

Κεφάλαιο 2: Ηλεκτρολυτικά διαλύματα-Γαλβανικά στοιχεία

Σύνοψη

Η Ηλεκτροχημεία αποτελεί μέρος της Φυσικοχημείας και ασχολείται με τη συμπεριφορά των ηλεκτρολυτικών ουσιών, με την αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος μέσω των ιόντων και με τις ηλεκτροχημικές δράσεις, που προκαλούνται από το ηλεκτρικό ρεύμα ή που παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα. Σε γενικές γραμμές, αποτελεί τομέα της επιστήμης που συνδέει ηλεκτρικά (ρεύμα, δυναμικό) με χημικά φαινόμενα. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι βασικές έννοιες της ηλεκτρολυτικής αγωγής του ηλεκτρικού ρεύματος, ο τρόπος λειτουργίας των γαλβανικών στοιχείων, καθώς επίσης η συσχέτιση των θερμοδυναμικών και ηλεκτροχημικών μεγεθών. Γίνεται η περιγραφή και η σύγκριση της διαφασικής περιοχής μέταλλου/ηλεκτρολύτη με την αντίστοιχη ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη.

Προαπαιτούμενη γνώση

Δεν προαπαιτείται κάποια γνώση γι' αυτό το κεφάλαιο, εκτός των βασικών χημικών εννοιών και μερικών εννοιών από το 1^ο κεφάλαιο.

Εισαγωγή

Η Ηλεκτροχημεία αποτελεί μέρος της Φυσικοχημείας και ασχολείται με τη συμπεριφορά των ηλεκτρολυτικών ουσιών, με την αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος μέσω των ιόντων και κυρίως με τις ηλεκτροχημικές και ηλεκτροδιακές δράσεις, που προκαλούνται από το ηλεκτρικό ρεύμα ή που παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα. Σε γενικές γραμμές, αποτελεί τομέα της επιστήμης που συνδέει ηλεκτρικά (ρεύμα, δυναμικό) με χημικά φαινόμενα.

Τα ηλεκτροχημικά συστήματα έχουν μεγάλη πρακτική σημασία, διότι μέσω αυτών είναι δυνατή η μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική (μπαταρίες Leclanché, Pb, Ni-Cd, Na-S, λιθίου, στοιχεία καύσης κ.ά.), η παρασκευή και ανάκτηση χημικών ουσιών, η αντιμετώπιση της ρύπανσης (ηλεκτροχημική οξειδωση-αναγωγή-απολύμανση), ο ηλεκτροχημικός προσδιορισμός ιόντων, αερίων (pH, Na⁺, K⁺, κτλ.), μέσω εκλεκτικών ηλεκτροδίων, κ.α. Επίσης, έχουν μεγάλη θεωρητική σημασία, διότι με τη βοήθειά τους είναι δυνατός ο προσδιορισμός σημαντικών θερμοδυναμικών μεγεθών (ΔG , ΔH , ΔS).

Οι ηλεκτροχημικοί νόμοι είναι επίσης απαραίτητοι για την κατανόηση πολλών βασικών βιολογικών φαινομένων, όπως δυναμικά μεμβρανών, νευρικοί παλμοί, οξειδωτική φωσφοριλίωση, φωτοσύνθεση κ.ά., ενώ ιδιαίτερα σημαντικές είναι επίσης οι ιδιότητες των ιόντων, των οξέων-βάσεων, καθώς και οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, οι οποίες είναι στενά συνδεδεμένες με τους μεταβολικούς κύκλους στα κύτταρα και στις μεταβολές, που λαμβάνουν χώρα στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος.

Σχεδόν όλοι οι ζωντανοί οργανισμοί αποκτούν την ενέργεια τους, άμεσα ή έμμεσα, από την ενέργεια της ηλιακής ακτινοβολίας. Τα φωτοσυνθετικά κύτταρα απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία και τη χρησιμοποιούν για να οδηγήσουν τα ηλεκτρόνια (e⁻) από το νερό στο διοξείδιο του άνθρακα, σχηματίζοντας προϊόντα πλούσια σε ενέργεια (π.χ. γλυκόζη, άμυλο, κ.ά.) και απελευθερώνοντας O₂ στην ατμόσφαιρα. Σχεδόν όλες οι ενεργειακές μετατροπές στα κύτταρα μπορούν να εντοπισθούν στη ροή των ηλεκτρονίων από το ένα μόριο στο άλλο (από υψηλότερο σε χαμηλότερο ηλεκτροχημικό δυναμικό). Η ροή αυτή είναι ανάλογη με τη ροή των ηλεκτρονίων σ' ένα ηλεκτρικό κύκλωμα, που τροφοδοτείται με ένα γαλβανικό στοιχείο. Σ' όλες αυτές τις αντιδράσεις λαμβάνει χώρα μία οξειδωση (απώλεια ηλεκτρονίων) και μια αναγωγή (πρόσληψη ηλεκτρονίων). Για το λόγο αυτό ονομάζονται οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.

2.1 Ηλεκτρολυτική αγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα δοθούν συνοπτικά μερικές ιδιότητες των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, οι οποίες είναι απαραίτητες για την κατανόηση των διεργασιών, που λαμβάνουν χώρα κατά τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος μέσω αυτών.

Η ροή του ηλεκτρικού ρεύματος διαμέσου ενός αγωγού οφείλεται στη μεταφορά ηλεκτρικών φορτίων από ένα σημείο υψηλού αρνητικού δυναμικού, σε ένα σημείο με χαμηλότερο δυναμικό. Η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος στους ηλεκτρονικούς αγωγούς (π.χ. μέταλλα, ημιαγωγοί) γίνεται, υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου, με τη μετακίνηση των ηλεκτρονίων διαμέσου του αγωγού, χωρίς τα άτομα ή τα ιόντα που υπάρχουν στον αγωγό να λαμβάνουν μέρος σ' αυτή τη διεργασία.

Αντίθετα, η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος στην υγρή κατάσταση γίνεται με τη βοήθεια φορτισμένων σωματιδίων, των ιόντων, τα οποία ονομάζονται *κατιόντα* και *ανιόντα* και δημιουργούνται κατά τη διάσπαση μιας ηλεκτρολυτικής ουσίας. Σε αυτή τη περίπτωση όμως, η μεταφορά φορτίου συνοδεύεται και με μεταφορά μάζας. Επιπλέον, οι διεργασίες αγωγής του ηλεκτρικού ρεύματος σε συστήματα, όπου συμμετέχει και η υγρή φάση, είναι πολυπλοκότερες αυτής των ηλεκτρονικών αγωγών και συνοδεύονται συχνά και με μεταβολές στη χημική σύσταση πολλών από τα συστατικά τους.

Μέταλλα	Αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος μέσω ηλεκτρονίων (π.χ. Cu, Fe)
Ημιαγωγοί	Αγωγή μέσω ηλεκτρονίων (n-τύπου) και οπών (p-τύπου) (π.χ. Si, TiO ₂ , GaAs)
Ηλεκτρολυτικοί αγωγοί	Αγωγή μέσω ιόντων (κατιόντων και ανιόντων) (π.χ. HCl, NaCl, H ₃ PO ₄)
Ηλεκτρολυτικά τήγματα	Δημιουργία ελεύθερων ιόντων μέσω αύξησης της θερμοκρασίας
Μικτοί αγωγοί	Αγωγή μέσω ηλεκτρονίων και ιόντων (π.χ. Li _x TiS ₂)
Στερεοί ηλεκτρολύτες	Στερεές ουσίες με δυνατότητα ενός εκ των ιόντων να μετακινούνται, ειδικά σε υψηλές θερμοκρασίες (π.χ. AgI, ZrO ₂)

Πίνακας 2.1: Αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος.

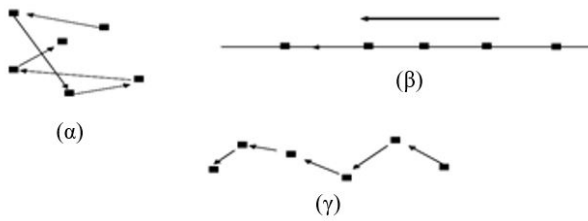
Η μοριακή συμπεριφορά των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, με απουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, μπορεί, σε πρώτη προσέγγιση, να θεωρηθεί ανάλογη των καθαρών υγρών. Η ύπαρξη όμως φορτισμένων σωματιδίων στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες του διαλυτικού μέσου (π.χ. διηλεκτρική σταθερά), ιδιαίτερα σε πολύ μικρές αποστάσεις από το ιόν. Έτσι, ενώ στις περιπτώσεις των καθαρών υγρών οι ιδιότητες καθορίζονται από τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του υγρού, στις περιπτώσεις των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων οι ιδιότητές τους καθορίζονται από τις αλληλεπιδράσεις ιόντος-ιόντος και ιόντος-διαλύτη, λόγω του γεγονότος ότι οι δυνάμεις Coulomb, που αναπτύσσονται μεταξύ τους, είναι πολύ ισχυρότερες από τις αντίστοιχες μεταξύ των ουδέτερων μορίων.

Η κίνηση των ιόντων, με απουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, είναι αποτέλεσμα της θερμικής κίνησης και λαμβάνει χώρα με μία διαδοχή αλμάτων ή ενεργών μετατοπίσεων, από τη μία θέση ισορροπίας σε κάποια άλλη, ισοδύναμη ενεργειακά, χωρίς όμως να επέρχεται μεταφορά φορτίου. Αντίθετα η εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, αλλάζει τη συμπεριφορά των ιόντων, τα οποία πλέον αποκτούν μία *συνιστώσα κίνησης* προς τη διεύθυνση του πεδίου με αποτέλεσμα τη μεταφορά των θετικών και αρνητικών φορτίων προς τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια (Σχήμα 2.1).

Στοιχείο/Χημική Ένωση	T (K)	ρ (Ω cm)
Au	273	$2.06 \cdot 10^{-6}$
Cu	273	$1.55 \cdot 10^{-6}$
Hg	273	$9.43 \cdot 10^{-5}$
H ₂ O	273	$6.33 \cdot 10^7$
H ₂ O	298	$1.56 \cdot 10^7$
10^{-1} KCl	298	77.6
10^{-3} KCl	298	6808.3
1 M CH ₃ COOH	298	769.2
10^{-4} M CH ₃ COOH	298	70289

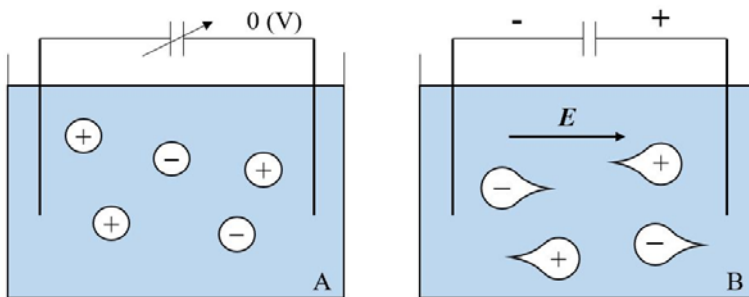
Πίνακας 2.2: Ειδική αντίσταση διαφόρων αγωγών.

Ο αριθμός των μετακινήσεων των ιόντων που οφείλεται στο ηλεκτρικό πεδίο είναι πολύ μικρότερος του αντίστοιχου που οφείλεται στη θερμική κίνηση, πλεονεκτεί όμως λόγω του γεγονότος, ότι τα ιόντα κινούνται σε ορισμένη κατεύθυνση, συμβάλλοντας έτσι στην αγωγή του ρεύματος.



Σχήμα 2.1: Κίνηση ενός ιόντος με απουσία πεδίου (α), με παρουσία πεδίου (β) και με παρουσία θερμικής κίνησης και ηλεκτρικού πεδίου (γ).

Για την ηλεκτρολυτική αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.2, χρειάζονται, εκτός των ιόντων στην υγρή φάση, δύο ηλεκτρονικοί αγωγοί, ως επί το πλείστον μέταλλα, τα οποία ονομάζονται ηλεκτρόδια (άνοδος, κάθοδος) και των οποίων οι φυσικές και χημικές ιδιότητες παίζουν καθοριστικό ρόλο στην απόδοση αγωγής του ρεύματος. Επίσης, απαραίτητη προϋπόθεση είναι και η ύπαρξη ενός ηλεκτρικού πεδίου, προερχόμενου από εξωτερική πηγή τάσης, με τη βοήθεια του οποίου γίνεται η μετακίνηση των ιόντων μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Απουσία πεδίου, όπως και στην περίπτωση των ηλεκτρονικών αγωγών, η κίνηση των ιόντων είναι τυχαία (θερμική κίνηση) και δεν συνεισφέρει στην αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος.



Σχήμα 2.2: Κίνηση των ιόντων σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα: (Α) απουσία ηλεκτρικού πεδίου, (Β) παρουσία ηλεκτρικού πεδίου.

Τα στάδια, που κατά κύριο λόγο είναι υπεύθυνα για την αγωγή του ρεύματος σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, είναι τα ακόλουθα:

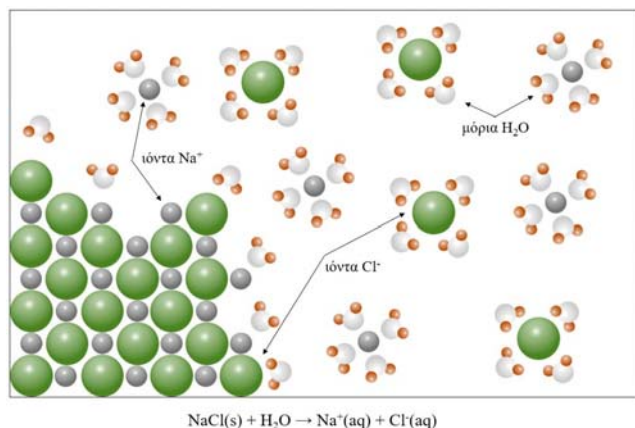
- μετακίνηση των ιόντων από το εσωτερικό του διαλύματος στην περιοχή του ηλεκτροδίου,
- απόδοση ή πρόσληψη ηλεκτρονίων από τα ηλεκτρόδια,
- ηλεκτρονική αγωγή με τη μετακίνηση των ηλεκτρονίων εξωτερικά από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο, κατά τον κλασικό τρόπο.

2.1.1 Ηλεκτρολυτικοί αγωγοί

Οι ουσίες, οι οποίες ιονίζονται και απελευθερώνουν κατιόντα και ανιόντα στο ηλεκτρολυτικό μέσο και είναι υπεύθυνες για την αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος, ονομάζονται *ηλεκτρολύτες* ή *ηλεκτρολυτικές ουσίες*. Κατά κύριο λόγο, ανήκουν στις κατηγορίες των ανόργανων ή οργανικών οξέων και βάσεων και στα άλατα. Διακρίνονται σε *γνήσιους* και σε *εν δυνάμει ηλεκτρολύτες*, ανάλογα με το αν τα ιόντα προϋπάρχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα της ουσίας ή δημιουργούνται από χημικές δράσεις αυτής με το ηλεκτρολυτικό μέσο. Το φαινόμενο της απελευθέρωσης των ιόντων ονομάζεται *ηλεκτρολυτική διάσπαση* και ανάλογα με τον τρόπο που αυτή γίνεται, διακρίνονται σε *ηλεκτρολυτικά διαλύματα* και *ηλεκτρολυτικά τήγματα*.

Στους περίπτωση των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, που αποτελούν και τη σημαντικότερη κατηγορία, αυτά προκύπτουν από τη διάλυση ενός ηλεκτρολύτη σε ηλεκτρολυτικά μέσα (νερό, μεθανόλη, ακετονιτρίλιο κτλ.).

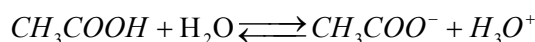
Στους ισχυρούς ηλεκτρολύτες, η διάλυση οφείλεται στην παρεμβολή του διαλύτη ανάμεσα στα ιόντα του πλέγματος, τα οποία, λόγω της μεγάλης διηλεκτρικής σταθεράς του διαλύτη (π.χ. νερό), ελαττώνουν την ηλεκτροστατική έλξη τους, με αποτέλεσμα τη χαλάρωση του χημικού δεσμού, που τα κρατά στο πλέγμα. Το φαινόμενο αυτό συνοδεύεται ταυτόχρονα με τη δέσμευση μορίων του διαλύτη γύρω από το κεντρικό ιόν. Η διεργασία αυτή ονομάζεται *επιδιαλύτωση* και δημιουργεί ένα ενιαίο και σταθερό ενεργειακά είδος, το οποίο αποτελείται από το κεντρικό ιόν και την *πρωτεύουσα στοιβάδα επιδιαλύτωσης* (Σχήμα 2.3 και Παράρτημα).



Σχήμα 2.3: Διάλυση στο νερό και επιδιαλύτωση ενός γνήσιου ηλεκτρολύτη (NaCl).

Σύμφωνα με τις σύγχρονες απόψεις για τη δομή των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, είναι αποδεκτό το ακόλουθο φυσικό πρότυπο: Τα ιόντα θεωρούνται συμπαγείς σφαίρες με ακτίνα ίση με την κρυσταλλογραφική και περιβάλλονται από μία στοιβάδα από μόρια του διαλύτη που είναι ισχυρά δεσμευμένα στο κεντρικό ιόν. Το κεντρικό ιόν, μαζί με την πρωτεύουσα στοιβάδα επιδιαλύτωσης, αποτελούν ένα ενιαίο σύνολο το οποίο περιβάλλεται από μία επιπλέον στοιβάδα συναρμογής από μόρια του διαλύτη. Ο διαλύτης, εκτός των δύο αυτών περιοχών, θεωρείται ως ένα συνεχές διηλεκτρικό μέσο.

Αντίθετα στη περίπτωση των *εν δυνάμει ηλεκτρολυτών*, η διάσταση και η δημιουργία των φορέων του ηλεκτρικού ρεύματος οφείλεται στην αντίδραση του διαλυτικού μέσου με τον ηλεκτρολύτη, όπως φαίνεται και στην παρακάτω εξίσωση, για τη διάσταση του οξικού οξέος.



