



## ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

Η Ηλεκτροχημεία αποτελεί μέρος της Φυσικοχημείας και ασχολείται με τη συμπεριφορά των ηλεκτρολυτικών ουσιών, με την αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος δια των ιόντων και κυρίως με τις ηλεκτροχημικές και ηλεκτροδιακές δράσεις που προκαλούνται από το ηλεκτρικό ρεύμα ή που παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα. Γενικά μπορούμε να πούμε ότι συνδέει ηλεκτρικά (ρεύμα, δυναμικό) με χημικά φαινόμενα.

Οι ηλεκτροχημικοί νόμοι είναι απαραίτητοι για την κατανόηση πολλών βασικών βιολογικών φαινομένων, όπως δυναμικά μεμβρανών, νευρικοί παλμοί, οξειδωτική φωσφοριλίωση, φωτοσύνθεση κ.ά.

Επίσης ιδιαίτερα σημαντικές είναι 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.



## ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

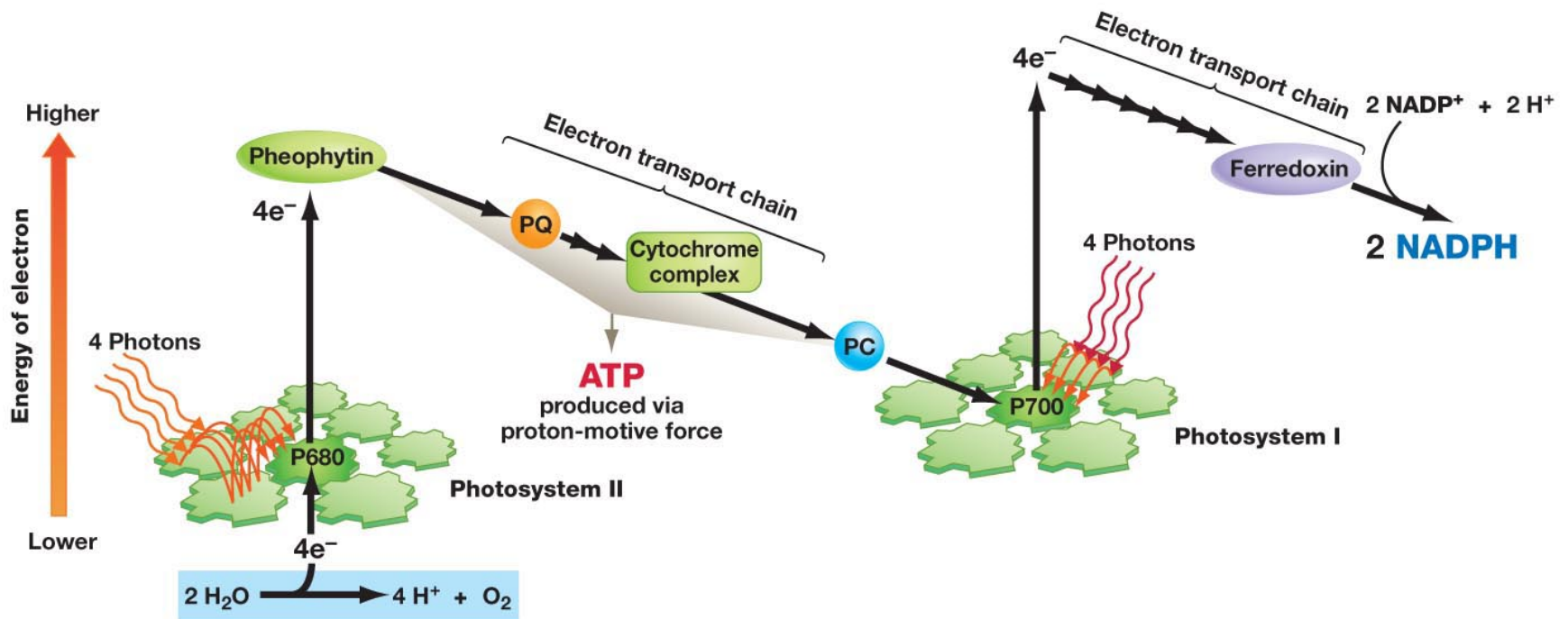
Σχεδόν όλοι οι ζωντανοί οργανισμοί αποκτούν την ενέργεια τους, άμεσα ή έμμεσα από την ενέργεια της ηλιακής ακτινοβολίας. Τα φωτοσυνθετικά κύτταρα απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία και την χρησιμοποιούν για να οδηγήσουν τα ηλεκτρόνια ( $e^-$ ) από το νερό στο διοξείδιο του άνθρακα, σχηματίζοντας προϊόντα πλούσια σε ενέργεια (π.χ. γλυκόζη, άμυλο, κ.α.) και απελευθερώνοντας  $O_2$  στην ατμόσφαιρα.

Τα μη φωτοσυνθετικά κύτταρα και οργανισμοί αποκτούν την ενέργεια που χρειάζονται οξειδώνοντας τα προϊόντα της φωτοσύνθεσης τα οποία είναι πλούσια σε ενέργεια και μεταφέροντας κατόπιν τα ηλεκτρόνια στο ατμοσφαιρικό  $O_2$  σχηματίζοντας  $H_2O$ ,  $CO_2$  και άλλα προϊόντα.

Σχεδόν όλες οι ενεργειακές μετατροπές στα κύτταρα μπορούν να εντοπισθούν στην ροή των ηλεκτρονίων από το ένα μόριο στο άλλο (από υψηλότερο σε χαμηλότερο ηλεκτροχημικό δυναμικό). Η ροή αυτή είναι ανάλογη με την ροή των ηλεκτρονίων σ' ένα ηλεκτρικό κύκλωμα που τροφοδοτείται με ένα γαλβανικό στοιχείο. **Σ' όλες αυτές τις αντιδράσεις λαμβάνει χώρα μία οξείδωση (απώλεια ηλεκτρονίων) και μια αναγωγή (πρόσληψη ηλεκτρονίων).** Για το λόγο αυτό ονομάζονται **οξειδοαναγωγικές** αντιδράσεις.



# Φωτοσύνθεση

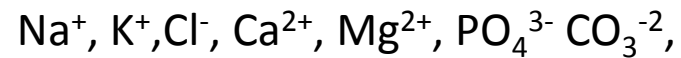




## ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

Ηλεκτρολύτες υπάρχουν και στο ανθρώπινο σώμα και η ισορροπία των ηλεκτρολυτών στον οργανισμό, είναι απαραίτητη για την φυσιολογική λειτουργία των κυττάρων και των οργάνων του σώματός μας.

Οι βασικοί ηλεκτρολύτες του σώματος στο αίμα είναι οι παρακάτω:



