} \ln \left( \frac{\alpha_{\text{Red}}}{\alpha_{\text{Ox}}} \right) = \Delta\phi^\ominus + \frac{RT}{\nu F} \ln \left( \frac{\alpha_{\text{Ox}}}{\alpha_{\text{Red}}} \right), \quad (32)$$

και  $\alpha_{\text{Ox}}(\text{Red})$  οι ενεργότητες της οξειδωτικής (ανηγμένης) κατάστασης του συστατικού στο διάλυμα.

### Διαφορά Δυναμικού Μembrάνης

$$\Delta\phi = \frac{RT}{\nu F} \ln \left( \frac{\alpha_\beta}{\alpha_\alpha} \right), \quad (33)$$

όπου  $\alpha_\beta(\alpha)$  οι ενεργότητες των διαλυμάτων  $\beta(\alpha)$  που διαχωρίζονται από τη μεμβράνη και βρίσκονται σε ισορροπία.

## Ηλεκτρεγερτική Δύναμη (HEΔ) στοιχείου

### Ορισμός (HEΔ)

Ηλεκτρεγερτική Δύναμη στοιχείου ορίζεται ως η διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο ηλεκτροδίων μετρούμενη όταν δεν υπάρχει ροή ηλεκτρικού ρεύματος και το στοιχείο λειτουργεί αντιστρεπτά.

$$\begin{aligned}
 E &= \phi_{R,metal} - \phi_{L,metal} \\
 &= \phi_{R,metal} - \phi_{solution} + \phi_{solution} - \phi_{L,metal} \\
 &= E_R - E_L.
 \end{aligned}
 \tag{34}$$

$E_R(L) = \phi_{R(L),metal} - \phi_{solution}$  παριστά το δυναμικό του δεξιού ( $R$ ) (αριστερού ( $L$ )) ηλεκτροδίου.

## Εξίσωση Nernst για την HEΔ στοιχείου

Η αντίδραση του στοιχείου γράφεται πάντα στην **Πρότυπη Μορφή**, στην οποία είναι αυθόρμητη,  $HEΔ > 0$ .



Οι αντιδράσεις των ημιστοιχείων γράφονται ως αναγωγές



Η HEΔ ( $E = E_R - E_L$ ) για οποιαδήποτε σύσταση δίδεται από την εξίσωση **Nernst**

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{\nu F} \ln \left( \frac{[\mathbf{Ox}_L][\mathbf{Red}_R]}{[\mathbf{Red}_L][\mathbf{Ox}_R]} \right). \quad (37)$$

$E^\ominus$  είναι η **πρότυπη HEΔ** του στοιχείου, δηλαδή η HEΔ του, όταν όλα τα συστατικά βρίσκονται στις πρότυπες καταστάσεις τους στη δεδομένη θερμοκρασία.

Στην κατάσταση ισορροπίας ισχύει  $E = 0$ ,

$$E^\ominus = \frac{RT}{\nu F} \ln \left( \frac{[\mathbf{Ox}_L]_e [\mathbf{Red}_R]_e}{[\mathbf{Red}_L]_e [\mathbf{Ox}_R]_e} \right) = \frac{RT}{\nu F} \ln K \quad (38)$$

## Υπολογισμός μεταβολών Ελεύθερης Ενέργειας και σταθερά ισορροπίας με τη μέτρηση της HEΔ.

Γνωρίζουμε ότι

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K = -\nu FE^\ominus \quad (39)$$

Επομένως

$$\ln K = \frac{\nu F}{RT} E^\ominus \quad (40)$$

Επίσης

$$\Delta_r G_m = -\nu FE \quad (41)$$

Από την Εξίσωση (20) μπορούμε να συμπεράνουμε ότι, **το μέγιστο εκτελούμενο ηλεκτρικό έργο από το σύστημα, με αντιστρεπτό τρόπο, και ανά αντιδρών γραμμομόριο είναι  $w_e = -\nu FE$ .**

## ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

- 1 Πως ορίζονται οι ενεργότητες σε ένα διάλυμα
- 2 Να εξάγετε τη διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού στη διεπιφάνεια μετάλλου/ιοντικού διαλύματος
- 3 Να εξάγετε τη διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού μεταξύ δύο διαλυμάτων που διαχωρίζονται με μεμβράνη και είναι σε ισορροπία
- 4 Αποδείξτε την Εξίσωση Nernst