Επιπλέον, οι ηλεκτρολύτες, ανάλογα με το βαθμό διάστασής τους, διακρίνονται σε *ισχυρούς* και σε *ασθενείς*. Ισχυροί ηλεκτρολύτες στη περίπτωση των υδατικών διαλυμάτων, είναι τα άλατα και τα ισχυρά ανόργανα οξέα και οι ισχυρές ανόργανες βάσεις, ενώ στους ασθενείς ηλεκτρολύτες ανήκουν τα οργανικά οξέα και βάσεις, οι φαινόλες, τα ασθενή ανόργανα οξέα κτλ. Η διάκριση αυτή όμως είναι σχετική και εξαρτάται άμεσα από το διαλυτικό μέσο.

Τέλος, η δημιουργία φορέων του ηλεκτρικού ρεύματος στα τήγματα οφείλεται στην υπερνίκηση των ελκτικών δυνάμεων, που συγκρατούν τα ιόντα του ηλεκτρολύτη στο κρυσταλλικό πλέγμα, λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ελεύθερων ιόντων.

2.1.2 Αγωγιμότητα ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων

Στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα, με όμοιο τρόπο με αυτόν στους ηλεκτρονικούς αγωγούς, η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος μπορεί να περιγραφεί με το γνωστό νόμο του Ohm, ο οποίος ισχύει για τους ηλεκτρονικούς αγωγούς και ο οποίος δίνει την πτώση τάσης (δυναμικού) V σε Volt, που παρατηρείται κατά τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος έντασης I σε Ampere, από έναν αγωγό:

$$V = RI \quad (2.1)$$

όπου R με διαστάσεις Ohm, είναι η *αντίσταση*, που προβάλλει ο αγωγός στη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος και δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (2.2)$$

όπου ρ η ειδική αντίσταση του διαλύματος, l το μήκος και A η διατομή, τα οποία αποτελούν τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αγωγού. Οι διαστάσεις της ειδικής αντίστασης ρ είναι Ohm m.

Το αντίστροφο της αντίστασης ονομάζεται *αγωγιμότητα* και δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$S = \frac{1}{R} \quad (2.3)$$

Στο διεθνές σύστημα μονάδων η αγωγιμότητα εκφράζεται σε *Siemens (S)*. Ισχύει δε $1 \text{ S} = 1 \text{ Ohm}^{-1}$.

Ορίζοντας την *ειδική αγωγιμότητα του διαλύματος* ως $\sigma = \rho^{-1}$ η εξίσωση 2.2 τροποποιείται σε:

$$\kappa = \frac{1}{R} \frac{l}{A} \quad (2.4)$$

όπου κ η *ειδική αγωγιμότητα*, R η ωμική αντίσταση, l το μήκος και A η διατομή του αγωγού. Η μονάδα της ειδικής αγωγιμότητας είναι το S m^{-1} και παριστάνει την αγωγιμότητα ενός κύβου ακμής 1 m.

Για τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα ο νόμος του Ohm ισχύει όταν:

- ο αριθμός των φορέων του ηλεκτρικού ρεύματος είναι ανεξάρτητος του εφαρμοζόμενου δυναμικού (δε λαμβάνει χώρα διάσπαση της ουσίας) και
- η ταχύτητα κίνησης των φορέων του ρεύματος είναι ανάλογη της έντασης (βαθμίδας) του δυναμικού.

Σε αντίθεση με τους ηλεκτρονικούς αγωγούς, όπου η αγωγιμότητα καθορίζεται μόνο από την πυκνότητα και την ευκινησία των ηλεκτρονίων στον αγωγό, στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα η αγωγιμότητα εξαρτάται, επιπλέον, και από το είδος του ηλεκτρολύτη, δηλαδή από το φορτίο των ιόντων που απελευθερώνονται, καθώς και από τη συγκέντρωσή του.

Σε αντιστοιχία με τους ηλεκτρονικούς αγωγούς, η ειδική αγωγιμότητα ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος, που περιέχει έναν 1:1 ηλεκτρολύτη (π.χ. NaCl) δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\kappa = F \sum z_i C_i u_i \quad (2.5)$$

όπου z το σθένος του ιόντος, C η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη και u η λεγόμενη *ευκινησία* των ιόντων στο διάλυμα.

Η ευκινησία και στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα ορίζεται ως ο λόγος της ορικής ταχύτητας, με την οποία κινούνται τα ιόντα στο ηλεκτρολυτικό μέσο, προς την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου. Διαφορετικές ευκινησίες, λόγω διαφορετικότητας των ιόντων σημαίνει και διαφορετική συνεισφορά του κάθε ιόντος στην αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος. Ιόντα με τη μεγαλύτερη ευκινησία θα μεταφέρουν το μεγαλύτερο κλάσμα ρεύματος. Το κλάσμα της ολικής ποσότητας ρεύματος, που μεταφέρει ένα είδος ιόντος, ονομάζεται *αριθμός μεταφοράς*, t , και δίνεται από τη παρακάτω σχέση, για τα κατιόντα και ανιόντα αντίστοιχα:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-}, \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \quad (2.6)$$

όπου u^+ και u^- η ευκινησία των κατιόντων και ανιόντων αντίστοιχα.

Για λόγους συγκρισιμότητας των διάφορων ηλεκτρολυτικών αγωγών είναι αναγκαία η εισαγωγή ενός μεγέθους μέτρησης της αγωγιμότητας ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, το οποίο να περιλαμβάνει τις ιδιαιτερότητες που προαναφέρθηκαν, δηλαδή τη συγκέντρωση και τα φορτία (σθένος) των ιόντων της ηλεκτρολυτικής ουσίας.

Για το λόγο αυτό ορίζεται η *ισοδύναμη αγωγιμότητα* Λ , ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος, ως μέγεθος, το οποίο επιτρέπει τη σύγκριση των διάφορων ηλεκτρολυτών, ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση και το σθένος των ιόντων που απαρτίζουν τον ηλεκτρολύτη:

$$\Lambda = 1000 \frac{\kappa}{Cz} \quad (2.7)$$

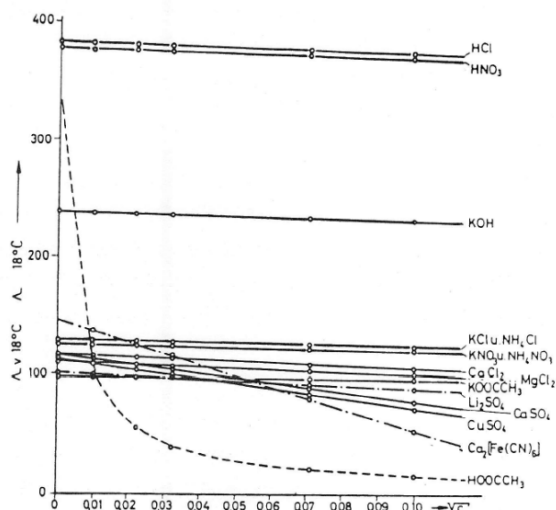
όπου κ η ειδική αγωγιμότητα των επί μέρους ιόντων του ηλεκτρολύτη με διαστάσεις $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{grequin}^{-1}$, C η συγκέντρωση και z το σθένος τους.

Πειραματικές μετρήσεις της εξάρτησης της ισοδύναμης αγωγιμότητας από τη συγκέντρωση αποδεικνύει, ότι η ελάττωσή της συγκέντρωσης οδηγεί σε αύξηση της ισοδύναμης αγωγιμότητας, Λ . Η μέγιστη τιμή, που λαμβάνει η Λ σε συνθήκες άπειρης αραιώσης, ονομάζεται *ισοδύναμη αγωγιμότητα άπειρης αραιώσης*, συμβολίζεται με Λ° και αποτελεί χαρακτηριστικό μέγεθος για κάθε ηλεκτρολυτική ουσία, για σταθερή θερμοκρασία και διαλυτικό μέσο.

Η μαθηματική εξίσωση, που περιγράφει την εξάρτηση της Λ από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη, στη περίπτωση των ισχυρών ηλεκτρολυτών, δίνεται από τον τύπο του Onsager:

$$\Lambda = \Lambda^\circ - (A + B\Lambda^\circ)\sqrt{C} \quad (2.8)$$

όπου A και B συντελεστές, που περιέχουν χαρακτηριστικές παραμέτρους του ηλεκτρολύτη και του ηλεκτρολυτικού μέσου (σθένος, διηλεκτρική σταθερά, κτλ). Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.4 η Λ , σύμφωνα με την εξίσωση 2.8, είναι γραμμική συνάρτηση της τετραγωνικής ρίζας της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 2.4: Εξάρτηση της ισοδύναμης αγωγιμότητας διάφορων ηλεκτρολυτικών ουσιών από τη τετραγωνική ρίζα της συγκέντρωσης, σύμφωνα με την εξίσωση 2.8.

Ο λόγος της αύξησης της αγωγιμότητας ενός διαλύματος με μείωση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, οφείλεται στο γεγονός, ότι εξασθενούν τα λεγόμενα *επιβραδυντικά* φαινόμενα και ελαχιστοποιείται η επίδραση τους στην ωμική συμπεριφορά του διαλύματος. Με τον όρο *επιβραδυντικά* φαινόμενα εννοούνται αυτό της *ασυμμετρίας*, το *ηλεκτροφορητικό φαινόμενο* και το *φαινόμενο δημιουργίας ζευγών ιόντων* (βλ. Παράρτημα 2, τέλος κεφαλαίου). Τα τρία αυτά φαινόμενα σε συνθήκες άπειρης αραιώσης εκμηδενίζονται, με αποτέλεσμα την ευκολότερη μετακίνηση των ιόντων στο διάλυμα.

Σημαντική είναι επίσης η διαφορά, ως προς την αγωγιμότητα, μεταξύ των ισχυρών και ασθενών ηλεκτρολυτών. Ενώ στους ισχυρούς ηλεκτρολύτες η διάσταση είναι εξ αρχής πλήρης, στους ασθενείς η αρχικά χαμηλή τιμή της οδηγεί, μέσω της αραιώσης, σε αύξηση της διάστασής τους κι επομένως σε αύξηση της αγωγιμότητας του διαλύματος (Σχήμα 2.4, διακεκομμένη καμπύλη).

Για τους ασθενείς ηλεκτρολύτες η τροποποιημένη εξίσωση Onsager δίνεται από την εξίσωση 2.9:

$$A = \alpha \left(A^\circ - (A + BA^\circ) \sqrt{\alpha C} \right) \quad (2.9)$$

όπου α ο βαθμός διάστασης του ασθενούς ηλεκτρολύτη.

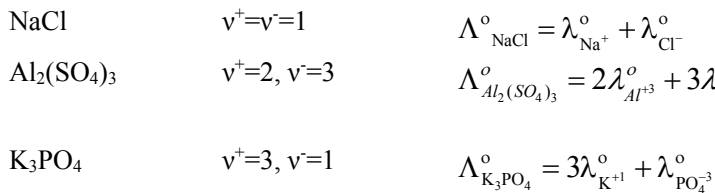
Σε διάλυμα με περισσότερα είδη ιόντων, κάθε ιόν συνεισφέρει ανεξάρτητα από τα άλλα στη συνολική αγωγιμότητα του διαλύματος. Σύμφωνα με το νόμο της ανεξαρτησίας των ιόντων του Kohlrausch, η ισοδύναμη αγωγιμότητα ενός άλατος, σε συνθήκες άπειρης αραιώσης, ισούται με το άθροισμα των ισοδύναμων αγωγιμοτήτων άπειρης αραιώσης των επί μέρους κατιόντων και ανιόντων. Έτσι, στην περίπτωση ενός ισχυρού ηλεκτρολύτη με μοριακό τύπο $A_{\nu+}B_{\nu-}$ ισχύει:

$$A^\circ = \nu_+ \lambda_+^\circ + \nu_- \lambda_-^\circ \quad (2.10)$$

όπου $\lambda_+^\circ, \lambda_-^\circ$ οι ισοδύναμες αγωγιμότητες των κατιόντων και ανιόντων, αντίστοιχα, σε συνθήκες άπειρης αραιώσης, και ν_+ και ν_- οι αριθμοί των κατιόντων και ανιόντων στη μονάδα του χημικού τύπου.

Γνωρίζοντας τις ισοδύναμες αγωγιμότητες των κατιόντων και ανιόντων, μπορεί να υπολογισθεί η ισοδύναμη αγωγιμότητα άπειρης αραιώσης ενός ηλεκτρολύτη.

Παραδείγματα

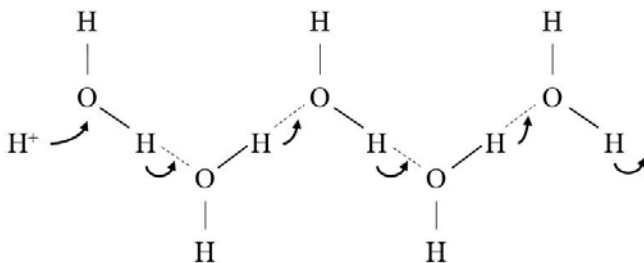


Οι λόγοι $\lambda_+^\circ / \Lambda^\circ$ και $\lambda_-^\circ / \Lambda^\circ$ λέγονται *αριθμοί μεταφοράς των ιόντων (t)* και παριστάνουν το κλάσμα του ρεύματος, που άγεται από κάθε ιόν (Λ° ισοδύναμη αγωγιμότητα άπειρης αραιώσης του ηλεκτρολύτη). Στον Πίνακα 2.3 δίνονται οι ισοδύναμες αγωγιμότητες διαφόρων αντιπροσωπευτικών ιόντων.

Ιόν	λ (S m ² mol ⁻¹)	Ιόν	λ (S m ² mol ⁻¹)
H ⁺	0.0350	OH ⁻	0.0199
Na ⁺	0.0050	Cl ⁻	0.0076
K ⁺	0.0074	Br ⁻	0.0078
Mg ²⁺	0.0106	F ⁻	0.0054
Cu ²⁺	0.0107	NO ₃ ⁻	0.0071
Ca ²⁺	0.0119	CO ₃ ²⁻	0.0139

Πίνακας 2.3: Ισοδύναμη αγωγιμότητα διαφόρων ιόντων.

Σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 2.3, σε αντίθεση με τα περισσότερα ιόντα, που έχουν λ° της αυτής τάξης μεγέθους, τα ιόντα H⁺ και OH⁻ σε ιδατικά διαλύματα παρουσιάζουν πολύ μεγάλες τιμές ισοδύναμης αγωγιμότητας. Οι μεγάλες αυτές τιμές δεν μπορούν να δικαιολογηθούν ως συνέπεια της ανεξαρτησίας της κίνησης των ιόντων H⁺ και OH⁻, όταν επιπλέον ληφθεί υπόψη η σύζευξη που λαμβάνει χώρα μεταξύ των μορίων του νερού. Σύμφωνα με νεώτερες απόψεις, στα διαλύματα αυτά λειτουργεί ένας ειδικός μηχανισμός, όπου τα πρωτόνια ανταλλάσσονται ανάμεσα σε γειτονικά μόρια του νερού. Με αυτόν τον τρόπο προκαλείται μια διαρκής καταστροφή και αναδημιουργία των μορίων αυτών, με αποτέλεσμα την ταχύτερη μεταφορά φορτίου. Ονομάζεται «*μηχανισμός Grotthuss*» και λαμβάνει χώρα όταν πρωτόνια μεταφέρονται με τη διαμεσολάβηση δεσμών υδρογόνου μεταξύ διαφορετικών μορίων νερού (Σχήμα 2.5).



Σχήμα 2.5: Ανταλλαγή πρωτονίων μεταξύ γειτονικών μορίων νερού, σύμφωνα με το μηχανισμό Grotthuss.

Παράδειγμα

Ποιά είναι η ισοδύναμη αγωγιμότητα άπειρης αραιώσης του MgCl_2 ;

Λύση

Με χρήση της εξίσωσης 2.10 και των τιμών λ° για τα ιόντα του Mg^{+2} και του Cl^- , από τον Πίνακα 2.3 υπολογίζεται η Λ° του MgCl_2 .

$$\Lambda_{\text{MgCl}_2}^\circ = \lambda_{\text{Mg}^{+2}}^\circ + 2\lambda_{\text{Cl}^-}^\circ = 0.0106(\text{Sm}^2\text{mol}^{-1}) + 2 \cdot 0.0076(\text{Sm}^2\text{mol}^{-1}) = 0.0258(\text{Sm}^2\text{mol}^{-1})$$

2.1.3 Συντελεστής ενεργότητας-Ιονική ισχύς ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων

Η απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά των ηλεκτρολυτών, λόγω των διάφορων αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων και των μορίων του διαλύτη στο ηλεκτρολυτικό μέσο, περιγράφεται επίσης με δύο πολύ σημαντικές παραμέτρους, το *συντελεστή ενεργότητας των ιόντων*, γ και την *ιονική ισχύ ενός διαλύματος*, I .

Η συμπεριφορά των ιόντων ενός ηλεκτρολύτη παραπέμπει στην εκδοχή, ότι η συγκέντρωσή τους στο διάλυμα είναι μικρότερη από εκείνη που προβλέφθηκε, γεγονός που οφείλεται στις διάφορες αλληλεπιδράσεις (π.χ. επιβραδυντικά φαινόμενα, κτλ.), οι οποίες επιτρέπουν μέρος μόνο της συγκέντρωσης των ιόντων να συμβάλλει στην αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος. Στη πραγματικότητα υπάρχει μία ενεργή συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη, η οποία ονομάζεται *ενεργότητα*, a και η οποία συνδέεται με τη συγκέντρωση C με τη παρακάτω σχέση:

$$a_i = \gamma_i C_i \quad (2.11)$$

όπου γ_i ο *συντελεστής ενεργότητας* του εκάστοτε ιόντος i , ο οποίος παίρνει τιμές μεταξύ του 0 και 1. Χαμηλές τιμές σημαίνουν μεγάλη απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά, ενώ το αντίθετο ισχύει για τις υψηλές τιμές του. Όταν τα διαλύματα είναι πολύ αραιά, δηλαδή βρίσκονται σε συνθήκες άπειρης αραιώσης, τότε ο συντελεστής γ τείνει στη μονάδα και η συγκέντρωση C είναι ίση με την ενεργότητα a . Ο συντελεστής ενεργότητας των κατιόντων και ανιόντων ξεχωριστά δεν μπορεί να προσδιορισθεί πειραματικώς. Για το λόγο αυτό εισάγεται ο μέσος συντελεστής ενεργότητας γ_{\pm} , ως το γεωμετρικό μέσο των επί μέρους συντελεστών, βάσει του οποίου αποδίδονται οι αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά και στα δύο είδη ιόντων.