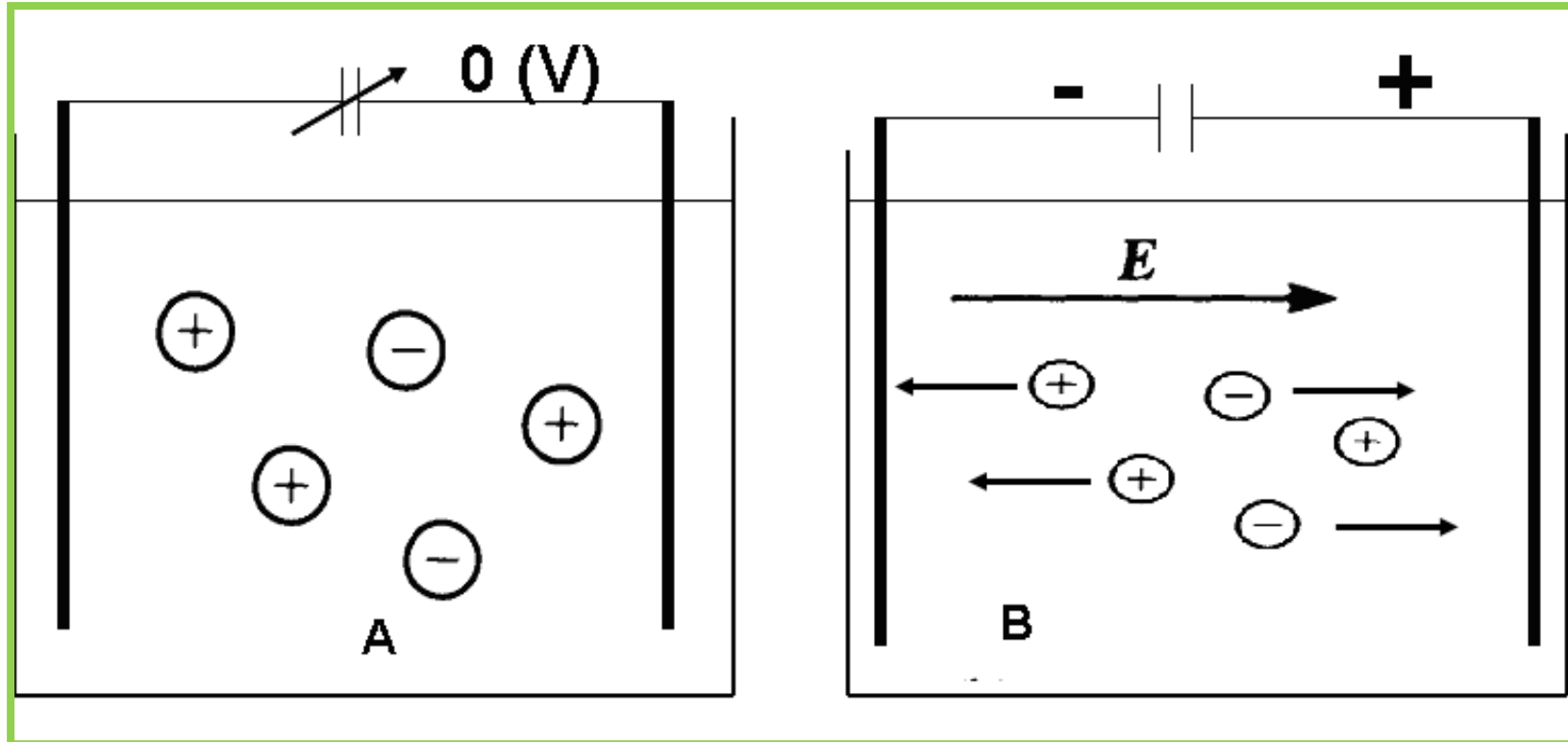


## Ηλεκτρολυτική αγωγή

Για την ηλεκτρολυτική αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος χρειάζονται εκτός των ιόντων στην υγρή φάση, δύο ηλεκτρονικοί αγωγοί, ως επι 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** προερχόμενο από εξωτερική πηγή συνεχούς 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 και δεν συνεισφέρει στην αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος.

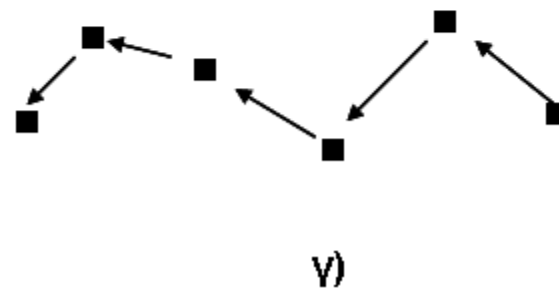
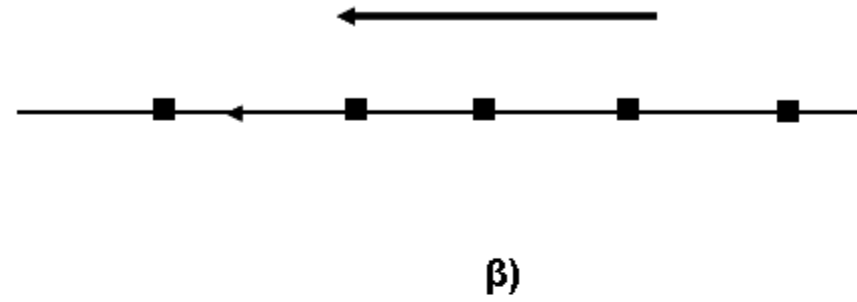
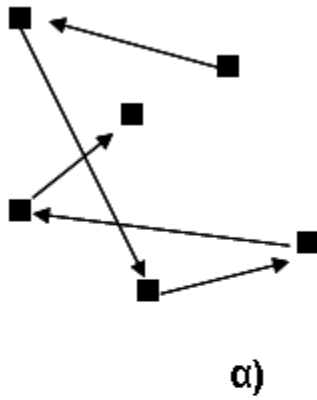


## Ηλεκτρολυτική αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος





## Ηλεκτρολυτική αγωγή





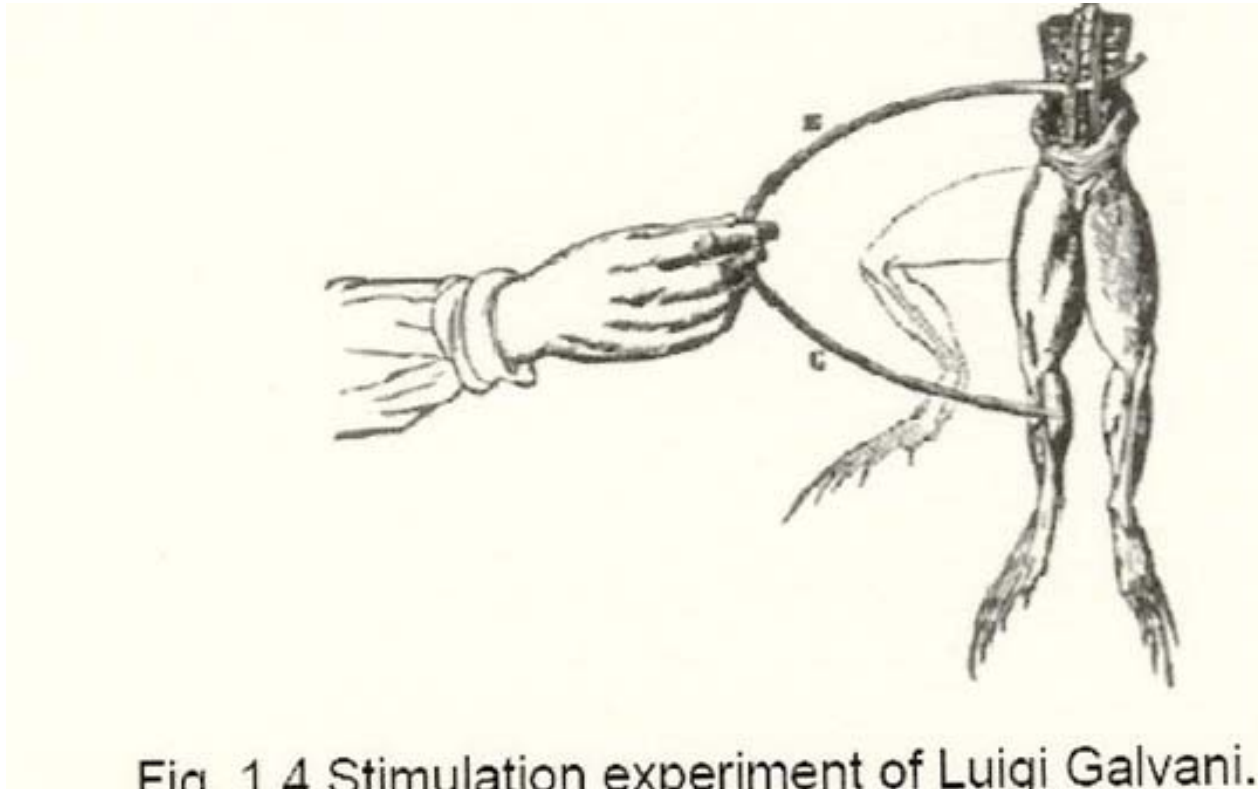
Τα στάδια που κατά κύριο λόγο είναι υπεύθυνα για την αγωγή του ρεύματος σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα είναι τα ακόλουθα

- ❖ Μετακίνηση των ιόντων από το εσωτερικό του διαλύματος στην περιοχή του ηλεκτροδίου
- ❖ Απόδοση ή πρόσληψη ηλεκτρονίων από τα ηλεκτρόδια
- ❖ Ηλεκτρονική αγωγή με την μετακίνηση των ηλεκτρονίων από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο κατά τον κλασσικό τρόπο.





## Πείραμα Galvani





## Αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος

**Μέταλλα:** Αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος μέσω ηλεκτρονίων (Cu, Fe)

**Ημιαγωγοί:** Αγωγή μέσω ηλεκτρονίων (n-τύπου) και οπών (p-τύπου) (Si, TiO<sub>2</sub>, GaAs)

**Ηλεκτρολυτικοί αγωγοί:** Αγωγή μέσω ιόντων (κατιόντων, και ανιόντων) (HCl, NaCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

**Μικτοί αγωγοί:** Αγωγή μέσω ηλεκτρονίων και ιόντων (Li<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>)

**Στερεοί ηλεκτρολύτες:** Στερεές ουσίες με δυνατότητα ενός εκ των ιόντων να μετακινούνται ειδικά σε υψηλές θερμοκρασίες (AgI, ZrO<sub>2</sub>)



- Η ροή του ηλεκτρικού ρεύματος διαμέσου ενός αγωγού οφείλεται στη μεταφορά ηλεκτρονίων από ένα σημείο υψηλού αρνητικού δυναμικού σε ένα σημείο με χαμηλότερο δυναμικό. Η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος στους ηλεκτρονικούς αγωγούς (μέταλλα, ημιαγωγοί) γίνεται, υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου, με την μετακίνηση των ηλεκτρονίων διαμέσου του αγωγού, χωρίς τα άτομα ή τα ιόντα να λαμβάνουν μέρος σ' αυτή τη διεργασία.
- Αντιθέτως, η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος στην υγρή κατάσταση γίνεται με τη βοήθεια φορτισμένων σωματιδίων, των ιόντων, τα οποία ονομάζονται **κατιόντα και ανιόντα**. Σ' αυτή την περίπτωση όμως, η μεταφορά φορτίου συνοδεύεται και με μεταφορά μάζας. 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.



## Ηλεκτρολυτικοί αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος

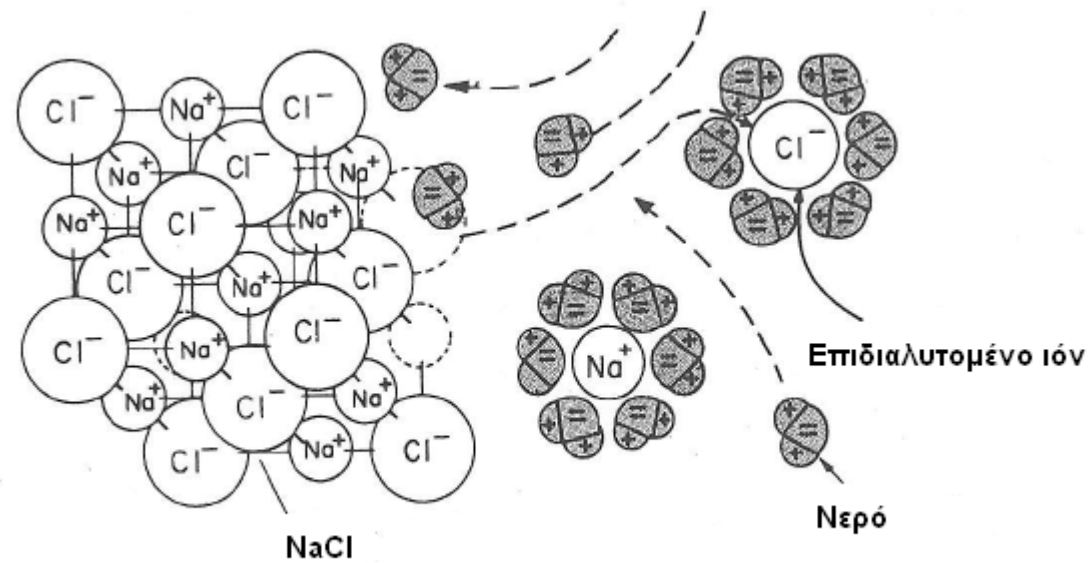
Οι ουσίες οι οποίες ιονίζονται και απελευθερώνουν κατιόντα και ανιόντα στο ηλεκτρολυτικό μέσο και είναι υπεύθυνες για την αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος ονομάζονται *ηλεκτρολύτες ή ηλεκτρολυτικές ουσίες*. Κατά κύριο λόγο ανήκουν στις κατηγορίες των ανόργανων ή οργανικών οξέων και βάσεων και στα άλατα. Διακρίνονται σε *γνήσιους* και σε *εν δυνάμει ηλεκτρολύτες*, ανάλογα 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*.



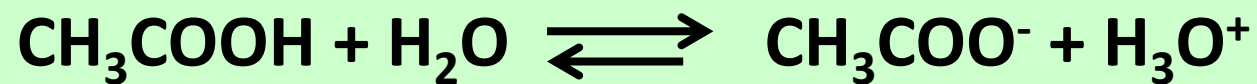
Στην περίπτωση των ισχυρών ηλεκτρολυτών, η διάλυση οφείλεται στην παρεμβολή του διαλύτη ανάμεσα στα ιόντα του πλέγματος, τα οποία λόγω της μεγάλης διηλεκτρικής σταθεράς του διαλύτη (π.χ. νερό), ελαττώνουν την ηλεκτροστατική έλξη τους με αποτέλεσμα την χαλάρωση του χημικού δεσμού που τα κρατά στο πλέγμα. 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 στιβάδα επιδιαλύτωσης*

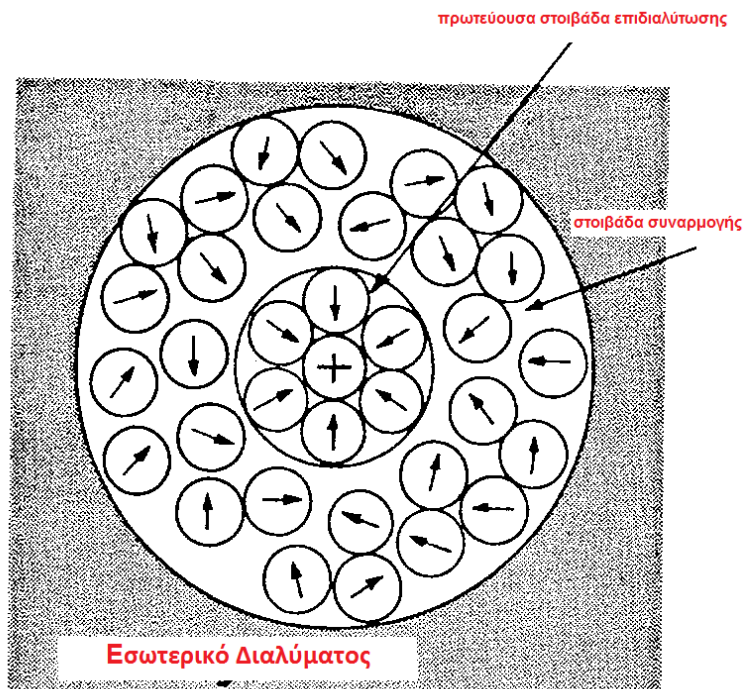


## Γνήσιος ηλεκτρολύτης



## Εν δυνάμει ηλεκτρολύτης







- Επιπλέον οι ηλεκτρολύτες ανάλογα με το βαθμό διάστασής τους, διακρίνονται σε **ισχυρούς** και σε **ασθενείς**. Ισχυροί ηλεκτρολύτες στην 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.
- 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.





## Αγωγιμότητα ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων

Για τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα ο νόμος του Ohm ισχύει όταν

- ❖ ο αριθμός των φορέων του ηλεκτρικού ρεύματος είναι ανεξάρτητος του εφαρμοζόμενου δυναμικού (δεν λαμβάνει χώρα διάσπαση της ουσίας) και
- ❖ Η ταχύτητα κίνησης των φορέων του ρεύματος είναι ανάλογη της βαθμίδας του δυναμικού



## Νόμος του Ohm

$$V = R I$$

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{l}{A}$$

$\sigma$ , ειδική αγωγιμότητα ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )



**Νόμος του Ohm για ηλεκτρολυτικά διαλύματα**

$$\Lambda = 1000 \frac{\sigma}{Cz}$$

**$\Lambda$ : ισοδύναμη αγωγιμότητα ( $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{equiv}^{-1}$ )**



## Εξάρτηση της $\Lambda$ από τη συγκέντρωση-Τύπος του Onsager

Ισχυροί ηλεκτρολύτες

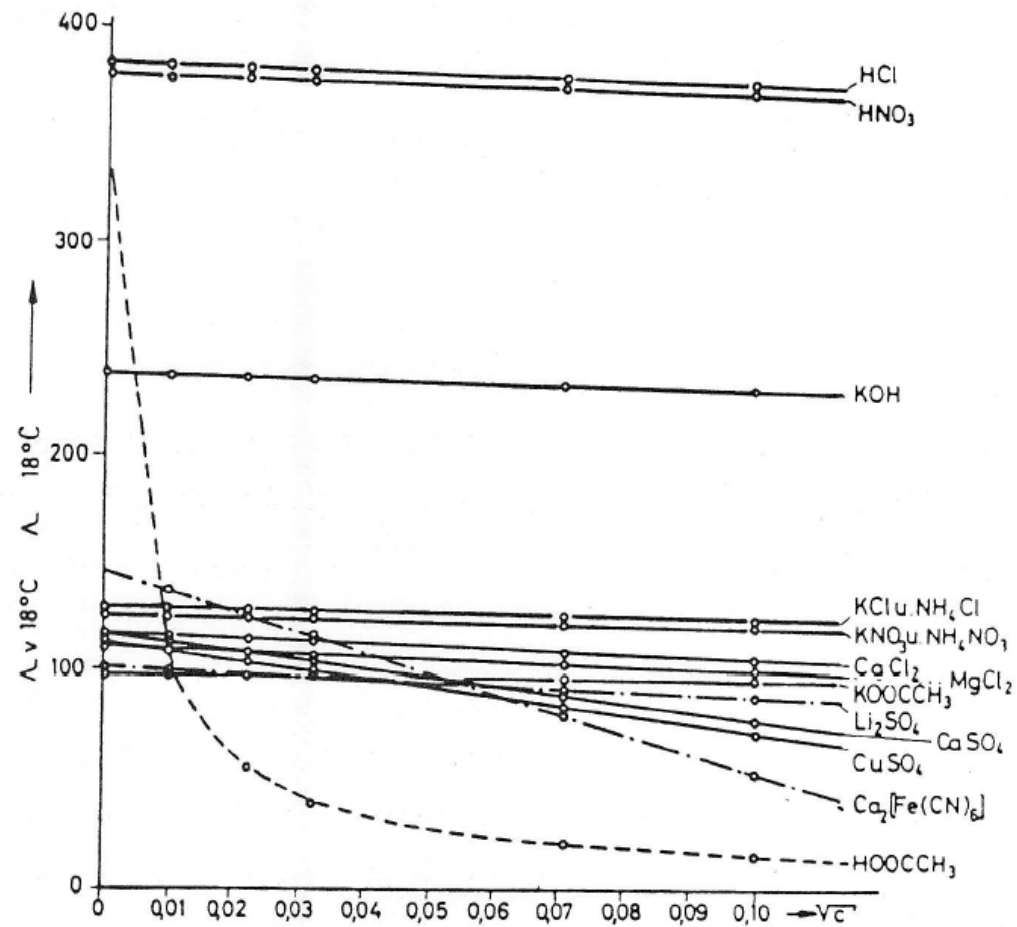
$$\Lambda = \Lambda_o - (A + B\Lambda_o)\sqrt{C}$$