Επιπλέον, ο Lewis εισήγαγε και μία άλλη σημαντική παράμετρο, η οποία λαμβάνει υπόψη της και το σθένος των ιόντων και η οποία ονομάζεται *ιονική ισχύς* του διαλύματος, I και δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2 \quad (2.12)$$

όπου C_i η γραμμομοριακή συγκέντρωση του ιόντος i με σθένος z_i .

Για παράδειγμα για το KCl συγκέντρωσης C (mol L^{-1}) θα ισχύει:

$$I = \frac{I}{2} (C_{K^+} z_{K^+}^2 + C_{Cl^-} z_{Cl^-}^2)$$

Για την ίδια συγκέντρωση C υδατικών διαλυμάτων KCl, Na₂SO₄ και CuSO₄ η ιονική ισχύς τους, I, θα είναι αντίστοιχα, C, 3C και 4C.

Άρα, ίδια συγκέντρωση διαφορετικών ισχυρών ηλεκτρολυτών οδηγεί σε διαφορετικές αποκλίσεις, ως προς την ιονική ισχύ των διαλυμάτων τους.

Στη περίπτωση των πολύ αραιών διαλυμάτων, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων είναι πολύ μικρές και η ιονική ισχύς τείνει στο 0, ενώ σε πυκνά διαλύματα η ιονική ισχύς παίρνει υψηλές τιμές. Όσο μεγαλύτερη είναι η ιονική ισχύς, τόσο μεγαλύτερη είναι η απόκλιση του διαλύματος από την ιδανική συμπεριφορά.

Σε διαλύματα ισχυρών ηλεκτρολυτών μεταξύ του συντελεστή ενεργότητας γ_{\pm} και της ιονικής ισχύος I, ισχύει μία πολύ σημαντική σχέση, που δίνει το συντελεστή ενεργότητας ενός ιόντος στο διάλυμα, ως συνάρτηση της ιονικής ισχύος του όλου διαλύματος. Για σχετικά αραιά διαλύματα ισχυρών ηλεκτρολυτών η σχέση αυτή, η οποία ονομάζεται και *ορικός τύπος των Debye-Hückel*, δίνεται από τη παρακάτω εξίσωση:

$$\log \gamma_{\pm} = -Az_{+}z_{-}\sqrt{I} \quad (2.13)$$

όπου z το σθένος του ιόντος και A μια παράμετρος που εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη. Για υδατικά διαλύματα στους 25 °C η τιμή της είναι 0.509.

Ο *ορικός τύπος των Debye-Hückel* χρησιμοποιείται στην Ηλεκτροχημεία για την εύρεση των συντελεστών ενεργότητας των ιόντων.

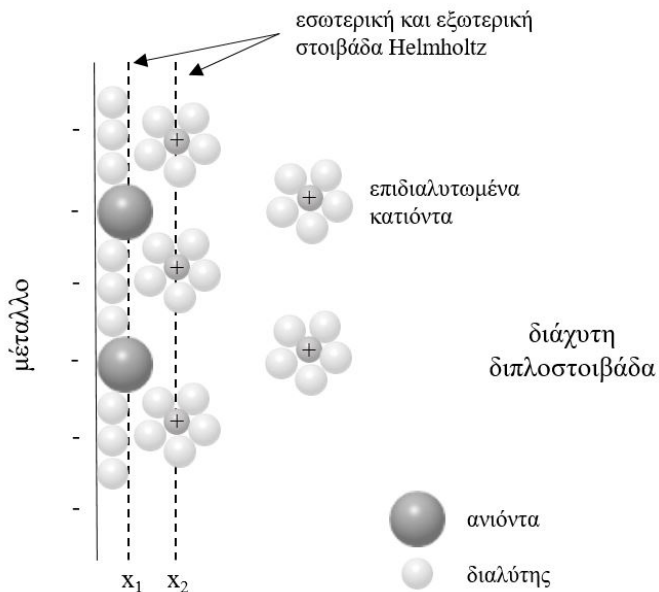
2.2 Ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα

Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή του κεφαλαίου, το δεύτερο στάδιο για την αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος, σε έναν ηλεκτρολυτικό αγωγό, είναι η μεταφορά φορτίου από το εσωτερικό του διαλύματος σε ένα συνήθως μεταλλικό αγωγό, διεργασία η οποία συνοδεύεται και με ηλεκτροχημικές δράσεις. Η μεταφορά φορτίου από το διάλυμα στον ηλεκτρονικό αγωγό ή αντίστροφα αποτελεί το σημαντικότερο στάδιο της αγωγής του ηλεκτρικού ρεύματος στα ηλεκτροχημικά συστήματα και συνδέεται άμεσα με τις ιδιότητες που έχει η περιοχή, η οποία βρίσκεται μεταξύ του μεταλλικού ή ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου και του διαλύματος.

Γενικά, η περιοχή που δημιουργείται μεταξύ δύο διαφορετικών φάσεων ονομάζεται *διαφασική περιοχή* και παρουσιάζει ιδιότητες τελείως διαφορετικές από αυτές που ισχύουν στο εσωτερικό των επί μέρους φάσεων. Η περιοχή συνεπαφής, που το πάχος της είναι αυτό μιας μονοατομικής στοιβάδας, ονομάζεται *διεπιφάνεια*. Στην επιστήμη της Ηλεκτροχημείας το ενδιαφέρον εστιάζεται περισσότερο στις διαφασικές περιοχές, οι οποίες δημιουργούνται κατά την εμβάπτιση ενός μεταλλικού ηλεκτροδίου, ή ενός ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου, σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα και οι οποίες έχουν την ιδιαιτερότητα να είναι ηλεκτρικά φορτισμένες. Σε αυτή την περίπτωση η διαφασική περιοχή ονομάζεται *ηλεκτρική ή ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα* και αποτελεί περιοχή, η οποία καθορίζει πρακτικά τη συμπεριφορά του συστήματος μέταλλο/ηλεκτρολύτης ή του αντίστοιχου ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης. Για το λόγο αυτό έντονη ήταν και είναι η προσπάθεια της επιστημονικής κοινότητας για την κατανόηση της δομής και των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα σε αυτή, χωρίς ακόμη να υπάρχει πλήρης αποδοχή μιας και μόνο θεωρίας.

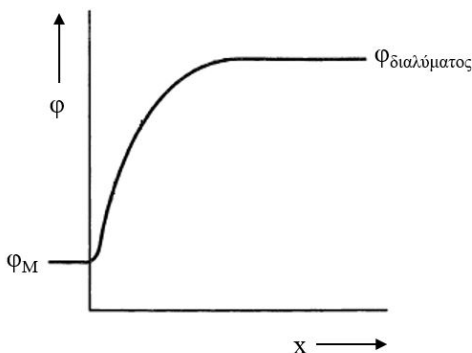
Η εμβάπτιση του μεταλλικού ηλεκτροδίου στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση, κυρίως στο μεταλλικό ηλεκτρόδιο, ενός φορτίου, που οφείλεται συνήθως στην περίσσεια των ηλεκτρονίων στο μέταλλο, το οποίο, μετά την αποκατάσταση της ηλεκτρονικής ισορροπίας, είναι ίσο με το αντίστοιχο θετικό φορτίο από τη πλευρά του διαλύματος, που δημιουργείται σαν αποτέλεσμα της παρουσίας ιόντων και διπόλων του διαλύτη προσροφημένων στην επιφάνειά του.

Στην περίπτωση των μεταλλικών ηλεκτροδίων το ενδιαφέρον εστιάζεται, κατά κύριο λόγο, στην πλευρά του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, λόγω του γεγονότος ότι η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων από την πλευρά του μετάλλου είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την αντίστοιχη στο διάλυμα, με αποτέλεσμα η αποκατάσταση ισορροπίας να μην επηρεάζει σημαντικά την κατανομή του φορτίου στο μέταλλο (Σχήμα 2.7).



Σχήμα 2.6: Πρότυπο της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας στην επαφή μέταλλο/ηλεκτρολύτης, όταν το μέταλλο είναι αρνητικά φορτισμένο.

Σύμφωνα με τις σύγχρονες απόψεις, σχετικά με τη δομή της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας, στη πλευρά του διαλύματος η στοιβάδα που υπάρχει αποτελείται από περισσότερα του ενός στρώματα (Σχήμα 2.6). Σε επαφή με την εξωτερική επιφάνεια του μετάλλου βρίσκεται ένα μονομοριακό στρώμα από μόρια του διαλύτη (νερό) και από ειδικά προσροφημένα συστατικά του διαλύματος (ουδέτερα μόρια, μη επιδιαλυτωμένα ιόντα κτλ.), τα οποία και καθορίζουν το πάχος x_1 της στοιβάδας αυτής, η οποία ονομάζεται *εσωτερική στοιβάδα* ή *εσωτερικό επίπεδο Helmholtz (IHP)*. Μετά από την εσωτερική στοιβάδα Helmholtz υπάρχει ένα στρώμα, που αποτελείται από εφυδατωμένα (επιδιαλυτωμένα) ιόντα, κυρίως αντίθετου φορτίου από αυτό του μεταλλικού ηλεκτροδίου, τα οποία δημιουργούν την *εξωτερική στοιβάδα Helmholtz (OHP)* πάχους x_2 . Η εσωτερική και η εξωτερική στοιβάδα Helmholtz δημιουργούν μαζί τη λεγόμενη *σταθερή διπλοστοιβάδα* (Σχήμα 2.6). Πέρα από αυτή και προς το εσωτερικό του διαλύματος εκτείνεται μία τρισεδιάστατη περιοχή, η οποία αποτελείται από ιόντα με φορτίο αντίθετο αυτού του ηλεκτροδίου, ονομάζεται *διάχυτη διπλοστοιβάδα* ή *στοιβάδα Gouy-Chapman* και το πάχος της μπορεί να φθάσει σε αραιά διαλύματα μερικές εκατοντάδες Angstroms. Η περίσσεια φορτίου σε αυτή την περιοχή συνεχώς ελαττώνεται όσο πλησιάζουμε το εσωτερικό του διαλύματος (bulk), όπου ισχύει η αρχή της ηλεκτροουδετερότητας.



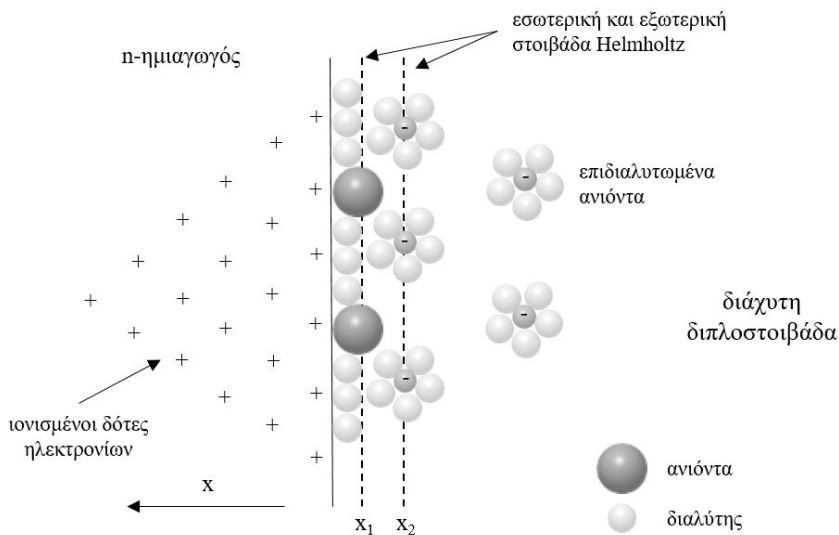
Σχήμα 2.7: Μεταβολή του δυναμικού της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας με την απόσταση, από τη διαφανική περιοχή μέταλλου-ηλεκτρολύτη.

Από ηλεκτρική άποψη η ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα που προαναφέρθηκε, μπορεί να προσομοιωθεί με έναν ηλεκτρικό πυκνωτή, ο οποίος έχει σαν διηλεκτρικό μέσο τα μόρια του διαλύτη και σπλισμούς από τη μία μεριά τη μεταλλική επιφάνεια και από την άλλη τα εξωτερικά όρια της διάχυτης διπλοστοιβάδας. Με τον τρόπο αυτό η μελέτη της χωρητικότητας του συστήματος, C , μας επιτρέπει να διευκρινίσουμε τα

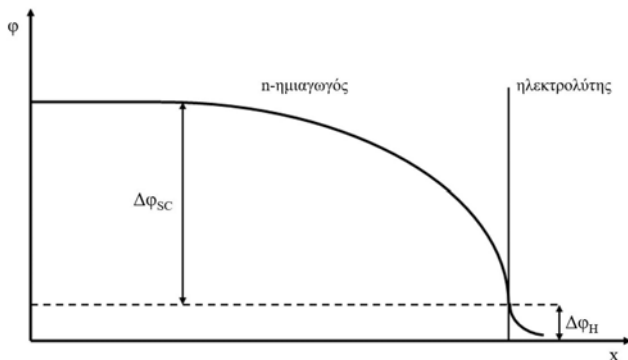
χαρακτηριστικά της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας, που δημιουργείται μεταξύ ενός μετάλλου κι ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος.

Σε αντιστοιχία με όσα προαναφέρθηκαν, η εμφάνιση ενός ημιαγωγίου ηλεκτροδίου σε κατάλληλο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, όπως θα δούμε στα επόμενα κεφάλαια, δημιουργεί επίσης μία ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα, η οποία όμως λόγω της κατά τάξεις μεγέθους μικρότερης συγκέντρωσης φορέων στον ημιαγωγό, σε σύγκριση με τα μεταλλικά ηλεκτρόδια, εκτείνεται όχι μόνο στην περιοχή του ηλεκτρολύτη, αλλά και σε σημαντικό βαθμό και στο εσωτερικό του ημιαγωγού (Σχήμα 2.8). Για ημιαγωγία ηλεκτρόδια, με προσμίξεις της τάξης των 10^{15} - 10^{17} cm^{-3} και συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη της τάξης των 0.1-1 M, η έκταση της διαφασικής περιοχής από την πλευρά του ημιαγωγού είναι τουλάχιστον δεκαπλάσια από αυτή του ηλεκτρολύτη (Σχήμα 2.9). Ο τρόπος μελέτης της είναι ίδιος με αυτόν της περίπτωσης των μετάλλων.

Στη Φωτοηλεκτροχημεία των ημιαγωγών ενδιαφέρον παρουσιάζει, κατά κύριο λόγο, η διαφασική περιοχή, που εκτείνεται στο εσωτερικό του ημιαγωγού, η λεγόμενη *στοιβάδα απογύμνωσης* (βλ. κεφάλαιο 3), στην οποία οφείλονται πολλές από τις χαρακτηριστικές φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες των ημιαγωγίων υλικών.



Σχήμα 2.8: Πρότυπο της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας στην επαφή n-ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης (κατάσταση απογύμνωσης).



Σχήμα 2.9: Μεταβολή του δυναμικού της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας με την απόσταση στη διαφασική περιοχή n-ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη. $\Delta\phi_{sc}$: πτώση τάσης στη στοιβάδα απογύμνωσης, $\Delta\phi_H$: πτώση τάσης στη στοιβάδα Helmholtz.

Στο σημείο αυτό είναι δόκιμο να δοθεί σε αδρές γραμμές ο τρόπος, με τον οποίο γίνεται η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα και συγκεκριμένα στην υγρή φάση. Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή του κεφαλαίου, μία σε βάθος θεώρηση των φαινομένων, που άπτονται της ηλεκτρολυτικής

αγωγής του ηλεκτρικού ρεύματος, μπορεί ο αναγνώστης να βρει στη βιβλιογραφία που επισυνάπτεται στο τέλος του κεφαλαίου.

Η εμφάνιση ενός μεταλλικού ηλεκτροδίου σ' ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα φέρνει σε επαφή δύο διαφορετικές φάσεις (στερεό-υγρό), οι οποίες, σε περίπτωση ύπαρξης ηλεκτρονικής ισορροπίας, δημιουργούν μεταξύ τους μία περιοχή, η οποία ονομάζεται στο γενικό της ορισμό *ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα*.