Ασθενείς ηλεκτρολύτες

$$\Lambda = \alpha \left( \Lambda_o - (A + B\Lambda_o)\sqrt{\alpha C} \right)$$



## Εξάρτηση της $\Lambda$ από τη συγκέντρωση





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 επιδρασή τους στην ωμική συμπεριφορά του διαλύματος. Υπό τον όρο επιβραδυντικά φαινόμενα εννοούνται αυτό της **ασυμμετρίας**, το **ηλεκτροφορητικό φαινόμενο** και το φαινόμενο **δημιουργίας ζευγών ιόντων**. Τα τρία αυτά φαινόμενα σε συνθήκες άπειρης αραιώσης εκμηδενίζονται με αποτέλεσμα την ευκολότερη μετακίνηση των ιόντων στο διάλυμα.



## Συντελεστής ενεργότητας- Ιονική ισχύς

Η απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά των ηλεκτρολυτών, λόγω των διαφόρων αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων και των μορίων του διαλύτη στο ηλεκτρολυτικό μέσο, περιγράφονται επίσης με δύο πολύ γνωστές παραμέτρους τον *συντελεστή ενεργότητας* των ιόντων και την *ιονική ισχύ* ενός διαλύματος.



### Συντελεστής ενεργότητας- Ιονική ισχύς

- Η συμπεριφορά των ιόντων ενός ηλεκτρολύτη παραπέμπει στην εκδοχή ότι η συγκέντρωση τους στο διάλυμα είναι μικρότερη από την προβλεφθείσα, 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. Στην πραγματικότητα υπάρχει μία ενεργή συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη η οποία ονομάζεται **ενεργότητα,  $a$** , και η οποία συνδέεται με την συγκέντρωση  $C$  με την παρακάτω σχέση





## Συντελεστής ενεργότητας

$\gamma_i$  ο **συντελεστής ενεργότητας** του εκάστοτε ιόντος, ο οποίος παίρνει τιμές μεταξύ του 0 και 1. Χαμηλές τιμές σημαίνουν μεγάλη απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά, ενώ το αντίθετο ισχύει για υψηλές τιμές του.

$$a_i = \gamma_i C_i$$



## Ιονική ισχύς

Όσο μεγαλύτερη είναι η **ιονική ισχύς** τόσο μεγαλύτερη είναι η απόκλιση του διαλύματος από την ιδανική συμπεριφορά.

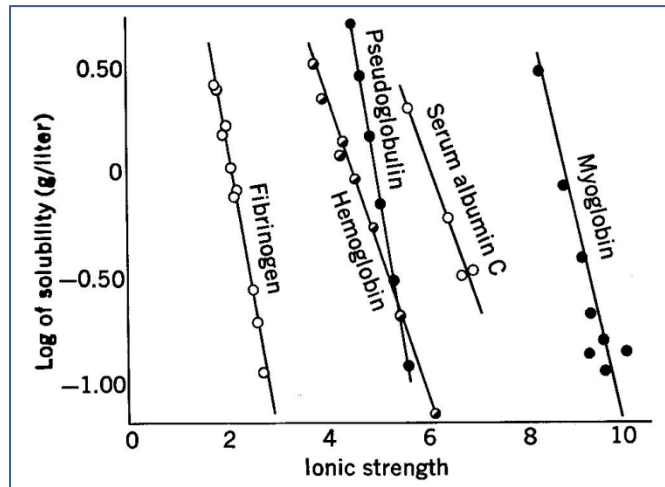
$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2$$

ορικός τύπος των Debye-Hückel

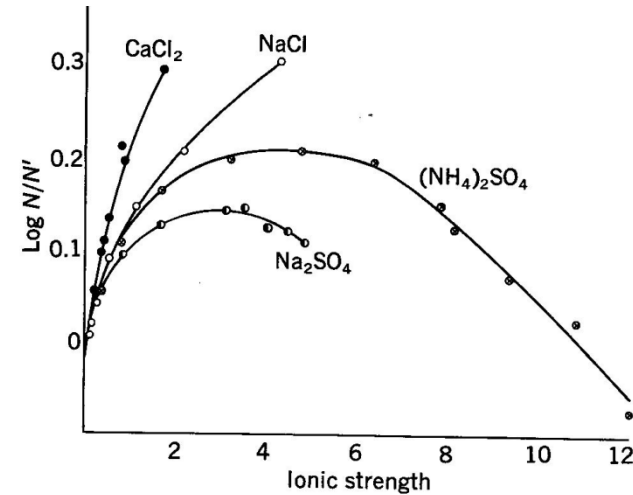
$$-\log \gamma_i = A z_{\pm}^2 \sqrt{I}$$



## Επίδραση της ιονικής ισχύος στη διαλυτότητα



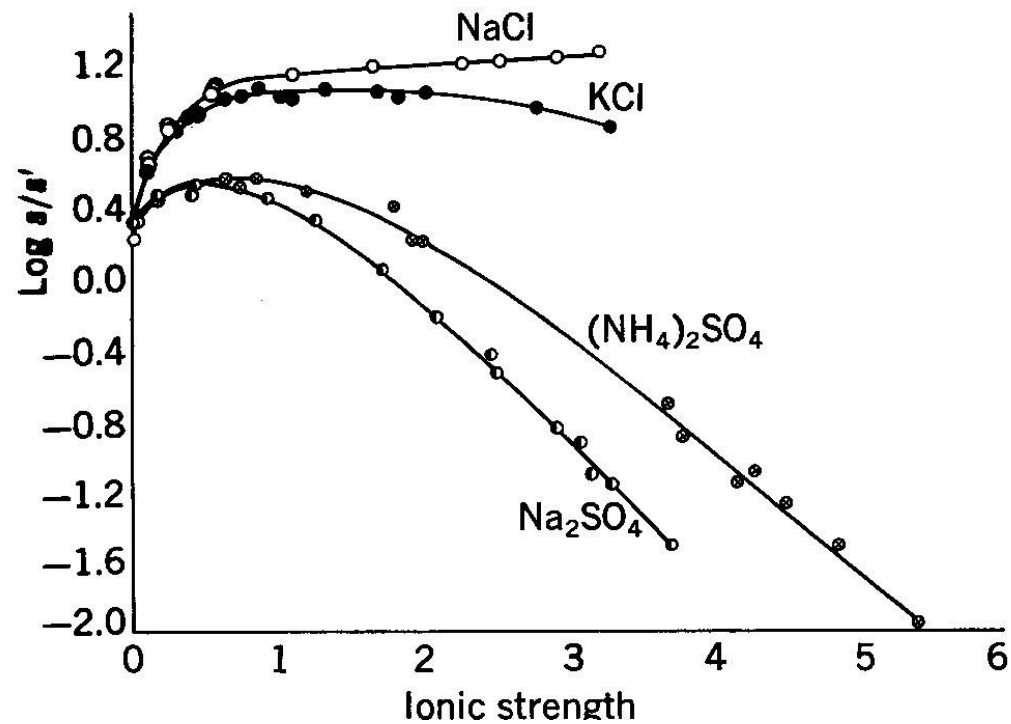
Διαλυτότητα διαφόρων πρωτεϊνών σε  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ως συνάρτηση της ιονικής ισχύος



Διαλυτότητα της κυστίνης παρουσία διαφόρων αλάτων ως συνάρτηση της ιονικής ισχύος



## Επίδραση της ιονικής ισχύος στη διαλυτότητα

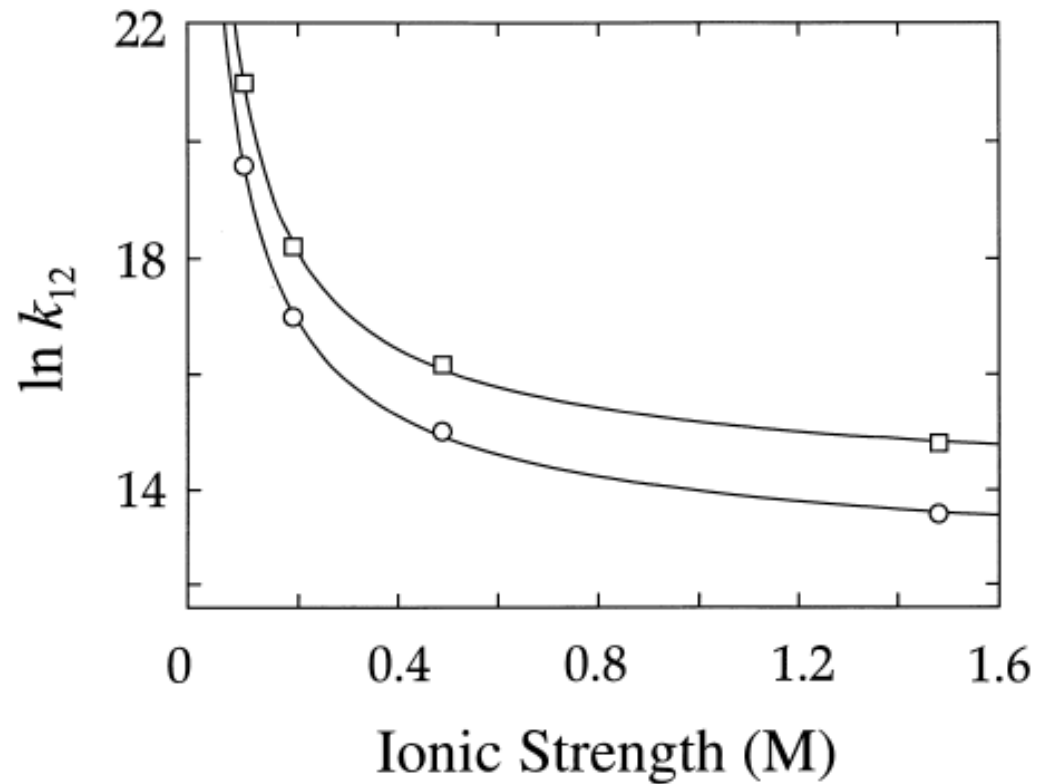


Επίδραση της ιονικής ισχύος στη διαλυτότητα της αιμογλοβίνης



## Εξάρτηση της σταθεράς $k$ από την ιονική ισχύ.

Αναγωγή του ferricytochrome c από το Ferrocycytochrome  $b_s$





## Ιοντική Ισορροπία

### Arrhenius

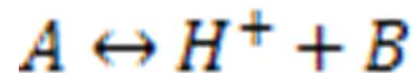
**Οξέα:** Ουσίες οι οποίες όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν κατά την ηλεκτρολυτική διάσπαση κατιόντα υδρογόνου ( $H^+$ )

**Βάσεις:** Ουσίες οι οποίες όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν κατά την ηλεκτρολυτική διάσπαση ανιόντα υδροξυλίου ( $OH^-$ )

### Bronsted-Lowry

**Οξέα:** Ουσίες που είναι δότες πρωτονίων

**Βάσεις:** Ουσίες που είναι δέκτες πρωτονίων



**A οξύ**

**B συζυγής βάση**

### Lewis

**Οξέα:** Ουσίες που είναι δέκτες ηλεκτρονίων (ζεύγους)

**Βάσεις:** Ουσίες που είναι δότες ηλεκτρονίων



### Γαλβανικά Στοιχεία-Ημιστοιχεία

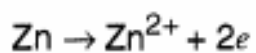
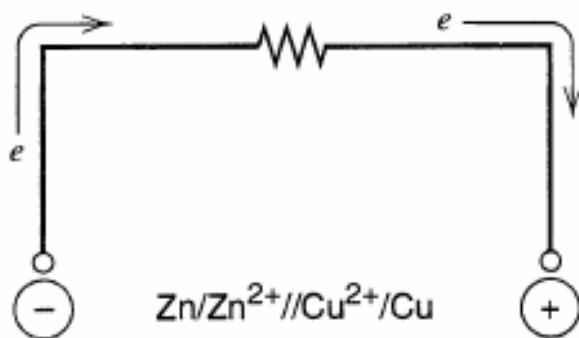
**Ηλεκτροχημικά στοιχεία** στα οποία είναι δυνατή η ροή του ηλεκτρικού ρεύματος και η οποία υπόκειται στους νόμους του Faraday ονομάζονται *γαλβανικά ή ηλεκτρολυτικά στοιχεία*.

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

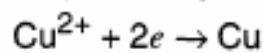
**Ηλεκτρολυτικά στοιχεία**, από την άλλη πλευρά, ονομάζονται εκείνα τα ηλεκτροχημικά συστήματα στα οποία η εφαρμογή ενός εξωτερικού δυναμικού μεγαλύτερο από το δυναμικό ισορροπίας έχει σαν αποτέλεσμα την έναρξη χημικών αντιδράσεων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η ηλεκτροχημική σύνθεση διαφόρων χημικών ενώσεων.



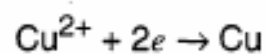
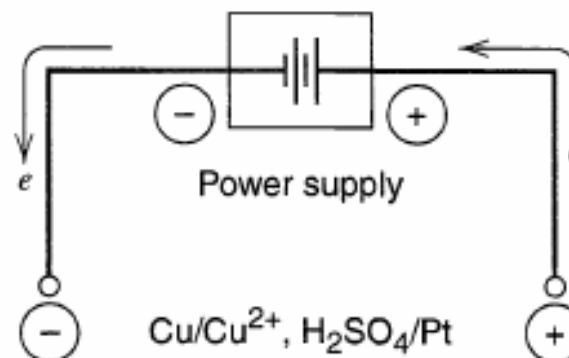
Σχηματική παράσταση ενός γαλβανικού (A) και ενός ηλεκτρολυτικού στοιχείου (B)



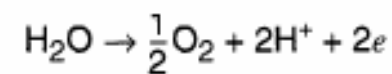
**Άνοδος**



**Κάθοδος**



**Κάθοδος**



**Άνοδος**



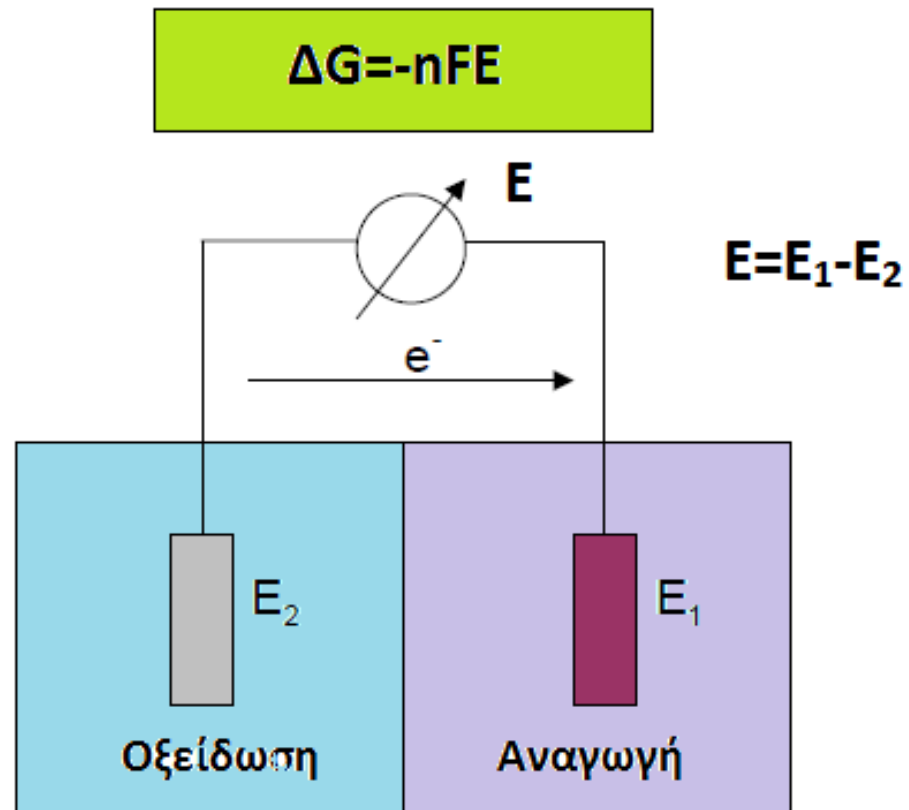


## Ηλεκτροχημικά στοιχεία

- Κάθε ηλεκτροχημικό σύστημα ανεξαρτήτως αν ανήκει στα γαλβανικά ή στα ηλεκτρολυτικά στοιχεία αποτελείται από δύο επί μέρους συστήματα μετάλλου/ηλεκτρολύτη τα οποία 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, εμποδίζει όμως την ανάμειξη των διαλυμάτων.