Στο Σχήμα 2.2 δίνεται ένα απλό ηλεκτροχημικό σύστημα, το οποίο αποτελείται από έναν ηλεκτρολυτικό αγωγό που περιέχει διαλυμένη την ηλεκτρολυτική ουσία σε πλήρη διάσταση, και από δύο μεταλλικές ράβδους, οι οποίες ονομάζονται ηλεκτρόδια. Η εφαρμογή ενός κατάλληλου εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου με σύνδεση των ηλεκτροδίων στους πόλους μιας πηγής έχει σαν αποτέλεσμα τη μετακίνηση των ιόντων στο διάλυμα έτσι, ώστε τα κατιόντα να οδεύουν από το εσωτερικό προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) και τα ανιόντα αντίστοιχα προς το θετικό ηλεκτρόδιο (άνοδος). Η κίνηση αυτή των ιόντων ονομάζεται *ιονική μεταφορά* και είναι η διεργασία, η οποία είναι υπεύθυνη για την αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος από το εσωτερικό του διαλύματος έως τις παρυφές της διάχυτης διπλοστοιβάδας. Η εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου δεν αλλάζει τη δομή της διπλοστοιβάδας στα δύο ηλεκτρόδια, αλλάζει όμως τη συγκέντρωση των ιόντων σε αυτή, τα οποία, λόγω των ελκτικών δυνάμεων, μετακινούνται προς τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Τα ιόντα αυτά μπορούν να πλησιάσουν την επιφάνεια του μεταλλικού ηλεκτροδίου σε απόσταση ίση ή μεγαλύτερη από το πάχος της εσωτερικής στοιβάδας Helmholtz. Η απαγορευτική αυτή αρχή έχει σαν αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια, τα οποία προσλαμβάνονται ή αποβάλλονται από τα αντίστοιχα ιόντα, να κινούνται εντός του διαλύματος κατά μία διαδρομή ίση τουλάχιστον με το πάχος της εσωτερικής στοιβάδας Helmholtz. Η συγκεκριμένη μεταφορά φορτίου αποτελεί τη σημαντικότερη διεργασία αγωγής του ηλεκτρικού ρεύματος σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα και καθορίζει τις ηλεκτροχημικές δράσεις, που λαμβάνουν χώρα στα επί μέρους ηλεκτρόδια. Η πρόσληψη ή αποβολή ηλεκτρονίων από τα ιόντα όμως έχει σαν αποτέλεσμα τη διατάραξη της ισορροπίας μεταξύ του εσωτερικού του διαλύματος και της διπλοστοιβάδας, ως προς τις συγκεντρώσεις των κατιόντων και ανιόντων. Η διαταραχή αυτή (διαφορά συγκεντρώσεων) αναιρείται με την είσοδο στην περιοχή ομοειδών ιόντων, που καταλαμβάνουν τις θέσεις αυτών που έχουν ήδη αντιδράσει. Η διεργασία καθορίζεται από τη διάχυση, η οποία είναι και υπεύθυνη για τη μεταφορά του φορτίου από τις παρυφές της διάχυτης διπλοστοιβάδας έως τη θέση αντίδρασης (πρόσληψη ή απόδοση των ηλεκτρονίων).

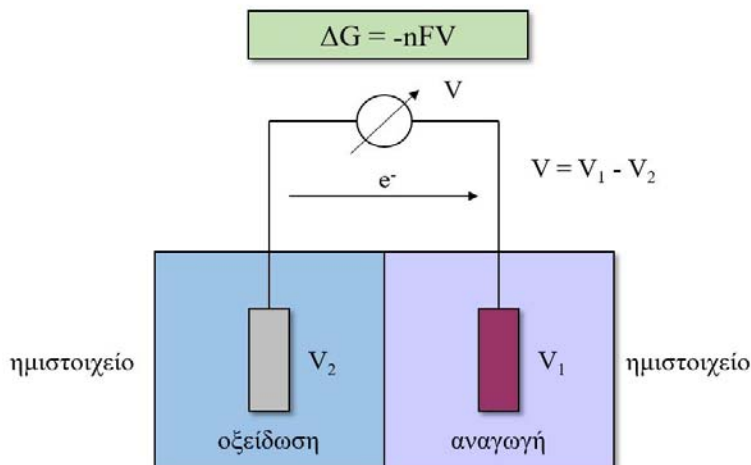
Ανακεφαλαιώνοντας, μπορούμε να πούμε ότι σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος γίνεται από το εσωτερικό του διαλύματος έως τις παρυφές της διάχυτης διπλοστοιβάδας υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου μέσω της ιονικής μεταφοράς, κατόπιν με τη διάχυση και τελικά με την πρόσληψη ή αποβολή των ηλεκτρονίων από τα ιόντα ή, γενικότερα, από ηλεκτροενεργές ουσίες.

2.3 Γαλβανικά Στοιχεία-Ημιστοιχεία

Ηλεκτροχημικά συστήματα, στα οποία είναι δυνατή η ροή του ηλεκτρικού ρεύματος και η οποία υπόκειται στους νόμους του Faraday ονομάζονται *γαλβανικά ή ηλεκτρολυτικά στοιχεία*.

Η ανακάλυψη των γαλβανικών στοιχείων από τους Galvani και Volta τον 18^ο αιώνα μπορεί να θεωρηθεί, χωρίς υπερβολή, ως η στιγμή γέννησης της Ηλεκτροχημείας. Τα γαλβανικά στοιχεία ως πηγές ενέργειας παρουσιάζουν, σε σχέση με τις αντίστοιχες θερμικές πηγές, ορισμένα σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως: η χημική ενέργεια, που υπάρχει σε αυτά, μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρική, χωρίς το ενδιάμεσο στάδιο της μετατροπής της σε θερμική ενέργεια. Οι κοινές μπαταρίες του εμπορίου αποτελούν τη μοναδική δυνατότητα αποθήκευσης ενέργειας σε σχετικά μικρό χώρο, για μεγάλο χρονικό διάστημα. Επιπλέον, η ενέργεια αυτή αποθηκεύεται στη πιο γενική και εύκολα χρησιμοποιούμενη μορφή της, δηλαδή αυτή της ηλεκτρικής ενέργειας. Τα στοιχεία αυτά αποτελούν μια εύκολη και φορητή πηγή ηλεκτρικής ενέργειας, κατάλληλη για τη χρησιμοποίησή της σε ηλεκτρονικά συστήματα, που βρίσκονται εκτός δικτύου.

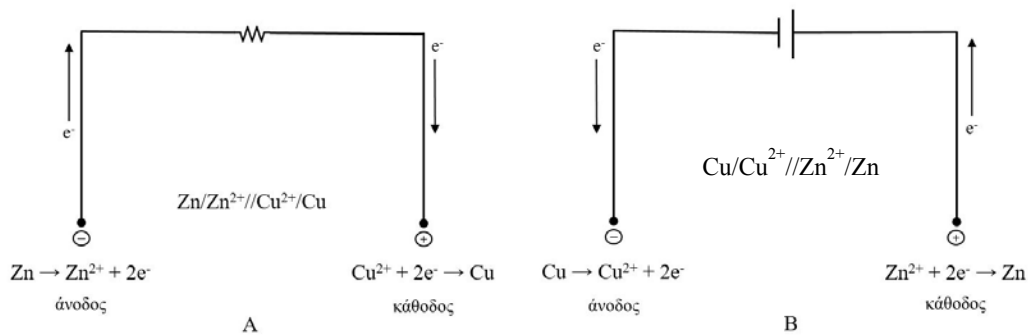
Από θερμοδυναμική άποψη κάθε ηλεκτροχημικό στοιχείο είναι ένα ετερογενές σύστημα ορισμένου αριθμού διαδοχικών αγωγικών φάσεων, οι οποίες βρίσκονται σε ηλεκτρική επαφή και ανάμεσα τους μια τουλάχιστον φάση είναι ηλεκτρολυτικός αγωγός, ενώ οι ακραίες φάσεις είναι πάντα ηλεκτρονικοί αγωγοί, που αποτελούν και τους πόλους του στοιχείου. Κάθε ηλεκτροχημικό στοιχείο περιλαμβάνει δύο συστήματα μεταλλικού (ηλεκτρονικού) αγωγού-ηλεκτρολυτικού διαλύματος, που ονομάζονται ημιστοιχεία ή ηλεκτρόδια. Τα δύο αυτά συστήματα έρχονται σε ηλεκτρική επαφή εξωτερικά μέσω ηλεκτρονικών αγωγών και εσωτερικά μέσω ενός πορώδους διαφράγματος, το οποίο επιτρέπει την ηλεκτρική επαφή, ενώ εμποδίζει ταυτόχρονα την ανάμιξη των διαλυμάτων (Σχήμα 2.10). Μπορεί όμως η επαφή των δύο ημιστοιχείων να είναι και άμεση, όταν χρησιμοποιείται κοινός ηλεκτρολύτης.



Σχήμα 2.10: Σχηματική παράσταση ενός γαλβανικού στοιχείου.

Γαλβανικά στοιχεία ονομάζονται εκείνα τα ηλεκτροχημικά συστήματα, στα οποία, μετά από σύνδεση των ηλεκτροδίων εξωτερικά με έναν ηλεκτρονικό αγωγό λαμβάνουν χώρα αυθόρμητα οξειδοαναγωγικές (ηλεκτροχημικές) δράσεις με τη συμμετοχή των ηλεκτρονίων, οι οποίες μετατρέπουν την αποθηκευμένη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική (Σχήμα 2.11 Α). Πρόκειται για στοιχεία τα οποία έχουν ευρεία πρακτική εφαρμογή και στα οποία ανήκουν οι επαναφορτιζόμενες ή μη μπαταρίες και τα στοιχεία καύσης.

Ηλεκτρολυτικά στοιχεία, από την άλλη πλευρά, ονομάζονται εκείνα τα ηλεκτροχημικά συστήματα, στα οποία η εφαρμογή ενός εξωτερικού δυναμικού μεγαλύτερου από το δυναμικό που αντιστοιχεί στη κατάσταση ισορροπίας, έχει σαν αποτέλεσμα την έναρξη ηλεκτροχημικών αντιδράσεων (Σχήμα 2.11 Β). Σε αυτές τις περιπτώσεις, λαμβάνει χώρα, αντίστροφα, μετατροπή της ηλεκτρικής σε χημική ενέργεια. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η ηλεκτροχημική σύνθεση διαφόρων χημικών ενώσεων.



Σχήμα 2.11: Σχηματική παράσταση του στοιχείου Daniel, σε γαλβανικό (Α) και σε ηλεκτρολυτικό στοιχείο (Β).

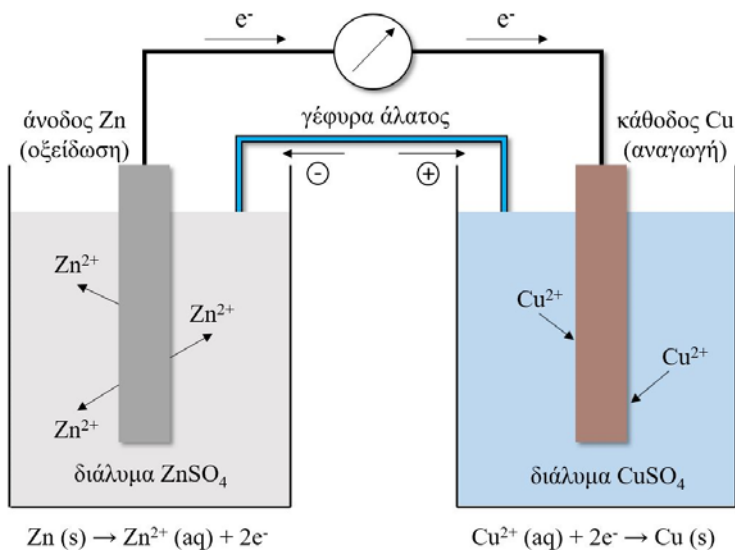
Εκτός από τις πρακτικές εφαρμογές, τα ηλεκτροχημικά στοιχεία χρησιμοποιούνται, λόγω της δυνατότητας ακριβών μετρήσεων, για τον προσδιορισμό σημαντικών θερμοδυναμικών παραμέτρων μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης, όπως η ενθαλπία, η σταθερά ισορροπίας, ο συντελεστής ενεργότητας κ.ά.

Επίσης, με βάση τη σχέση η οποία υπάρχει ανάμεσα στο ρεύμα που περνά μέσα από ένα γαλβανικό στοιχείο και τις χημικές δράσεις που το συνοδεύουν, τα γαλβανικά στοιχεία χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

- *Αντιστρεπτά γαλβανικά στοιχεία*, όταν κάθε δράση που συντελείται στο στοιχείο αντιστρέφεται, όταν αντιστραφεί η φορά του ρεύματος (π.χ. στοιχείο Weston, Daniell, Clark).
- *Μη αντιστρεπτά γαλβανικά στοιχεία*, όταν υπάρχει έστω και μια χημική δράση που, ενώ σχετίζεται με το ρεύμα, είναι ανεξάρτητη από τη φορά του (στοιχείο Leclanche, αλκαλικά στοιχεία, στοιχεία Hg, κ.ά.).

Στο Σχήμα 2.12 παρουσιάζεται, για διδακτικούς σκοπούς, το στοιχείο Daniell, η λειτουργία του οποίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρότυπο λειτουργίας ενός γαλβανικού στοιχείου.

Το στοιχείο Daniell αποτελείται από τα ημιστοιχεία Zn/Zn^{2+} (SO_4^{2-}) και Cu/Cu^{2+} (SO_4^{2-}). Το κάθε ημιστοιχείο αποτελείται από ένα έλασμα μετάλλου (ψευδάργυρος, Zn ή χαλκός, Cu), το οποίο είναι εμβαπτισμένο σε διάλυμα $ZnSO_4$ ή $CuSO_4$ αντίστοιχα. Εξωτερικά τα ηλεκτρόδια του Zn και του Cu συνδέονται μεταξύ τους με έναν ηλεκτρονικό αγωγό, ενώ εσωτερικά το κύκλωμα παραμένει ανοικτό με τη βοήθεια ενός ηλεκτρολυτικού συνδέσμου.



Σχήμα 2.12: Σχηματική αναπαράσταση του γαλβανικού στοιχείου Daniell.

Κατά την εμβάπτιση των δύο μεταλλικών ηλεκτροδίων στα αντίστοιχα διαλύματα δημιουργείται μεταξύ των μετάλλων και των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων τους μία ηλεκτροχημική ισορροπία, η οποία εκφράζεται από τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Οι δύο επί μέρους δράσεις ορίζονται ως *ηλεκτροδιάλυση του μετάλλου* κι έχουν ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση αρνητικών φορτίων στο εσωτερικό του. Λόγω όμως του γεγονότος ότι η ηλεκτροδιάλυση του Zn είναι ισχυρότερη αυτής του Cu, η ποσότητα του αρνητικού φορτίου, που συσσωρεύεται στο ηλεκτρόδιο του Zn, είναι μεγαλύτερη αυτής στο ηλεκτρόδιο του Cu.

Η σύνδεση των δύο ημιστοιχείων εξωτερικά μ' έναν ηλεκτρονικό αγωγό έχει σαν αποτέλεσμα τη ροή ηλεκτρονίων από την περιοχή με τη μεγαλύτερη ποσότητα ηλεκτρονίων (Zn) προς την περιοχή με τη μικρότερη (Cu), με απώτερο στόχο την άρση της ανισορροπίας φορτίου στο σύστημα.

Η απομάκρυνση όμως ποσότητας ηλεκτρικού φορτίου από το ηλεκτρόδιο του Zn διαταράσσει την ισορροπία, η οποία εκφράζεται από την εξίσωση ηλεκτροδιάλυσης του Zn (εξίσωση 2.14) με αποτέλεσμα την περαιτέρω ηλεκτροδιάλυσή του. Στη περίπτωση του ημιστοιχείου Cu/Cu^{+2} η δράση είναι αντίστοιχη, μόνο που σχετίζεται με την ηλεκτροαπόθεση του χαλκού (αντιστροφή της εξίσωσης 2.15). Δηλαδή η εμφάνιση του φορτίου στο ηλεκτρόδιο του χαλκού διαταράσσει την ισορροπία της εξίσωσης 2.15, η οποία αποκαθίσταται με την πρόσληψη των ηλεκτρονίων από τα ιόντα του χαλκού, ανάγοντας τα προς μεταλλικό χαλκό.

Η διεργασία αυτή εξωτερικεύεται ως ροή ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο του Zn, το οποίο είναι και το αρνητικό ηλεκτρόδιο και ονομάζεται *άνοδος*, όπου λαμβάνει χώρα η οξείδωση του Zn προς το ηλεκτρόδιο του Cu, το οποίο αποτελεί το θετικό ηλεκτρόδιο και ονομάζεται *κάθοδος*, όπου λαμβάνει χώρα η αναγωγή των ιόντων Cu^{+2} . Το ηλεκτρικό ρεύμα που παράγεται μπορεί να αξιοποιηθεί εξωτερικά από κάποιον

καταναλωτή. Οι δράσεις αυτές δεν είναι στιγμιαίες, αλλά μπορούν να συνεχισθούν για όσο χρονικό διάστημα υπάρχει μεταλλικός Zn, που μπορεί να ηλεκτροδιαλυθεί και ιόντα Cu^{+2} στο διάλυμα, που μπορούν να ηλεκτροαποτεθούν.

Στην πραγματικότητα η συνολική δράση που επιτελείται είναι η παρακάτω αντίδραση οξειδοαναγωγής:



η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί και κατά την άμεση επαφή ενός διαλύματος CuSO_4 με το μεταλλικό Zn, με μόνη τη διαφορά, ότι σ' αυτή την περίπτωση η μεταφορά φορτίου δεν μπορεί να αξιοποιηθεί εξωτερικά.

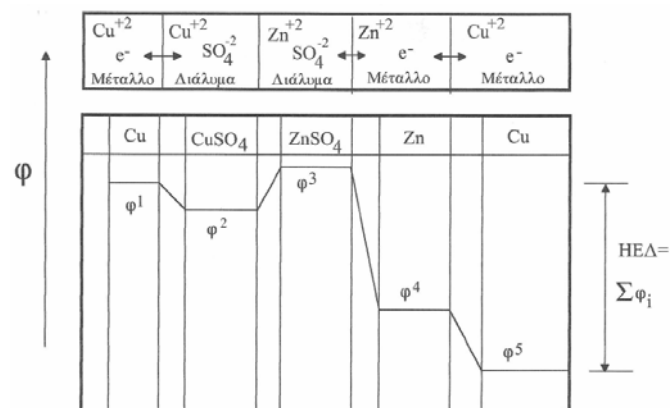
Η δυνατότητα διαχωρισμού της οξείδωσης από την αναγωγή επιτρέπει την αξιοποίηση εξωτερικά του παραχθέντος ηλεκτρικού ρεύματος, το οποίο δημιουργείται κατά την οξείδωση και την αναγωγή του Zn και του Cu αντίστοιχα.

Στον ίδιο τρόπο λειτουργίας βασίζονται πρακτικά όλα τα γαλβανικά στοιχεία, ανεξάρτητα από τις χημικές δράσεις που γίνονται στα επί μέρους ημιστοιχεία. Στις περιπτώσεις εκείνες, που μπορεί να διαχωριστεί η οξείδωση από την αναγωγή, λαμβάνει χώρα ροή ηλεκτρονίων από την άνοδο στη κάθοδο με αποτέλεσμα τη δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος.