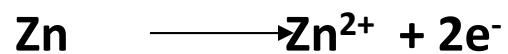
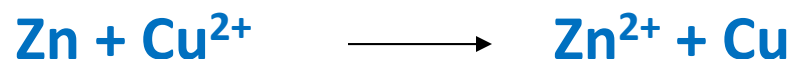
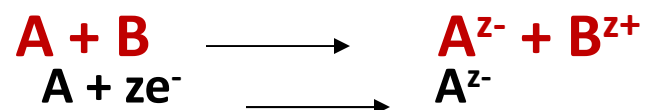
## Ηλεκτροχημικά στοιχεία

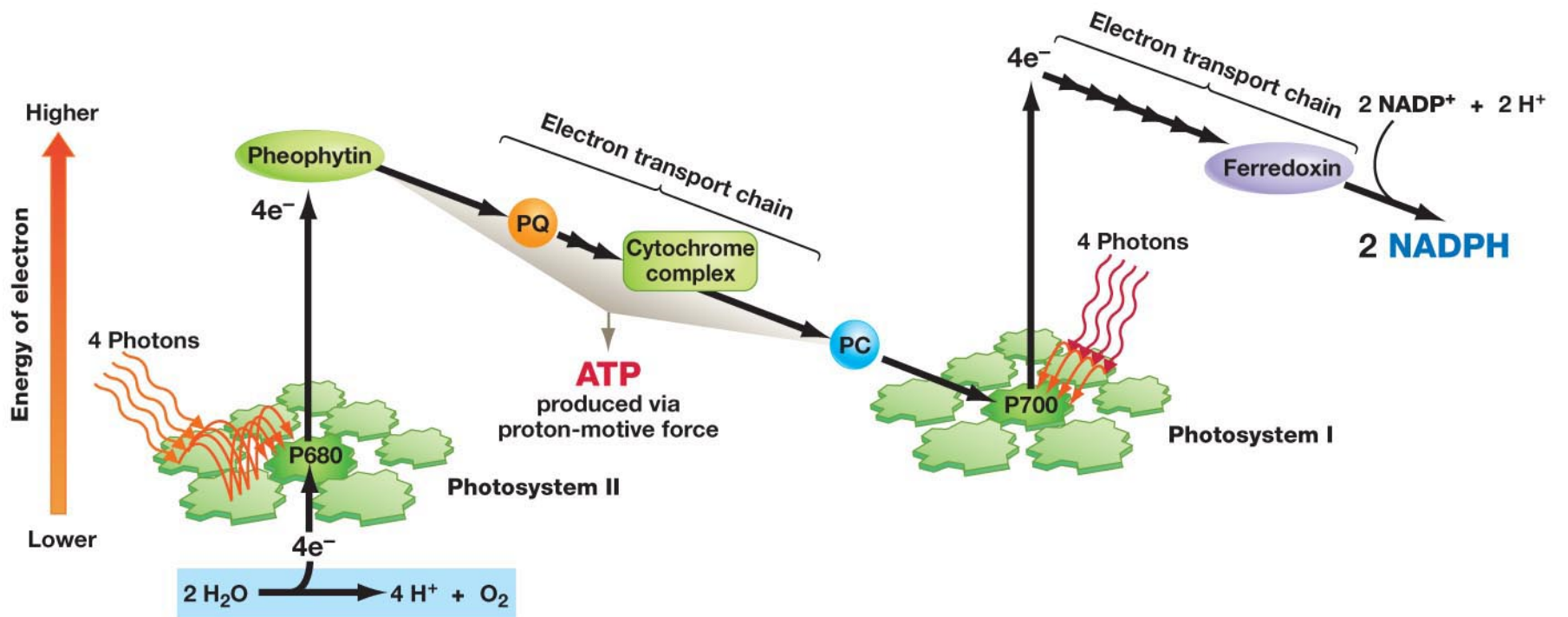




## ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

### ΓΑΛΒΑΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ-ΗΜΙΣΤΟΙΧΕΙΑ







## Νόμοι της ηλεκτρολύσεως του Faraday

- **1<sup>ος</sup> 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.

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

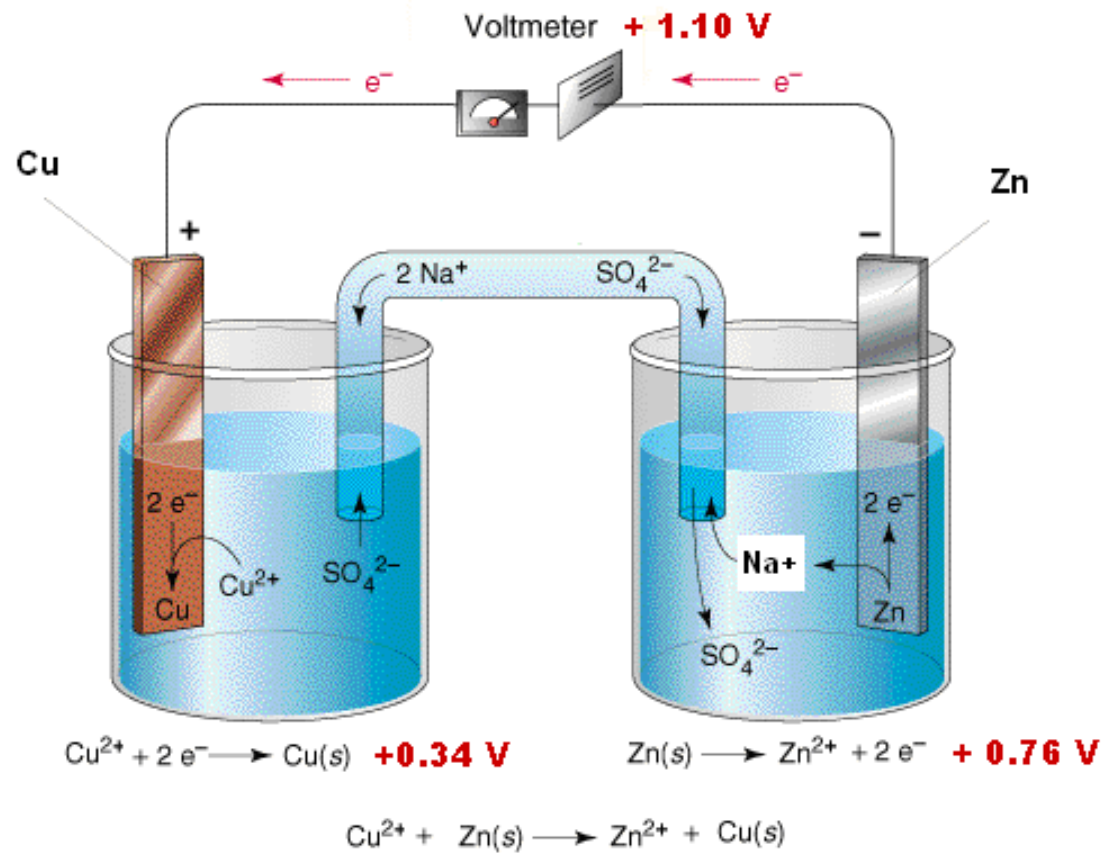


## Νόμοι της ηλεκτρολύσεως του Faraday

- **2<sup>ος</sup> 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 γραμμοϊσοδυνάμου απαιτείται η ίδια ποσότητα ηλεκτρισμού. Η ποσότητα αυτή ονομάζεται σταθερά του Faraday, συμβολίζεται με  $F$  και ισούται με  $96493 \text{ C}$ . Πρόκειται για την ποσότητα ηλεκτρισμού  $6.023 \cdot 10^{23}$  (N) ηλεκτρονίων.
- **1 Faraday (F) =  $N_a e = 96493 \text{ Cmol}^{-1}$**

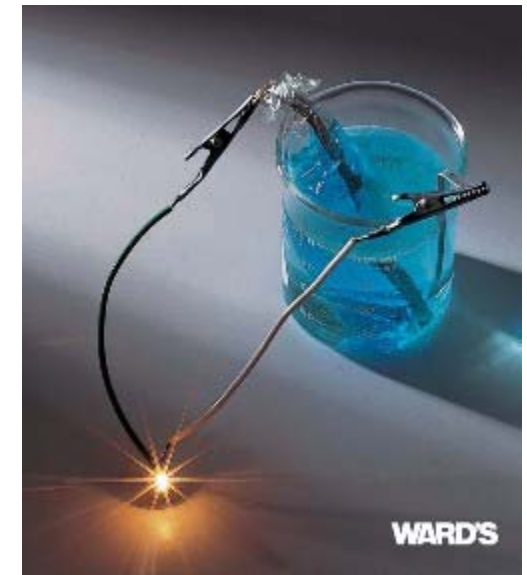
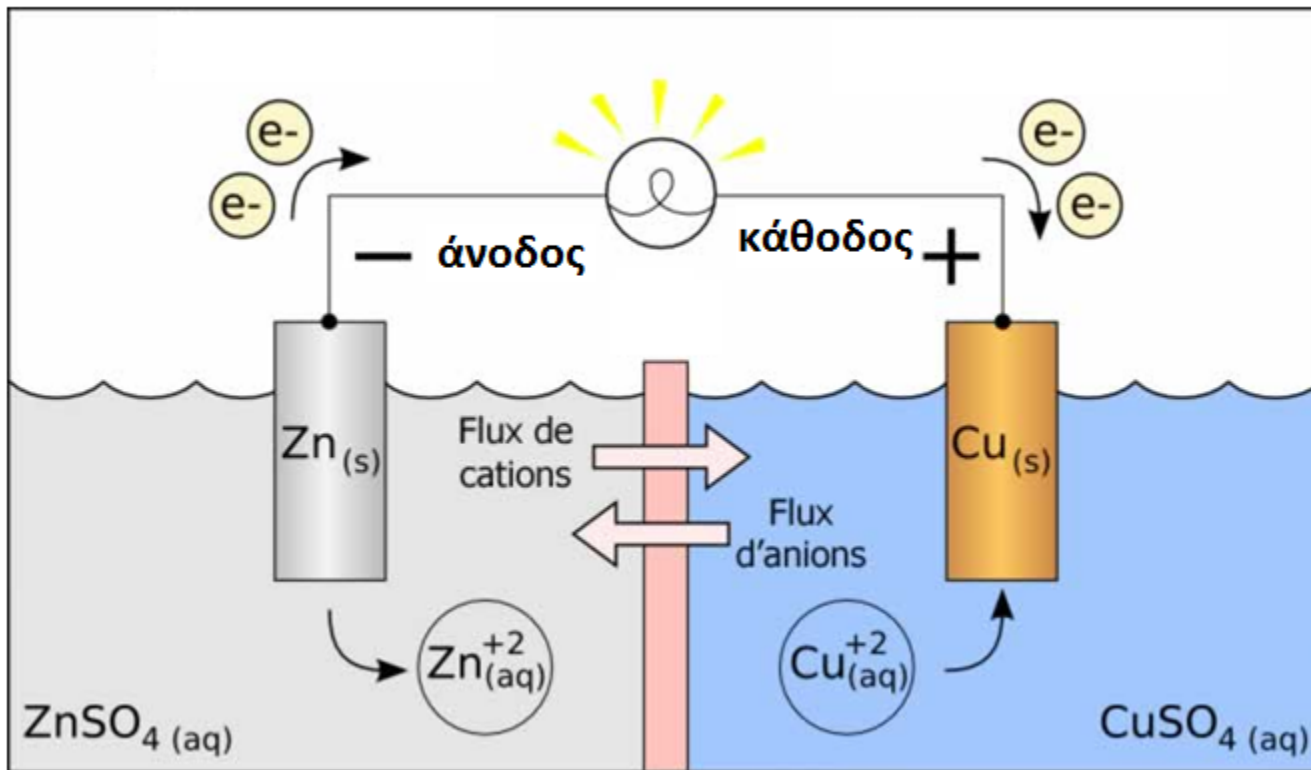


## Γαλβανικό Στοιχείο Daniel





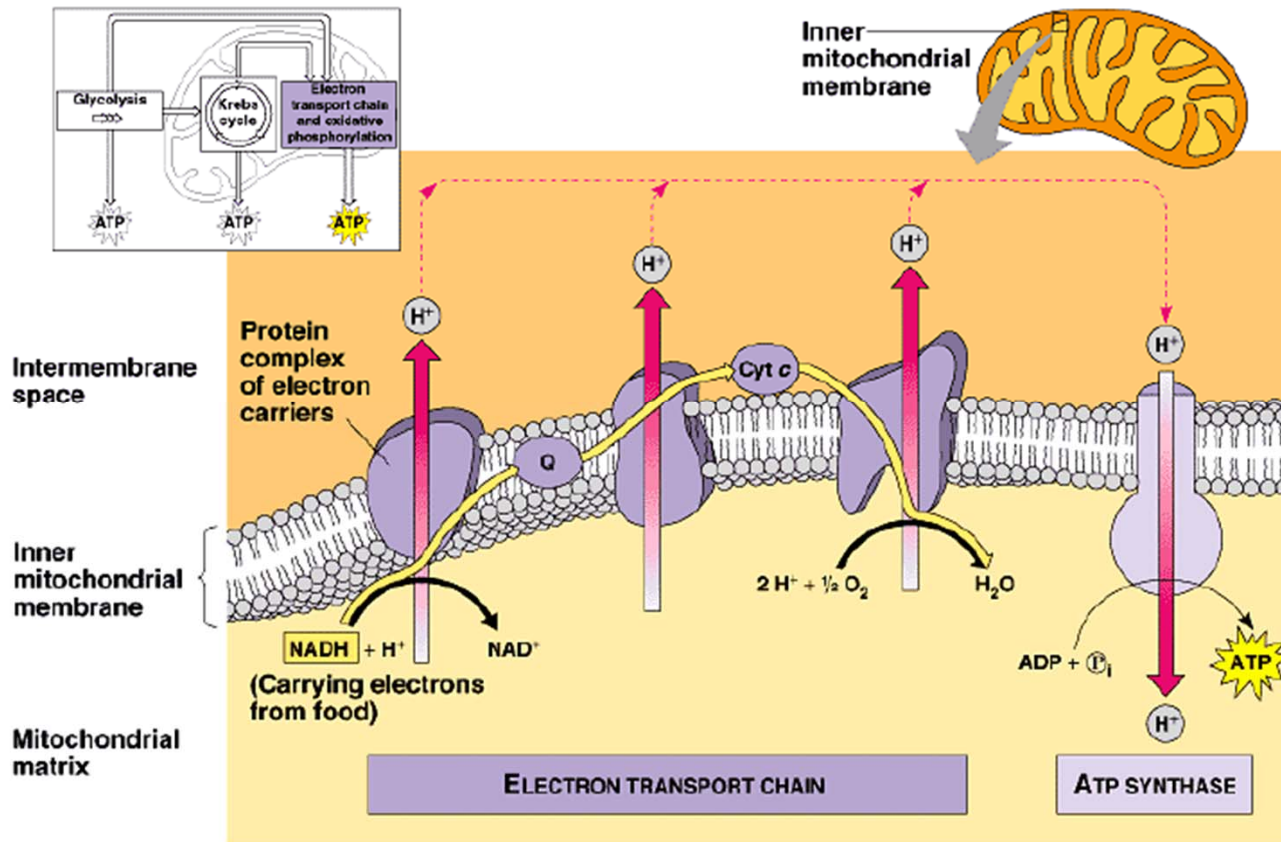
## Στοιχείο Daniel







# Φυσικοχημεία για Βιολόγους





### Ηλεκτρεγερτική δύναμη (ΗΕΔ) ή δυναμικό στοιχείου

Η διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος από 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 (ΗΕΔ) ή δυναμικό στοιχείου*. Στην περίπτωση του στοιχείου DANIEL η τιμή της ΗΕΔ είναι  $\sim 1.1$  V. Η μέτρηση της ΗΕΔ ενός γαλβανικού στοιχείου γίνεται με τη μέθοδο αντιστάθμισης του Poggendorf, αντί της χρήσης ενός βολτόμετρου, για την αποφυγή διαταραχής της ηλεκτροχημικής ισορροπίας.



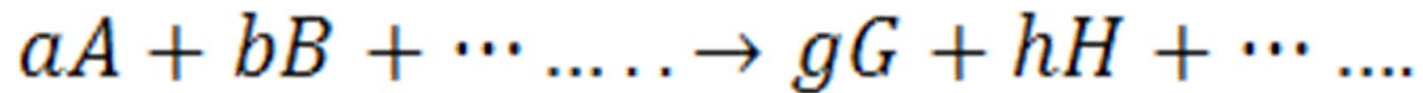
## Εξίσωση Peter-Nerst

$$\Delta G = -nFE$$

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$



## Εξίσωση Peters-Nernst



## Εξίσωση Van't Hoff

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b} \dots \dots \dots$$

## Εξίσωση Peters-Nernst

$$\Delta G = -nFE \rightarrow E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b} \dots \dots \dots$$