Η διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο οφείλεται στην ύπαρξη ανισορροπίας ως προς το υπάρχον ηλεκτρικό φορτίο στα δύο επί μέρους ημιστοιχεία και αποτελεί απόδειξη ύπαρξης διαφοράς δυναμικού μεταξύ τους.

Σε αυτή την περίπτωση, αν οι πόλοι του γαλβανικού στοιχείου συνδεθούν εξωτερικά με ένα βολτόμετρο άπειρης αντίστασης (διάταξη η οποία δεν επιτρέπει τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος), μπορεί να μετρηθεί μία διαφορά δυναμικού, η οποία είναι χαρακτηριστικό μέγεθος κάθε γαλβανικού στοιχείου και ονομάζεται *ηλεκτρεγερτική δύναμη (HEΔ) ή δυναμικό στοιχείου* (Σχήμα 2.10) και συμβολίζεται με $V_{στ}$. Στη περίπτωση του στοιχείου Daniell η τιμή της HEΔ είναι $\sim 1.1 \text{ V}$. Η μέτρηση της HEΔ ενός γαλβανικού στοιχείου γίνεται με τη μέθοδο αντιστάθμισης του Poggendorf, αντί της χρήσης ενός βολτόμετρου, για την αποφυγή διαταραχής της ηλεκτροχημικής ισορροπίας.

Η HEΔ ενός γαλβανικού στοιχείου είναι, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.13, ίση με το αλγεβρικό άθροισμα των επιμέρους πτώσεων τάσης στις διάφορες διεπιφάνειες, που σχηματίζονται κατά τη δημιουργία του στοιχείου.



Σχήμα 2.13: Πτώση τάσης στις επιμέρους διαφασικές περιοχές του στοιχείου Daniell.

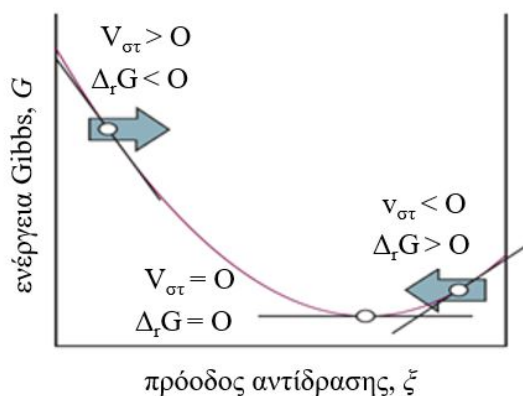
Από τις πτώσεις αυτές τη μεγαλύτερη σπουδαιότητα κατέχουν οι πτώσεις τάσης στις διεπιφάνειες που σχηματίζονται μεταξύ του μετάλλου και του ηλεκτρολυτικού διαλύματος ($\phi^1 - \phi^2$ και $\phi^3 - \phi^4$), δηλαδή στην ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα και η κάθε μια από αυτές ονομάζεται *απόλυτο δυναμικό του ημιστοιχείου*.

Το απόλυτο δυναμικό ενός ημιστοιχείου, αν και μεγάλης σπουδαιότητας, είναι μέγεθος που δυστυχώς δεν είναι δυνατόν να μετρηθεί, λόγω του γεγονότος, ότι για τη μέτρησή του είναι αναγκαία και η ύπαρξη ενός δεύτερου ηλεκτροδίου (ημιστοιχείου), με αποτέλεσμα να είναι δυνατή μόνο η μέτρηση της διαφοράς δυναμικού του στοιχείου και όχι το δυναμικό του κάθε ημιστοιχείου ξεχωριστά. Για το λόγο αυτό, βάσει σύμβασης, τα απόλυτα δυναμικά των ημιστοιχείων μετρούνται ως προς ένα *ημιστοιχείο αναφοράς*, το

απόλυτο δυναμικό του οποίου ορίζεται αυθαίρετα ως μηδέν. Το ημιστοιχείο αυτό είναι το *πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου (ΠΗΥ)*, η λειτουργία του οποίου παρουσιάζεται στις επόμενες σελίδες ενότητες.

Το μέτρο της ικανότητας για τη τέλεση μιας αντίδρασης μετράται με τη βοήθεια της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας (ΔG) του χημικού συστήματος. Το ίδιο ισχύει και για τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, όπου λαμβάνει χώρα μεταφορά ηλεκτρονίων από το ένα αντιδρών στο άλλο. Στις ηλεκτροχημικές διεργασίες, η κινητήρια αυτή δύναμη ανταλλαγής φορτίου εκφράζεται ως διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού και όχι μέσω των θερμοδυναμικών ποσοτήτων. Ένας σημαντικός λόγος για αυτή την επιλογή είναι και η ευκολία με την οποία, μέσω ηλεκτρικών μετρήσεων, μπορεί να προσδιορισθεί αυτή η διαφορά δυναμικού, η οποία αποτελεί και τη κινητήρια δύναμη της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

Ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο, στο οποίο η αντίδραση δεν έχει φθάσει στην ισορροπία, έχει τη δυνατότητα να εκτελέσει ηλεκτρικό έργο, ωθώντας τα ηλεκτρόνια διαμέσου ενός εξωτερικού κυκλώματος. Το έργο αυτό εξαρτάται από τη διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ημιστοιχείων και είναι μεγάλο για μεγάλη διαφορά δυναμικού και μικρό για μικρή. Δηλαδή η ίδια ποσότητα φορτίου επιτελεί μικρό ή μεγάλο έργο ανάλογο της τιμής της διαφοράς δυναμικού (κάτι ανάλογο με τη μετατροπή του ίδιου ποσού θερμότητας σε ωφέλιμο έργο). Όταν η αντίδραση φθάσει σε ισορροπία, η διαφορά δυναμικού είναι μηδέν και δεν μπορεί πλέον να εκτελεστεί ωφέλιμο έργο.



Σχήμα 2.14: Μεταβολή της ενέργειας Gibbs και του V κατά τη διεξαγωγή μιας αυθόρμητης ηλεκτροχημικής αντίδρασης.

Από τη θερμοδυναμική είναι γνωστό ότι, το μέγιστο έργο που μπορεί να εκτελέσει ένα αντιστρεπτό χημικό σύστημα συγκεκριμένης σύστασης, είναι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του, ΔG . Στα ηλεκτροχημικά συστήματα το έργο αυτό ταυτίζεται με το ηλεκτρικό έργο που προαναφέρθηκε.

Στις αντιστρεπτές ηλεκτροχημικές δράσεις υπάρχει, λοιπόν, μια σπουδαιότατη σχέση που συνδέει την ηλεκτρεγερτική δύναμη V ενός γαλβανικού στοιχείου, με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας της αντίδρασης ΔG , η οποία δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

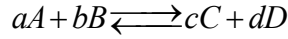
$$\Delta G = -nFV_{στ} \quad (2.17)$$

όπου n ο αριθμός των ηλεκτρονίων, που ανταλλάσσονται κατά την οξειδοαναγωγική αντίδραση, και F η σταθερά του Faraday.

Η σχέση αυτή μας δίνει το μέγιστο έργο, που μπορούν να επιτελέσουν τα ηλεκτρόνια σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο, μεταφερόμενα από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο (π.χ. από την άνοδο στην κάθοδο) για συγκεκριμένη συγκέντρωση αντιδρώντων, όταν η θερμοκρασία παραμένει σταθερή και η δράση είναι αντιστρεπτή. Το έργο αυτό ισούται με τη μείωση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος.

Στο Σχήμα 2.14 δίνεται, σε αναλογία με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ΔG για μία χημική αντίδραση, η αντίστοιχη για μια ηλεκτροχημική αντίδραση.

Για μια αντίδραση της γενικής μορφής:



ισχύει, για τη μεταβολή της ΔG , που εκφράζει το έργο που οφείλεται σε χημική δράση:

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{C_c^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \quad (2.18)$$

Στις περιπτώσεις των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, οι συγκεντρώσεις των συστατικών που συμμετέχουν στην αντίδραση αντικαθίστανται από τις ενεργότητες ($a = \gamma C$) και η εξίσωση 2.18 παίρνει τη μορφή:

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{a_c^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (2.19)$$

όπου $\frac{a_c^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = Q$ είναι η κατάσταση αφετηρίας.

Εξίσωση των 2.17 και 2.19 οδηγεί σε:

$$-nFV_{\sigma.} = \Delta G^o + RT \ln Q \quad (2.20)$$

Αντικαθιστώντας δε το ΔG^o σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$\Delta G^o = -RT \ln K$$

και λύνοντας ως προς E, καταλήγουμε στη σχέση:

$$V_{\sigma.} = \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_c^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

Όταν αντιδρώντα και προϊόντα είναι στην πρότυπη κατάσταση (ενεργότητα ίση με την μονάδα, άρα $Q=1$) η εξίσωση τροποποιείται ως εξής:

$$V_{\sigma.} = \frac{RT}{nF} \ln K = V_{\sigma.}^o \Rightarrow nFV_{\sigma.}^o = RT \ln K = -\Delta G^o \Rightarrow \Delta G^o = -nFV_{\sigma.}^o \quad (2.21)$$

Το $V_{\sigma.}^o$ είναι το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου, όταν οι ενεργότητες όλων των συστατικών του συστήματος είναι ίσες με τη μονάδα. Ονομάζεται κανονικό ή πρότυπο δυναμικό του στοιχείου και σχετίζεται με την πρότυπη κατάσταση, σύμφωνα με την εξίσωση 2.21. Το κανονικό ή πρότυπο δυναμικό του στοιχείου $V_{\sigma.}^o$, είναι η πρότυπη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης εκφρασμένη ως διαφορά δυναμικού.

Τελικά, η εξίσωση 2.20 παίρνει τη μορφή:

$$V_{\sigma.} = V_{\sigma.}^o - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (2.22)$$

και δίνει την εξάρτηση της ΗΕΔ ενός γαλβανικού στοιχείου από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης. Είναι γνωστή ως εξίσωση Peter-Nernst και αποτελεί μια από τις σημαντικότερες

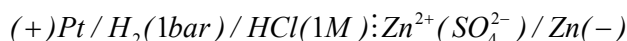
σχέσεις της Ηλεκτροχημείας.

2.3.1 Κανονικό δυναμικό ημιστοιχείων

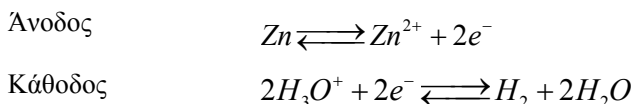
Η εισαγωγή του ηλεκτροδίου αναφοράς για τη μέτρηση του δυναμικού ενός ημιστοιχείου είναι μεγάλης θεωρητικής και πρακτικής σημασίας, διότι επιτρέπει τη σύγκριση των δυναμικών διάφορων ημιστοιχείων, ως προς την οξειδωτική και αναγωγική ικανότητά τους. Τα δυναμικά των ημιστοιχείων, που μετρούνται ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου (ΠΗΥ), ονομάζονται τώρα κανονικά δυναμικά των ημιστοιχείων.

Κανονικό δυναμικό ημιστοιχείου ονομάζεται το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου, που προκύπτει από το συνδυασμό του ημιστοιχείου αυτού, ενεργότητας ιόντων ίσης με τη μονάδα, με το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου, του οποίου το δυναμικό κατά σύμβαση είναι ίσο με το μηδέν.

Στο Σχήμα 2.15 δίνεται ως παράδειγμα, ο προσδιορισμός του κανονικού δυναμικού του ημιστοιχείου Zn/Zn^{2+} , ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου (ΠΗΥ). Δημιουργείται δηλαδή γαλβανικό στοιχείο της μορφής:



όπου την άνοδο αποτελεί το ημιστοιχείο Zn/Zn^{2+} και τη κάθοδο το ΠΗΥ. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



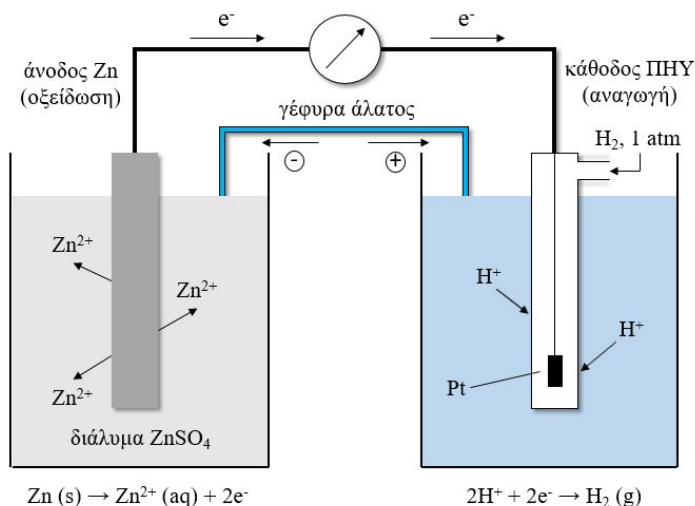
Το κανονικό δυναμικό E^0 του ημιστοιχείου Zn/Zn^{2+} δίνεται από τη παρακάτω σχέση:

$$V_{\text{στοιχείου}} = V_{Zn/Zn^{2+}}^0 - V_{\text{ΠΗΥ}}^0 = V_{Zn/Zn^{2+}}^0$$

Θεωρώντας ότι το δυναμικό του ΠΗΥ κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες είναι 0, η μετρούμενη διαφορά δυναμικού δίνει το κανονικό δυναμικό του ημιστοιχείου, του οποίου το πρόσημο είναι το πρόσημο της πειραματικά μετρούμενης τάσης, όταν η σύνδεση είναι όπως δόθηκε παραπάνω, δηλαδή το ΠΗΥ είναι στην αριστερή πλευρά και το ηλεκτρόδιο Zn/Zn^{2+} στη δεξιά πλευρά.

Όταν στο προς μελέτη ημιστοιχείο λαμβάνει χώρα μια οξειδωση, δηλαδή έχει μεγαλύτερη τάση να δώσει ηλεκτρόνια σε σχέση με τις αντιδράσεις στο ΠΗΥ, τότε αυτό θα αποτελεί τον αρνητικό πόλο του γαλβανικού και η τιμή του V^0 θα είναι αρνητική. Αν αντιθέτως στο προς μελέτη ημιστοιχείο λαμβάνει χώρα μια αναγωγή (ευκολότερη πρόσληψη ηλεκτρονίων), σε σχέση με το ΠΗΥ, τότε θα αποτελεί τον θετικό πόλο και η τιμή του V^0 θα είναι θετική.

Ο προσδιορισμός του V^0 επιτρέπει τη δημιουργία της λεγόμενης ηλεκτροχημικής σειράς των ημιστοιχείων, μέρος της οποίας για χημικές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις παρατίθεται στο Παράρτημα 3, στο τέλος αυτού του κεφαλαίου. Με βάση αυτή τη σειρά, στην οποία το V^0 δίνεται για την αναγωγική δράση, όσο πιο αρνητικό είναι το δυναμικό του ημιστοιχείου ως προς το ΠΗΥ, τόσο πιο μεγάλη είναι η τάση του να οξειδώνεται (αποβολή ηλεκτρονίων), ενώ αντίστοιχα το μεγάλο θετικό δυναμικό είναι υπεύθυνο για την αναγωγή (πρόσληψη ηλεκτρονίων) του. Η ηλεκτροχημική σειρά θα μπορούσε επίσης να δοθεί και αντιστρόφως για την οξειδωτική δράση, στην οποία οι αλγεβρικές τιμές θα ήταν ίδιες, αλλά θα είχαν αντίθετο πρόσημο. Η ηλεκτροχημική σειρά των κανονικών δυναμικών των ημιστοιχείων δίνει και τη κατάταξη της ευγένειας των μετάλλων και γενικά των στοιχείων. Σύμφωνα με τον πίνακα στο Παράρτημα 2, το Li^+ είναι το λιγότερο ευγενές μέταλλο (οξειδώνεται εύκολα), ενώ ο Ag ή ο Au είναι περισσότερο ευγενή μέταλλα, δηλαδή οξειδώνονται δυσκολότερα.



Σχήμα 2.15: Προσδιορισμός του κανονικού δυναμικού V^0 του ημιστοιχείου Zn/Zn^{2+} , ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου (ΠΗΥ).

Η ηλεκτρεγερτική δύναμη $V_{στ.}^0$ ενός στοιχείου στην πρότυπη κατάσταση μπορεί να υπολογισθεί από τις V^0 των ημιστοιχείων που συμμετέχουν στην αντίδραση. Μπορεί, δηλαδή, να γίνει ο συνδυασμός της καθοδικής αντίδρασης ενός οποιαδήποτε ημιστοιχείου με οποιαδήποτε ανοδική αντίδραση, ενός άλλου ημιστοιχείου, εως ακολούθως

$$V_{στοιχείου}^0 = V_{Καθόδου}^0 - V_{Ανόδου}^0$$

Χρησιμοποιώντας ως παράδειγμα το στοιχείο Daniel, υπολογίζουμε την $V_{στ.}^0$ βάσει του Παραρτήματος II, ως εξής.

$$V_{στοιχείου}^0 = V_{Καθόδου}^0 - V_{Ανόδου}^0 = V_{Cu/Cu^{2+}}^0 - V_{Zn/Zn^{2+}}^0$$

$$V_{στοιχείου}^0 = V_{Cu/Cu^{2+}}^0 - V_{Zn/Zn^{2+}}^0 = 0.337 - (-0.763) = 1.1V$$

Όταν η $V_{στ.}^0$ έχει θετική τιμή, σημαίνει ότι η αντίδραση, όπως αναγράφεται, λαμβάνει χώρα αυθόρμητα, ενώ αντιθέτως η αρνητική της τιμή οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι η αντίδραση είναι μη αυθόρμητη. Μπορεί όμως αυτή να λάβει χώρα με την εφαρμογή εξωτερικά μιας διαφοράς δυναμικού ίσης ή μεγαλύτερης, δημιουργώντας έτσι ένα ηλεκτρολυτικό κελί.

Πρόκειται για ένα πολύ σημαντικό εργαλείο, με τη βοήθεια του οποίου μπορούν να γίνουν οι κατάλληλοι συνδυασμοί για τη δημιουργία αποτελεσματικών γαλβανικών στοιχείων.

2.4.2 Γαλβανικά στοιχεία από διαφορά συγκεντρώσεων

Οι δράσεις που γίνονται στα γαλβανικά στοιχεία, οι οποίες περιγράφηκαν προηγουμένως, στηρίζονται σε χημικές αντιδράσεις και για το λόγο αυτό τα στοιχεία αυτά μερικές φορές ονομάζονται και χημικά στοιχεία. Υπάρχουν όμως και άλλοι τύποι γαλβανικών στοιχείων, στα οποία οι δράσεις δεν είναι χημικού χαρακτήρα, αλλά οφείλονται σε δράσεις φυσικής μεταφοράς κάποιου συστατικού από μία φάση σε άλλη. Τα στοιχεία αυτά ονομάζονται γαλβανικά στοιχεία από διαφορά συγκεντρώσεων και προκύπτουν από το συνδυασμό δύο ημιστοιχείων με την ίδια χημική σύσταση, αλλά διαφορετική συγκέντρωση. Η ΗΕΔ, που παρατηρείται ανάμεσα στα δύο ημιστοιχεία, οφείλεται, σε διαφορετική ηλεκτροδιακή σύσταση (π.χ. δύο διαφορετικής ενεργότητας αμαλγάματα του ίδιου μετάλλου) ή σε διαφορετική ηλεκτρολυτική σύσταση (π.χ. όμοια ηλεκτρολυτικά διαλύματα με διαφορετικές ενεργότητες). Τα γαλβανικά στοιχεία από διαφορά συγκεντρώσεων διακρίνονται ακόμη σε δύο υποκατηγορίες, δηλαδή στα στοιχεία από διαφορά

συγκεντρώσεων με ή χωρίς μεταφορά. Τα χωρίς μεταφορά, χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της ενεργότητας αλάτων σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα. Η ΗΕΔ των στοιχείων αυτών δίνεται από τη σχέση:

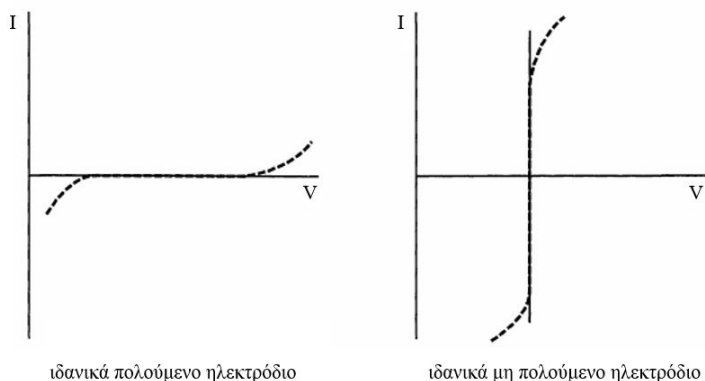
$$V_{\sigma\sigma.} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (2.23)$$

όπου a_1 και a_2 οι ενεργότητες του ίδιου ιόντος στα δύο ημιστοιχεία του γαλβανικού στοιχείου.

Σύμφωνα με την εξίσωση 2.23 η ηλεκτρεγερτική δύναμη ενός γαλβανικού στοιχείου αποτελείται από ένα ιόν (π.χ Zn^{2+} , Cu^{2+} κτλ) το οποίο βρίσκεται σε διαφορετική συγκέντρωση στα δύο ημιστοιχεία, εξαρτάται από το λογάριθμο του λόγου των ενεργοτήτων ή των συγκεντρώσεων του ιόντος. Κατά τη λειτουργία ενός γαλβανικού στοιχείου από διαφορά συγκεντρώσεων, τα ηλεκτρόνια ρέουν από το μεταλλικό ηλεκτρόδιο του αραιότερου διαλύματος, το οποίο αποτελεί τον αρνητικό πόλο, προς αυτό του πυκνότερου που αποτελεί το θετικό πόλο. Αποτέλεσμα αυτής της διεργασίας είναι ηλεκτροδιάλυση του αρνητικού πόλου και η ηλεκτροαπόθεση των ιόντων στο θετικό πόλο.

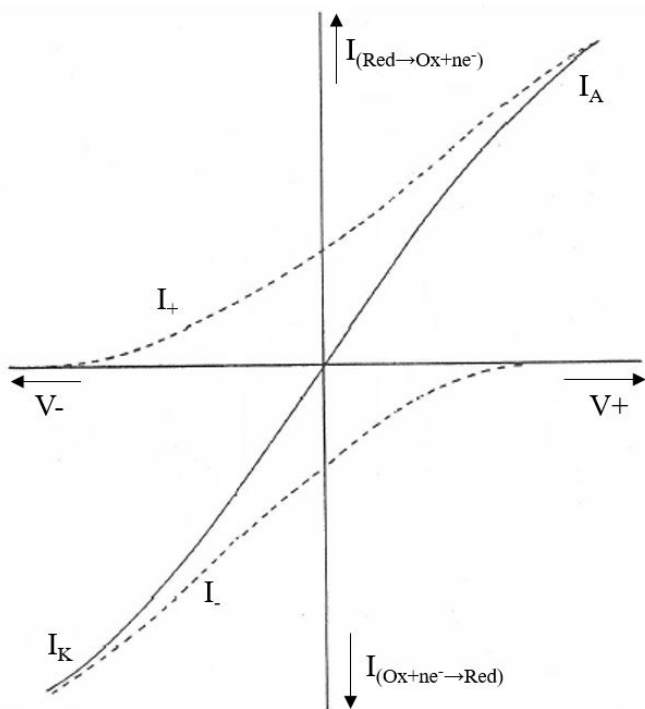
Τα γαλβανικά αυτά συστήματα δε χρησιμοποιούνται για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, αλλά για ποτενσιομετρικούς προσδιορισμούς ενεργοτήτων ή συγκεντρώσεων ιόντων. Γνωρίζοντας την ενεργότητα a_1 ενός ιόντος σε διάλυμα, με τη βοήθεια της εξίσωσης 2.23 και την μέτρησης της ΗΕΔ ενός γαλβανικού στοιχείου, μπορεί να υπολογισθεί η ενεργότητα του ιόντος a_2 , ενός άλλου διαλύματος (βλ. παράγραφο 2.5).

Ιδιαίτερη σημασία, επίσης, στην Ηλεκτροχημεία και ειδικότερα στις ηλεκτροδιακές δράσεις έχει η διάκριση σε *ιδανικά πολούμενα* και *ιδανικά μη πολούμενα* ηλεκτρόδια. Η διάκριση αυτή γίνεται με βάση την επίδραση του δυναμικού που εφαρμόζεται, στο ηλεκτρικό ρεύμα που διέρχεται μέσα από τη διαφανική περιοχή. Έτσι, ορίζονται ως *ιδανικά πολούμενα* εκείνα τα ηλεκτρόδια, στα οποία η διέλευση και της μικρότερης δυνατής ποσότητας ηλεκτρισμού προκαλεί σημαντική μεταβολή του δυναμικού του (βραδύτατη κινητική, μη αντιστρεπτές ηλεκτροδιακές δράσεις), ενώ αντίθετα *ιδανικά μη πολούμενα* ηλεκτρόδια είναι εκείνα στα οποία η διέλευση του ρεύματος δε μεταβάλλει τη θέση του δυναμικού τους (ταχύτατη κινητική, αντιστρεπτότητα των ηλεκτροχημικών δράσεων, Σχήμα 2.16).



Σχήμα 2.16: Χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-δυναμικού πόλωσης ενός ιδανικά πολούμενου και ενός ιδανικά μη πολούμενου ηλεκτροδίου.

Είναι προφανές ότι πρόκειται για δύο ακραίες καταστάσεις, σχετικά με τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος διαμέσου της διαφανικής περιοχής μετάλλου-ηλεκτρολύτη. Στην πραγματικότητα η απόκριση των περισσότερων συστημάτων βρίσκεται μεταξύ των δύο περιπτώσεων που προαναφέρθηκαν και η συσχέτιση του ρεύματος με το δυναμικό πόλωσης είναι της μορφής που δίνεται στο Σχήμα 2.17.



Σχήμα 2.17: Καμπύλη ρεύματος-δυναμικού πόλωσης ενός μεταλλικού ηλεκτροδίου.

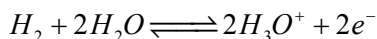
2.4.4 Ημιστοιχεία αερίων-Ηλεκτρόδιο Υδρογόνου

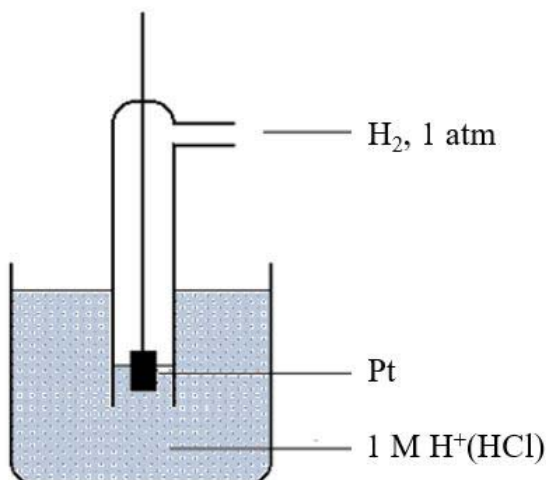
Τα ημιστοιχεία ή ηλεκτρόδια, από τα οποία αποτελείται ένα γαλβανικό στοιχείο, είναι από θερμοδυναμική άποψη συνδυασμοί δύο ή περισσότερων φάσεων, με την προϋπόθεση ότι η μία ακραία φάση είναι ηλεκτρονικός και η άλλη ηλεκτρολυτικός αγωγός. Με το γενικό αυτόν ορισμό, δύο τέτοιες φάσεις που βρίσκονται σε ηλεκτρική επαφή, ανάμεσα στις οποίες γίνεται μία δράση μεταφοράς φορτίου, αποτελούν ένα ηλεκτρόδιο (ημιστοιχείο).

Τα ημιστοιχεία διακρίνονται, ανάλογα με τη φύση και τη χημική σύσταση των φάσεών τους, σε ημιστοιχεία 1^{ov} και 2^{ov} είδους, καθώς και σε οξειδοαναγωγικά ημιστοιχεία. Παρακάτω γίνεται αναφορά στο πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου και στα ηλεκτρόδια του καλομέλανα και του Ag/AgCl, εξαιτίας της σπουδαιότητάς τους ως ηλεκτροδίων αναφοράς για ηλεκτροχημικές μετρήσεις.

Στα κλασικά βιβλία της Ηλεκτροχημείας ο αναγνώστης μπορεί να βρει πλήθος άλλων ημιστοιχείων, που εντάσσονται στις τρεις κατηγορίες που προαναφέρθηκαν.

Το πιο γνωστό ημιστοιχείο αερίου, του οποίου ο ρόλος στην Ηλεκτροχημεία είναι σημαντικότερος, είναι το ηλεκτρόδιο του υδρογόνου. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.18, αποτελείται από έλασμα λευκόχρυσου σε επαφή με διάλυμα HCl ενεργότητας H_3O^+ , $\alpha = 1 \text{ mol L}^{-1}$. Ταυτόχρονα διαβιβάζεται στην επιφάνεια του Pt καθαρό H_2 με σταθερή πίεση 1 bar. Το H_2 προσροφάται στην επιφάνεια του Pt και διασπάται σε άτομα, τα οποία με την παρουσία του νερού στο διάλυμα μετατρέπονται σε H_3O^+ . Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι:



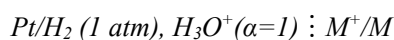


Σχήμα 2.18: Σχηματική παράσταση του πρότυπου ηλεκτροδίου του υδρογόνου (ΠΗΥ).

Το δυναμικό του ηλεκτροδίου αυτού εξαρτάται από τη πίεση του αερίου υδρογόνου και την ενεργότητα των υδρογονοκατιόντων στο διάλυμα και δίνεται από τη σχέση:

$$V = V^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\sqrt{p_{\text{H}_2}}} \quad (2.24)$$

Για πίεση του H_2 ίση με 1 bar και ενεργότητα των υδρογονοκατιόντων $\alpha_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$, ισχύει $V = V^{\circ}$. Υπό αυτές τις συνθήκες και στη θερμοκρασία των 25 °C (298 K), με βάση τη σύμβαση, το δυναμικό V° θεωρείται αυθαίρετα μηδέν και το ηλεκτρόδιο ονομάζεται *πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου (ΠΗΥ)*. Είναι το ηλεκτρόδιο ως προς το οποίο μετρούνται τα δυναμικά όλων των ημιστοιχείων. Για την εύρεσή τους δημιουργείται στοιχείο αποτελούμενο από αυτό που μελετάται και το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου, όπως φαίνεται παρακάτω:



Το κανονικό δυναμικό των μελετούμενων ημιστοιχείων είναι θετικό ή αρνητικό, ανάλογα αν συνδυαζόμενο με το ΠΗΥ αποτελεί το θετικό ή τον αρνητικό πόλο του στοιχείου.

2.4.5 Ημιστοιχεία μετάλλου-μεταλλικού ιόντος

Τα ημιστοιχεία αυτά, μετάλλου-μεταλλικού ιόντος, προκύπτουν όταν ένα μέταλλο M, έλθει σε επαφή με διάλυμα των ιόντων του M^{z+} , ενεργότητας $a_{\text{M}^{z+}}$. Τα ημιστοιχεία μετάλλου-μεταλλικού ιόντος, των οποίων το δυναμικό εξαρτάται από την ενεργότητα (συγκέντρωση) των κατιόντων του μετάλλου στο διάλυμα, ονομάζονται ηλεκτρόδια 1^{ου} είδους. Το δυναμικό των ημιστοιχείων αυτών δίνεται από τη σχέση 2.25 και μετριέται ως προς το ΠΗΥ. Ο τρόπος σύνδεσής τους με το ΠΗΥ δίνεται, χρησιμοποιώντας ως παράδειγμα το ημιστοιχείο Zn/Zn^{2+} , στο Σχήμα 2.13.

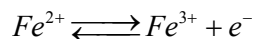
$$V_{\text{M}^{z+}, \text{M}} = V^{\circ}_{\text{M}^{z+}, \text{M}} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{M}^{z+}} \quad (2.25)$$

2.4.6 Ημιστοιχεία οξειδοαναγωγής

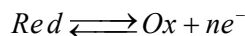
Μολονότι σε όλα τα ημιστοιχεία μπορούν να συμβούν οξειδωτικές και αναγωγικές δράσεις, με την έννοια της αποβολής ή πρόσληψης ηλεκτρονίων, ο όρος ηλεκτρόδια οξειδοαναγωγής, γενικά, χρησιμοποιείται για

ηλεκτρόδια που αποτελούνται από ένα ευγενές (ή αδρανές) μέταλλο, το οποίο βρίσκεται σε επαφή με διάλυμα που περιέχει δύο ιόντα του αυτού στοιχείου, σε διαφορετικές όμως οξειδωτικές καταστάσεις (διαφορετικά σθένη).

Σαν παράδειγμα μπορεί να αναφερθεί το ηλεκτρόδιο που προκύπτει από σύρμα Pt βυθισμένο σε διάλυμα ιόντων του δισθενούς (Fe^{2+}) και τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}). Η συνολική δράση, που μπορεί να λάβει χώρα είναι η ακόλουθη:



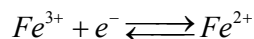
όπου τα ηλεκτρόνια προσφέρονται από το (ή δίνονται στο) έλασμα του Pt. Γενικότερα, η δράση αυτή γράφεται με τη μορφή:



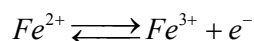
και συνεπώς το δυναμικό του ηλεκτροδίου δίνεται από τη σχέση:

$$V_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} = V^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (2.26)$$

Η λειτουργία του οξειδοαναγωγικού ηλεκτροδίου Fe^{2+}/Fe^{3+} μπορεί να περιγραφεί ως εξής: Τα ιόντα Fe^{3+} προσεγγίζουν την ηλεκτροδιακή επιφάνεια και προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια, για να αναχθούν σύμφωνα με τη δράση:



Με αυτό τον τρόπο το ηλεκτρόδιο γίνεται αρκετά θετικό, τόσο μάλιστα ώστε να αναστέλλεται η αναγωγή και άλλων ιόντων Fe^{3+} . Από την άλλη μεριά τα ιόντα Fe^{2+} φτάνουν και αυτά στο ηλεκτρόδιο και οξειδώνονται σύμφωνα με τη δράση



αποβάλλοντας ηλεκτρόνια προς το λευκόχρυσο και μειώνοντας έτσι το θετικό φορτίο του ηλεκτροδίου. Ο ανταγωνισμός ανάμεσα στις δύο δράσεις έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο και το διάλυμα. Έτσι το μέταλλο θα είναι θετικά φορτισμένο, όταν υπερισχύει η αναγωγική δράση, και αυτό γίνεται όταν $a_{Fe^{3+}} > a_{Fe^{2+}}$. Στην αντίθετη περίπτωση υπερισχύει η οξειδωτική δράση και το μέταλλο φορτίζεται αρνητικά.

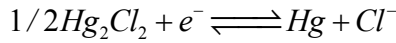
2.4.7 Ημιστοιχεία Μετάλλου-Δυσδιαλύτου Άλατος

Μία άλλη κατηγορία σημαντικών ημιστοιχείων είναι αυτή των ημιστοιχείων μετάλλου-δυσδιάλυτου άλατος. Τα ημιστοιχεία αυτά, τα οποία ανήκουν στην κατηγορία των ηλεκτροδίων δεύτερου είδους, αποτελούνται από ένα μέταλλο που βρίσκεται σε επαφή με κάποιο δυσδιάλυτο άλας του, το οποίο με τη σειρά του βρίσκεται σε επαφή με διάλυμα που περιέχει το ανιόν του δυσδιάλυτου άλατος.

Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι το ηλεκτρόδιο του καλομέλανα ($Hg/Hg_2Cl_2/Cl^{-}$) και το ηλεκτρόδιο του αργύρου-χλωριούχου αργύρου ($Ag/AgCl/Cl^{-}$).

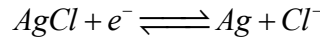
Στο Σχήμα 2.19 δίνεται σχηματικά, το ηλεκτρόδιο του καλομέλανα και το ηλεκτρόδιο $Ag/AgCl$, ενώ οι εξισώσεις 2.27 και 2.28 δίνουν την εξάρτηση των δυναμικών των δύο ημιστοιχείων που προαναφέρθηκαν από τη συγκέντρωση του ανιόντος, ως προς το ΠΗΥ, θεωρώντας ότι οι ενεργότητες των στερεών φάσεων είναι ίσες με τη μονάδα.

Ηλεκτρόδιο Καλομέλανα

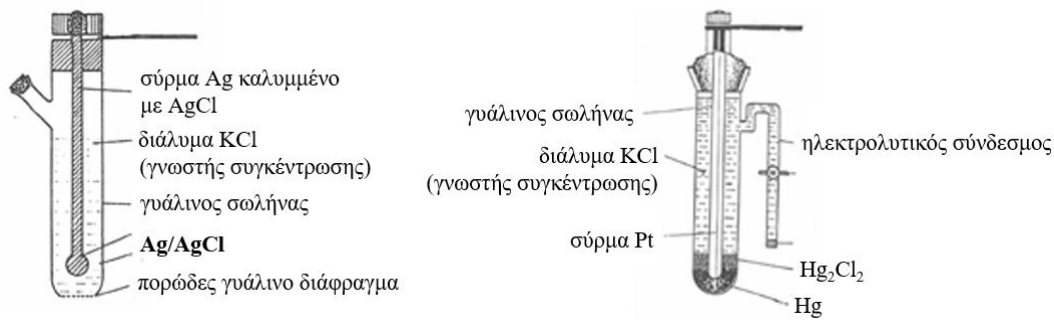


$$V_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = V_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{Cl}^-} \quad (2.27)$$

Ηλεκτρόδιο Ag/AgCl



$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{Cl}^-} \quad (2.28)$$



Σχήμα 2.19: Σχηματική παράσταση του ηλεκτροδίου Ag/AgCl και του κορεσμένου ηλεκτροδίου του καλομέλανα (KHK).

Και τα δύο ημιστοιχεία βρίσκουν ευρύτατη εφαρμογή στην Ηλεκτροχημεία, ως ηλεκτρόδια αναφοράς, για μετρήσεις διαφοράς δυναμικού, αντικαθιστώντας το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου, το οποίο είναι περισσότερο δύσχρηστο από αυτά. Το πλεονέκτημα που παρουσιάζουν είναι, ότι το δυναμικό τους είναι σταθερό και μπορεί να μετρηθεί με ακρίβεια ως προς το ΠΗΥ.

Στην περίπτωση του καλομέλανα η χρησιμοποίηση κορεσμένου διαλύματος KCl δίνει το ηλεκτρόδιο αναφοράς με την ονομασία *κορεσμένο ηλεκτρόδιο του καλομέλανα (KHK)*, το δυναμικό του οποίου, ως προς το ΠΗΥ στους 25 °C, είναι ίσο με 0.242 V. Η αντίστοιχη τιμή του ηλεκτροδίου Ag/AgCl είναι 0.222 V.

Στο Σχήμα 2.20 δίνονται οι τιμές των δυναμικών των ημιστοιχείων Fe^{2+/3+}, Zn/Zn²⁺ και του κανονικού ηλεκτροδίου του καλομέλανα KHK, ως προς το κανονικό δυναμικό του υδρογόνου (ΚΗΥ), καθώς επίσης και η συσχέτιση των δυναμικών αυτών με την ενέργεια που τα αναλογεί. Σύμφωνα με τα δεδομένα του σχήματος, η τιμή του δυναμικού των ημιστοιχείων εξαρτάται από το ηλεκτρόδιο αναφοράς που χρησιμοποιείται. Σε όλες όμως τις περιπτώσεις είναι εφικτή η μετατροπή τους σε τιμές δυναμικών ως προς το ΠΗΥ.

$V^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$	-0.763	-1.00	3.7
ΠΗΥ	0	-0.242	4.5
KHK	0.242	0	4.7
$V^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe})$	0.77	0.53	5.3
	V vs. ΠΗΥ (volts)	V vs. KHK (volts)	E vs. vacuum (eV)

Σχήμα 2.20: Συσχετισμός της κλίμακας δυναμικών του ΠΗΥ με το ΚΗΚ. Δυναμικά οξειδοαναγωγής των ημιστοιχείων $Fe^{2+/3+}$, Zn/Zn^{2+} και κορεσμένου ηλεκτροδίου του καλομέλανα (SCE), ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου (ΠΗΕ).

2.4.8 Το ηλεκτρόδιο της υάλου

Το ηλεκτρόδιο της υάλου είναι το πιο διαδεδομένο ηλεκτρόδιο για τον εργαστηριακό προσδιορισμό του pH ενός υδατικού διαλύματος. Ανήκει στη κατηγορία των ηλεκτροδίων στερεής μεμβράνης. Αποτελείται από γυάλινο σωλήνα, ο οποίος στο κάτω άκρο έχει μία λεπτότατη γυάλινη μεμβράνη, διαπερατή μόνο από τα υδρογονοκατιόντα. Μέσα στο σωλήνα υπάρχει διάλυμα υδροχλωρικού οξέος γνωστής και σταθερής ενεργότητας υδρογονοκατιόντων, $a_{H_3O^+}$ και εσωτερικό ηλεκτρόδιο αναφοράς, π.χ. Ag/AgCl ή καλομέλανα.

Η λειτουργία του ηλεκτροδίου αυτού στηρίζεται στην παρατήρηση ότι μία λεπτότατη μεμβράνη από ύαλο, που χωρίζει δύο διαλύματα ιόντων υδρογόνου διαφορετικής ενεργότητας (συγκέντρωσης), εμφανίζει χαρακτηριστική διαφορά δυναμικού, που εξαρτάται από το λόγο των δύο διαφορετικών ενεργοτήτων (συγκεντρώσεων) των ιόντων υδρογόνου.

Το πλήρες γαλβανικό στοιχείο, που χρησιμοποιείται για τον ποτενσιομετρικό προσδιορισμό του pH με το ηλεκτρόδιο της υάλου, είναι το εξής:

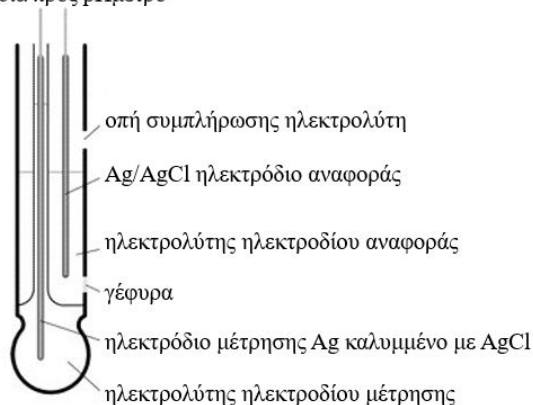
Εσωτερικό ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl	Εσωτερικό διάλυμα HCl γνωστής συγκέντρωσης (0.1 N)	Γυάλινη Μεμβράνη	Άγνωστο διάλυμα	Εξωτερικό ηλεκτρόδιο αναφοράς (Ag/AgCl)
---------------------------------------	--	------------------	-----------------	---

Όταν το στοιχείο ελεγχθεί με τη βοήθεια προτύπου ρυθμιστικού διαλύματος αναφοράς, γνωστής τιμής pH_s , τότε το pH_x του άγνωστου μελετούμενου διαλύματος, δίνεται από τη σχέση:

$$pH_x = pH_s - \frac{V_x - V_s}{1.9810^{-4}T} \quad (2.29)$$

όπου V_x και V_s τα δυναμικά του γαλβανικού στοιχείου για το άγνωστο και το πρότυπο διάλυμα αντίστοιχα.

καλώδια προς pHμέτρο



Σχήμα 2.21: Ηλεκτρόδιο της υάλου και ο τρόπος λειτουργίας του.

Γενικά, τα ηλεκτρόδια της υάλου παρέχουν, στα υδατικά διαλύματα, αξιόπιστες μετρήσεις για τιμές pH από 1 έως 9. Σε μεγαλύτερες τιμές pH δεν διατηρούν την απόλυτη εκλεκτικότητά τους στα υδρογονοκατιόντα και έτσι στη μετρούμενη τιμή υπάρχει συνεισφορά και άλλων ιόντων. Το σφάλμα είναι μεγαλύτερο, όταν στο διάλυμα υπάρχουν ιόντα νατρίου (Na^+), τα οποία διεισδύουν στο πλέγμα της γυάλινης μεμβράνης. Τα αλκαλικά σφάλματα ελαχιστοποιούνται με τη χρησιμοποίηση ειδικών τύπων υάλου (π.χ. ύαλος Li), που επιτρέπει αξιόπιστες μετρήσεις μέχρι και $pH=12$. Από την άλλη μεριά η αξιοπιστία του ηλεκτροδίου περιορίζεται σε $pH < 1$, όπου παρατηρείται προσρόφιση ανιόντων στην επιφάνεια της μεμβράνης.

2.5 Ισορροπίες και δυναμικά Donnan

Οι *ισορροπίες*, καθώς και τα *δυναμικά Donnan* εμφανίζονται μεταξύ δύο διαλυμάτων τα οποία χωρίζονται μεταξύ τους με ημιπερατή μεμβράνη, η οποία δεν είναι διαπερατή από όλα τα ιόντα. Η ημιπερατότητα αυτή μπορεί να οφείλεται στο μέγεθος των πόρων της μεμβράνης, οι οποίοι να επιτρέπουν τη διέλευση ορισμένων ιόντων, ενώ αποκλείουν τη διέλευση άλλων μεγαλύτερου μεγέθους (π.χ. κolloειδή, πρωτεΐνες, νουκλεϊκά οξέα, οργανικές πολυφωσφορικές ενώσεις, κ.ά) ή επίσης, στη χημική κατακράτηση, κατά την οποία ορισμένα ιόντα είναι τόσο ισχυρά συνδεδεμένα στη μια φάση, ώστε να μην μπορούν να μεταβούν στην άλλη.

Ο όρος *ισορροπία Donnan* αναφέρεται στην κατανομή των ιόντων μεταξύ δύο διαλυμάτων που βρίσκονται σε επαφή μέσω ημιπερατής μεμβράνης, σε ένα από τις οποία υπάρχει ένας πολυηλεκτρολύτης, όπως π.χ. ο NaP (με P- ένα πολυανιόν), ο οποίος δεν μπορεί να διέλθει μέσω της μεμβράνης.

Έστω ένα σύστημα, όπως δίνεται στο Σχήμα 2.22, αποτελούμενο από δύο διαλύματα ίσου όγκου που χωρίζονται μεταξύ τους με ημιπερατή μεμβράνη. Το διάλυμα 2 (Δ2) δεξιά περιέχει ως ηλεκτρολύτη το NaCl συγκέντρωσης a , ο οποίος δίσταται πλήρως και μπορεί να διέρχεται από τη μεμβράνη. Το διάλυμα 1 (Δ1) αριστερά περιέχει τον πολυηλεκτρολύτη NaP συγκέντρωσης b , ο οποίος επίσης δίσταται πλήρως σε ιόντα Na^+ και στο ανιόν P⁻, το οποίο όμως δεν μπορεί να περάσει από τη μεμβράνη. Επιπλέον, σε κάθε διάλυμα ισχύει η αρχή της ηλεκτροουδετερότητας, που σημαίνει, το σύνολο των θετικών είναι ίσο με το σύνολο των αρνητικών φορτίων.

Η αποκατάσταση της ισορροπίας μεταξύ των δύο χώρων Δ1 και Δ2 αποκαθίσταται με την μεταφορά μέσω της μεμβράνης ποσότητας ιόντων Cl^- και Na^+ , δηλαδή αυτών που έχουν τη δυνατότητα να διαπεράσουν τη μεμβράνη. Στη θέση ισορροπίας θα ισχύει για τα χημικά δυναμικά αυτών των ιόντων:

$$\mu_{\text{Cl}^-}^1 = \mu_{\text{Cl}^-}^2 \text{ και } \mu_{\text{Na}^+}^1 = \mu_{\text{Na}^+}^2 \quad (2.30)$$

ή

$$\mu_{\text{Na}^+}^1 + \mu_{\text{Cl}^-}^1 = \mu_{\text{Na}^+}^2 + \mu_{\text{Cl}^-}^2$$

$$\mu_{\text{Na}^+}^{o,1} + RT \ln \alpha_{\text{Na}^+}^1 + \mu_{\text{Cl}^-}^{o,1} + RT \ln \alpha_{\text{Cl}^-}^1 = \mu_{\text{Na}^+}^{o,2} + RT \ln \alpha_{\text{Na}^+}^2 + \mu_{\text{Cl}^-}^{o,2} + RT \ln \alpha_{\text{Cl}^-}^2 \quad (2.31)$$

όπου μ^o το χημικό δυναμικό στην πρότυπη κατάσταση και α η ενεργότητα των ιόντων. Δεδομένου ότι το μ^o των ιόντων και στα δύο διαλύματα είναι το ίδιο, η εξίσωση 2.31 γίνεται:

$$RT \ln \alpha_{\text{Na}^+}^1 + RT \ln \alpha_{\text{Cl}^-}^1 = RT \ln \alpha_{\text{Na}^+}^2 + RT \ln \alpha_{\text{Cl}^-}^2$$

ή

$$\alpha_{\text{Na}^+}^1 \alpha_{\text{Cl}^-}^1 = \alpha_{\text{Na}^+}^2 \alpha_{\text{Cl}^-}^2 \quad (2.32)$$

Η εξίσωση αποτελεί τη συνθήκη *ισορροπίας Donnan* για ηλεκτρολύτη με μονοσθενή ιόντα.

Θεωρώντας ότι οι συντελεστές ενεργότητας τείνουν στη μονάδα, η εξίσωση 2.32 μπορεί να αντικατασταθεί από την:

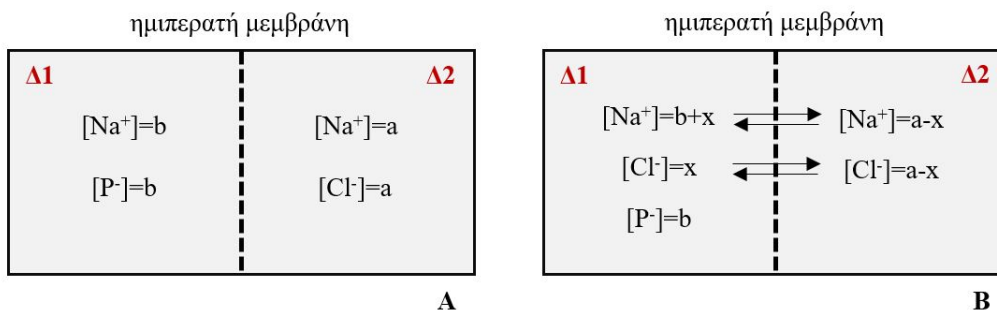
$$C_{\text{Na}^+}^1 C_{\text{Cl}^-}^1 = C_{\text{Na}^+}^2 C_{\text{Cl}^-}^2 \quad (2.33)$$

Απουσία πολυηλεκτρολύτη τα υπάχοντα ιόντα μετακινούνται ελεύθερα μεταξύ των δύο χώρων και κατά την αποκατάσταση της ισορροπίας θα ισχύει:

$$\frac{C_{\text{Na}^+}^1}{C_{\text{Na}^+}^2} = \frac{C_{\text{Cl}^-}^2}{C_{\text{Cl}^-}^1} = 1$$

Αντιθέτως, η ύπαρξη σε έναν από τους χώρους ιόντος μη δυνάμενο να διαπεράσει τη μεμβράνη, οδηγεί σε απόκλιση από την μονάδα.

Η αποκατάσταση της ισορροπίας παρουσία του πολυηλεκτρολύτη P δίνεται στο Σχήμα 2.22. Αρχικά στο Δ1 βρίσκεται σε πλήρη διάσταση μόνο ο πολυηλεκτρολύτης $\text{Na}^+\text{-P}^-$ συγκέντρωσης b, ενώ στο χώρο Δ2 μόνο το Na^+Cl^- συγκέντρωσης a. Για την αποκατάσταση της ισορροπίας μεταξύ των δύο διαλυμάτων πρέπει ποσότητα x των ιόντων του Cl^- από το Δ2 να μετακινηθεί μέσω της ημιπερατής μεμβράνης στο Δ1. Λόγω όμως της ηλεκτροουδετερότητας που ισχύει, ίση ποσότητα κατιόντων (Na^+) μετακινείται επίσης από το Δ2 στον Δ1.



Σχήμα 2.22: Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου Donnan, πριν (A) και μετά (B) την αποκατάσταση ισορροπίας. Να γίνουν ίσα σε μεγεθος, να μπει A και B και να γκρουπαριστει σε ενιαιο σχημα.

Η εξίσωση 2.33 για τη νέα κατάσταση ισορροπίας γίνεται:

$$(b+x)x = (a-x)(a-x) \quad (2.34)$$

και λύνοντας ως προς x προκύπτει:

$$x = \frac{a^2}{b+2a} \quad (2.35)$$

Σύμφωνα με την εξίσωση 2.35, η ποσότητα x του NaCl που μπορεί να μετακινηθεί από το Δ2 στο Δ1 είναι αντιστρόφως ανάλογη της συγκέντρωσης b του πολυηλεκτρολύτη, που υπάρχει στο Δ1. Αυτή η ανομοιογενής κατανομή των ιόντων που μπορούν να διέλθουν από την ημιπερατή μεμβράνη, είναι αποτέλεσμα του φαινομένου Donnan. Το συμπέρασμα που βγαίνει από την εξίσωση 2.35 είναι ότι, όταν ένα ιόν στη μία πλευρά της μεμβράνης δεν μπορεί να διαχυθεί μέσω αυτής, η κατανομή των άλλων ιόντων, στα οποία η μεμβράνη είναι διαπερατή, επηρεάζεται κατά προβλέψιμο τρόπο. Δηλαδή, το αρνητικό φορτίο ενός ανιόντος που δεν μπορεί να διαχυθεί εμποδίζει την διάχυση των κατιόντων που μπορούν να διαχυθούν και ευνοεί την διάχυση των ανιόντων που μπορούν να διαχυθούν.

Η εμφάνιση δύο ηλεκτροδίων στα διαλύματα Δ1 και Δ2 και η μέτρηση της διαφοράς δυναμικού του συστήματος δείχνει ότι αυτή είναι ίση με το μηδέν (0). Αυτό οφείλεται στο ότι το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία, παρά το γεγονός της ανισορροπίας των συγκεντρώσεων των ιόντων μεταξύ Δ1 και Δ2. Η ανισορροπία αυτή αντισταθμίζεται από ένα δυναμικό V_D , το οποίο οφείλεται στη διαφορετική φόρτιση εκατέρωθεν της μεμβράνης το οποίο ονομάζεται *δυναμικό Donnan* και δίνεται από τη παρακάτω εξίσωση, η οποία είναι όμοια με την εξίσωση Nernst:

$$V_D = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{\text{Na}^+}^2}{C_{\text{Na}^+}^1} = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{\text{Cl}^-}^1}{C_{\text{Cl}^-}^2} \quad (2.36)$$

όπου C, οι συγκεντρώσεις των κατιόντων και ανιόντων μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας. Η εξίσωση 2.36 ισχύει για κάθε ιόν το οποίο μπορεί να διαπεράσει τη μεμβράνη και μόνο όταν το σύστημα βρίσκεται σε (ηλεκτροχημική) ισορροπία.

Παράρτημα 1- Βασικοί ορισμοί

Ηλεκτρικό πεδίο ονομάζουμε το χώρο, μέσα στον οποίο ένα ηλεκτρικό φορτίο υφίσταται μια δύναμη. Αν σε ένα σημείο του ηλεκτρικού πεδίου βρεθεί φορτίο Q , τότε σε αυτό θα ασκείται δύναμη F , ανάλογη του φορτίου.

$$F = EQ$$

Ως μονάδα μέτρησης χρησιμοποιείται το Volt/meter, ή το Newton/Coulomb. Ο συντελεστής αναλογίας E ονομάζεται *ένταση του ηλεκτρικού πεδίου* και δίνει τη δύναμη που ασκείται στη μονάδα φορτίου.

Δυναμικό σημείου μέσα στο πεδίο ονομάζεται το έργο που παράγεται, όταν μονάδα φορτίου μετακινηθεί από το σημείο αυτό στο άπειρο (χώρος χωρίς φορτίο). Η μονάδα μέτρησής του είναι το Volt ($1 \text{ V} = 1 \text{ J C}^{-1}$).

Διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο σημείων μέσα στο πεδίο είναι το έργο που παράγεται/απαιτείται κατά τη μετακίνηση μονάδας θετικού φορτίου, από το ένα σημείο στο άλλο.

Ηλεκτρικό ρεύμα ονομάζεται η ποσότητα ηλεκτρικού φορτίου που μεταφέρεται στη μονάδα του χρόνου και δίνεται από τη σχέση:

$$I = \frac{dQ}{dt}$$

Ως μονάδα μέτρησης χρησιμοποιείται το Ampere ($1 \text{ A} = 1 \text{ C s}^{-1}$).

Επίσης, χρησιμοποιείται και η *πυκνότητα ρεύματος* που δίνει το ρεύμα που ρέει διαμέσου ενός αγωγού στη μονάδα επιφάνειας:

$$j = \frac{I}{\text{επιφάνεια}} \text{ με μονάδες } \text{A m}^{-2}$$

Νομός του Coulomb

Το μέτρο της ηλεκτρικής δύναμης F , την οποία ένα σωματίδιο ασκεί σε ένα άλλο, είναι ευθέως ανάλογο προς το γινόμενο των φορτίων τους Q_1 και Q_2 και αντιστρόφως ανάλογο προς το τετράγωνο της μεταξύ τους απόστασης r .

$$F = k \frac{Q_1 Q_2}{r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \left(\frac{Q_1 Q_2}{r^2} \right)$$

όπου $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ μια σταθερά, η οποία ονομάζεται *απόλυτη διηλεκτρική σταθερά του κενού*, ϵ η διηλεκτρική σταθερά του μέσου, Q_1 και Q_2 τα φορτία των δύο φορτισμένων σωματιδίων και r η μεταξύ τους απόσταση.

Η ηλεκτρική δύναμη έχει βάσει σύμβασης αρνητικό πρόσημο όταν τα φορτία έλκονται και θετικό όταν απωθούνται. Η μονάδα μέτρησης είναι το Newton (N).

Νόμοι της ηλεκτρόλυσης του Faraday

1^{ος} Νόμος του Faraday: Η μάζα m μιας ουσίας, η οποία οξειδώνεται ή ανάγεται στο αντίστοιχο ηλεκτρόδιο, κατά τη διεξαγωγή μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης, είναι ανάλογη της ποσότητας ηλεκτρισμού $Q = It$, που διέρχεται από το ηλεκτροχημικό σύστημα:

$$m = \frac{1}{F} ItA$$

όπου

F η σταθερά Faraday ($1 \text{ Faraday } F = N_A \times q_e = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb} = 96493 \text{ C mol}^{-1}$), I η ένταση του ρεύματος που διέρχεται, t ο χρόνος διέλευσης και A το χημικό γραμμοϊσοδύναμο της ουσίας, δηλαδή η μάζα της ουσίας που ηλεκτροαναγεται ή ηλεκτροοξειδώνεται, κατά τη διέλευση ποσότητας ηλεκτρισμού ίσης με 1 Coulomb. Το χημικό γραμμοϊσοδύναμο δίνεται από τη σχέση (μοριακό βάρος/μεταβολή του σθένους).

2^{ος} Νόμος του Faraday: Οι μάζες των ηλεκτροαναγόμενων και ηλεκτροοξειδούμενων ουσιών από την ίδια ποσότητα ηλεκτρισμού, είναι ανάλογες των χημικών γραμμοϊσοδυνάμων τους. Συνεπώς, για την οξείδωση ή αναγωγή ενός γραμμοϊσοδύναμου απαιτείται η ίδια ποσότητα ηλεκτρισμού. Η ποσότητα αυτή ονομάζεται σταθερά του Faraday, συμβολίζεται με F και ισούται με 96493 C (Coulomb). Πρόκειται για την ποσότητα ηλεκτρισμού $6.023 \cdot 10^{23}$ ηλεκτρονίων.

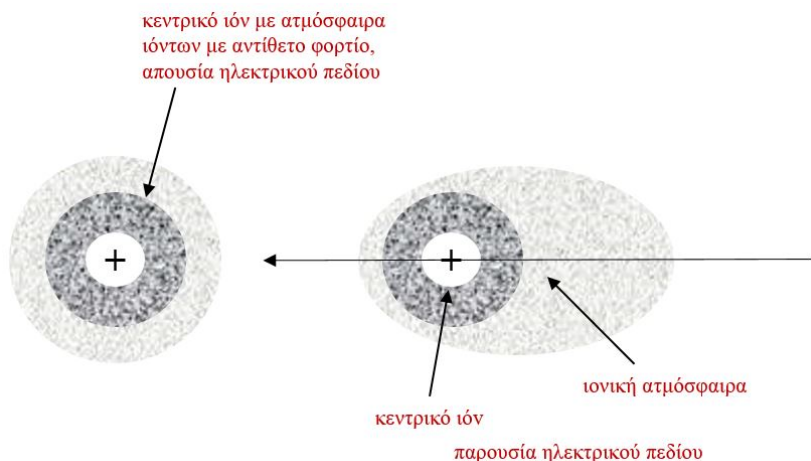
Παράρτημα 2-Επιβραδυντικά φαινόμενα

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η συμπεριφορά των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων καθορίζεται από τις αλληλεπιδράσεις ιόντος-ιόντος και ιόντος-διαλυτικού μέσου. Από πειραματικές μελέτες αποδεικνύεται ότι οι κινήσεις των ιόντων με την παρουσία του ηλεκτρικού πεδίου εξαρτώνται και από την ύπαρξη των άλλων ιόντων στο διάλυμα και οδηγούν σε τιμές αγωγιμότητας μικρότερες από τις προβλεπόμενες, που αντιστοιχούν στην πλήρη διάσταση των ηλεκτρολυτών.

Γενικά ισχύει ότι η κίνηση ενός ιόντος, παρουσία ηλεκτρικού πεδίου, παρεμποδίζεται από την ύπαρξη των άλλων ιόντων, με αποτέλεσμα μακροσκοπικά το διάλυμα να εμφανίζει συγκέντρωση μικρότερη της στοιχειομετρικής.

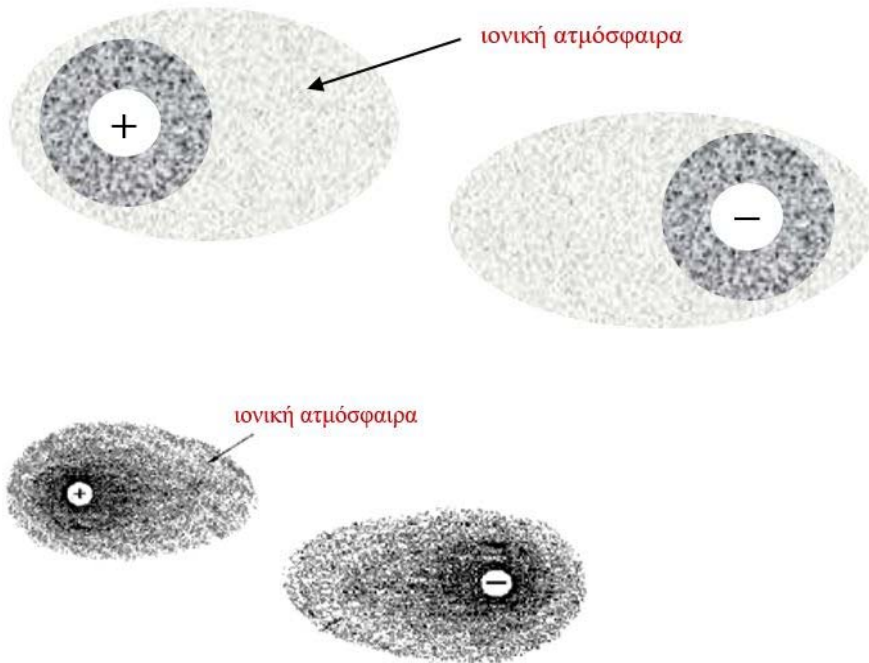
Το γεγονός αυτό οφείλεται, σύμφωνα με τις μελέτες των Debye, Hueckel, Born και Bjerrum, στη ύπαρξη τριών κυρίως φαινομένων, τα οποία, υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου, δρουν επιβραδυντικά στην κίνηση των ιόντων. Τα φαινόμενα αυτά είναι το *φαινόμενο της ασυμμετρίας*, το *ηλεκτροφορητικό φαινόμενο* και το *φαινόμενο σχηματισμού ζευγών ιόντων*.

Φαινόμενο ασυμμετρίας: Σύμφωνα με τη θεωρία των Debye-Hueckel, κάθε ιόν σ'ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα περιβάλλεται από μία ατμόσφαιρα ιόντων, της οποίας το συνολικό φορτίο είναι ίσο και αντίθετο από αυτό του κεντρικού ιόντος. Με απουσία ηλεκτρικού πεδίου το κέντρο βάρους του φορτίου της ιονικής ατμόσφαιρας ταυτίζεται και συνεπώς εξουδετερώνεται από το αντίστοιχο του κεντρικού ιόντος. Κατά την εφαρμογή του πεδίου, εξαιτίας της κίνησης των ιόντων μέσα σε αυτό, επέρχεται μετατόπιση του κέντρου βάρους του φορτίου της ιονικής ατμόσφαιρας από αυτό του κεντρικού ιόντος (Σχήμα 2.23).



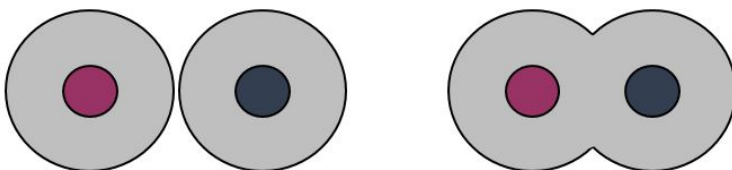
Σχήμα 2.23: Φαινόμενο ασυμμετρίας σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα.

Ηλεκτροφορητικό Φαινόμενο: Εκτός από την αλληλεπίδραση με την ιονική τους ατμόσφαιρα, τα ιόντα κατά την κίνησή τους παρασύρουν σε ένα βαθμό και το στρώμα επιδιαλύτωσης που τα περιβάλλει. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα κάθε ιόν να κινείται μέσα σε ένα ρεύμα αντίθετα κινούμενου διαλύτη. Έτσι, εμφανίζεται ένα φαινόμενο υδροδυναμικής τριβής, που επιβραδύνει την κίνηση των ιόντων, ελαττώνοντας την αγωγιμότητα του διαλύματος (Σχήμα 2.24).



Σχήμα 2.24: Ηλεκτροφορητικό φαινόμενο σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα.

Φαινόμενο σχηματισμού ζευγών ιόντων: Το φαινόμενο αυτό σχετίζεται με την τάση των ιόντων να δημιουργούν ζεύγη ή ακόμη μεγαλύτερα συζεύγματα στην περίπτωση που οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των ιόντων είναι μεγάλες. Τα ζεύγη ιόντων στη περίπτωση των συμμετρικών ηλεκτρολυτών δεν συμμετέχουν στην αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος και αλληλεπιδρούν με τα άλλα ιόντα σαν δίπολα. Σε ένα διάλυμα υπάρχουν ζεύγη ιόντων που χωρίζονται από τα μόρια του διαλύτη, καθώς και ζεύγη στα οποία το ενδιάμεσο μεταξύ των ιόντων στρώμα επιδιάλυσης έχει αποβληθεί (Σχήμα 2.25).



Σχήμα 2.25: Ζεύγη ιόντων σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα.

Παράρτημα 3-Ηλεκτροχημική σειρά των ημιστοιχείων

Ημιαντίδραση αναγωγής	V° (V)
$F_2(g) + 2 e^- \rightarrow 2 F^-(aq)$	+2.87
$H_2O_2(aq) + 2 H_3O^+(aq) + 2 e^- \rightarrow 4 H_2O(l)$	+1.77
$MnO_4^-(aq) + 8 H_3O^+(aq) + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 12 H_2O(l)$	+1.52
$Au^{3+}(aq) + 3 e^- \rightarrow Au(s)$	+1.50
$Cl_2(g) + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-(aq)$	+1.360
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H_3O^+(aq) + 3 e^- \rightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 21 H_2O(l)$	+1.33
$O_2(g) + 4 H_3O^+(aq) + 3 e^- \rightarrow 6 H_2O(l)$	+1.229
$Br_2(l) + 2 e^- \rightarrow 2 Br^-(aq)$	+1.08
$NO_3^-(aq) + 4 H_3O^+(aq) + 3 e^- \rightarrow NO(g) + 6 H_2O(l)$	+0.96
$OCl^-(aq) + H_2O(l) + 2 e^- \rightarrow Cl^-(aq) + 2 OH^-(aq)$	+0.89
$Hg^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Hg(l)$	+0.855
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0.80
$Hg_2^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow 2 Hg(l)$	+0.789
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.771
$I_2(s) + 2 e^- \rightarrow 2 I^-(aq)$	+0.535
$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-(aq)$	+0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Cu(s)$	+0.337
$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0.15
$2 H_3O^+(aq) + 2 e^- \rightarrow H_2(g) + 2 H_2O(l)$	0.00
$Sn^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Sn(s)$	-0.14
$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Ni(s)$	-0.25
$V^{3+}(aq) + e^- \rightarrow V^{2+}(aq)$	-0.255
$PbSO_4(s) + 2 e^- \rightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	-0.356
$Cd^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Cd(s)$	-0.40
$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Fe(s)$	-0.44
$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Zn(s)$	-0.763
$2 H_2O(l) + 2 e^- \rightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0.828
$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \rightarrow Al(s)$	-1.66
$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Mg(s)$	-2.37
$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$	-2.714
$K^+(aq) + e^- \rightarrow K(s)$	-2.925
$Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$	-3.045

Πίνακας 2.4: Κανονικά δυναμικά αναγωγής σε υδατικά διαλύματα στους 25 °C και σε pH=0.(g) αέριο, (l) υγρό, (s) στερεό και (aq) υδατικό διάλυμα.

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Α.Αναστόπουλος, Π. Νικήτας, Κεφάλαια Φυσικής Ηλεκτροχημείας, Α.Π.Θ., Τμήμα Εκδόσεων, Θεσσαλονίκη, 2000.
2. Δ. Γιαννακουδάκη, Φυσική Χημεία Ιονικών και Ηλεκτροδιακών Δράσεων, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1994.
3. Α. Καραντώνης, Βασικές αρχές ηλεκτροχημείας, Κάλλιπος, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις, 2015
4. Ν. Κατσάνος, Φυσικοχημεία, Εκδόσεις Παπαζήση, Αθήνα 1993.
5. Ι. Μουμτζής, Δ. Σαζού, Ηλεκτροχημεία, Εκδόσεις Ζήτη, 1992.
6. P.W. Atkins, J. de Paula, J. Keeler, Φυσικοχημεία, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2020.

Ξένη Βιβλιογραφία

1. Peter Atkins, Julio de Paula, Physical Chemistry for the Life Sciences, W. H. Freeman and Company, New York, 2011.
2. D. Ball, T. Baer, Physical Chemistry, Second Edition, Wadsworth, Cengage Learning, 2015.
3. A. Bard, Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications, J. Wiley & Sohn, N.Y., 1980.
4. J. Bockris, A. Reddy, Modern Electrochemistry, Plenum Press, N.Y., 1977.
5. J. Bockris, Surface Electrochemistry, Plenum Press, N.Y., 1993.
6. P. Delahay, New Instrumental Methods in Electrochemistry, Interscience Publishers Inc., N.Y.
7. N. Levine, Physical Chemistry 6th Edition, Mc Grow Hill Higher Education, 2009.