## Εξίσωση Peter Nerst

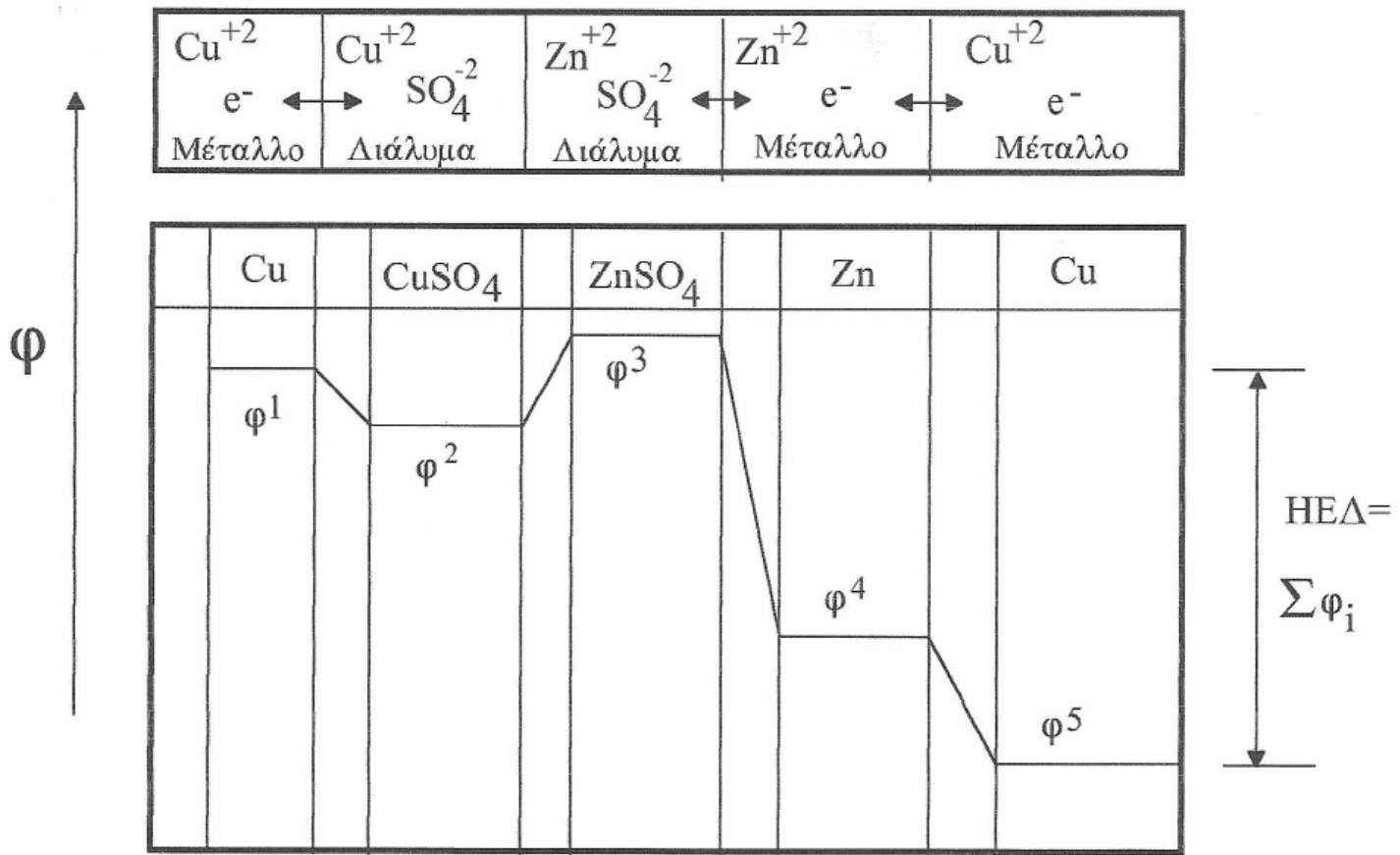
$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln Q$$

$$\Delta G = -nFE \quad \downarrow \quad \Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$



Η ΗΕΔ ενός γαλβανικού στοιχείου είναι ίση με το αλγεβρικό άθροισμα των επιμέρους πτώσεων τάσης στις διάφορες διεπιφάνειες που σχηματίζονται κατά τη δημιουργία του στοιχείου. Από αυτές τη μεγαλύτερη σπουδαιότητα κατέχει η πτώση τάσης στη διεπιφάνεια που σχηματίζεται μεταξύ του μετάλλου και του ηλεκτρολυτικού διαλύματος ( $\phi^1-\phi^2$  και  $\phi^3-\phi^4$ ) και ονομάζεται **απόλυτο δυναμικό του ηλεκτροδίου**. 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 ημιστοιχείου. 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**.





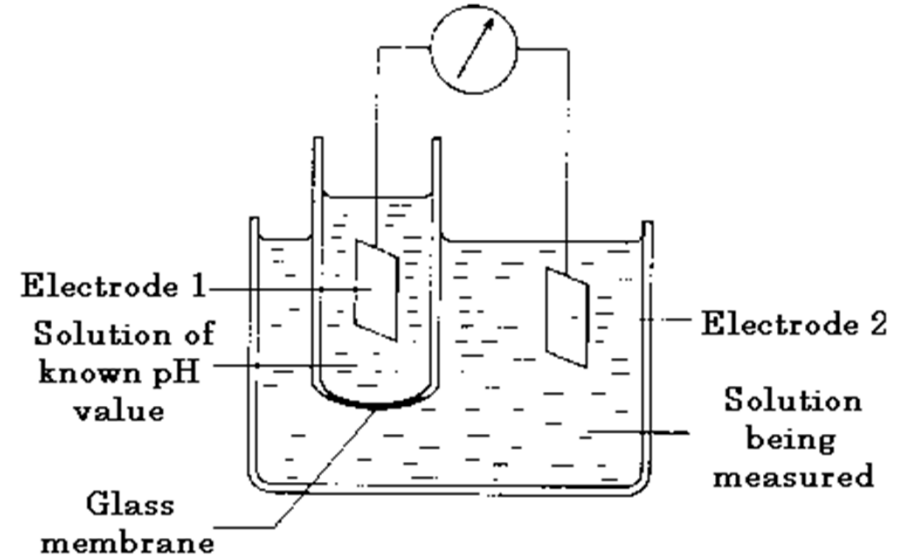
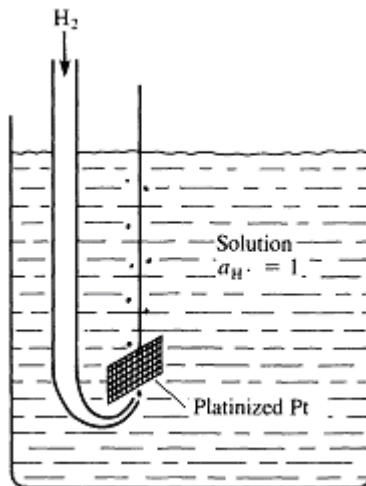
## Ημιστοιχεία ή ηλεκτρόδια

- 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.
- Τα ημιστοιχεία διακρίνονται ανάλογα με την φύση και τη χημική σύσταση των φάσεων τους σε ημιστοιχεία 1<sup>ου</sup> και 2<sup>ου</sup> είδους καθώς και σε οξειδοαναγωγικά ημιστοιχεία.



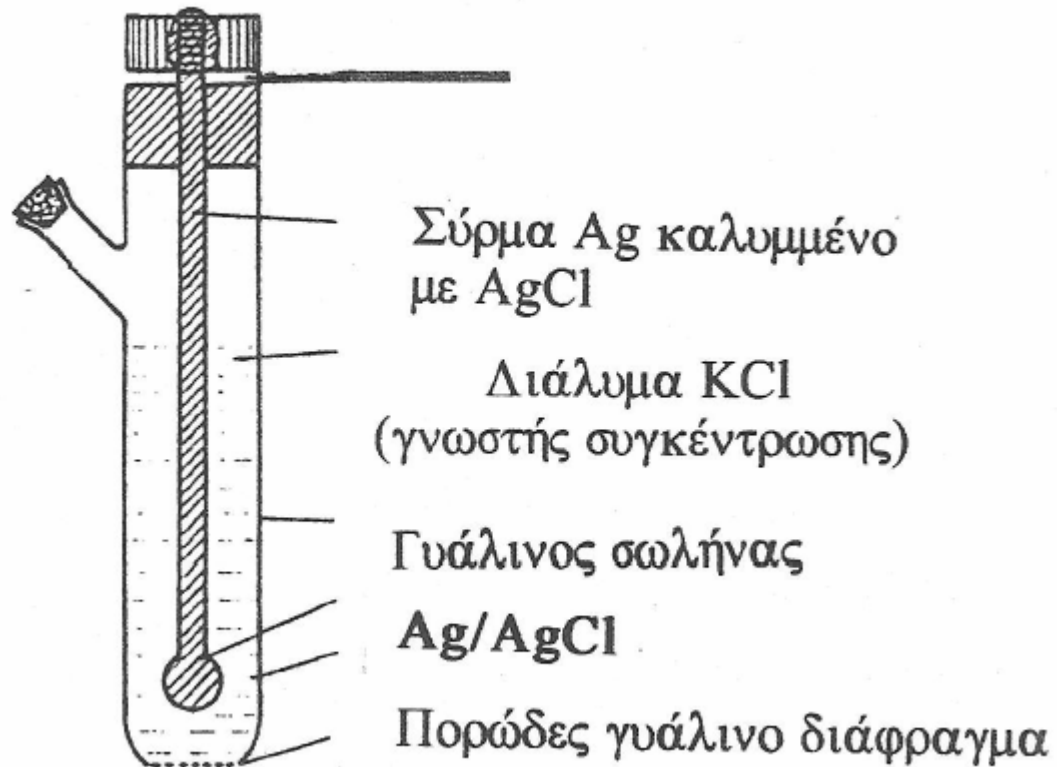


## Ημιστοιχεία αερίων-Ηλεκτρόδιο Υδρογόνου (Ηλεκτρόδιο αναφοράς)



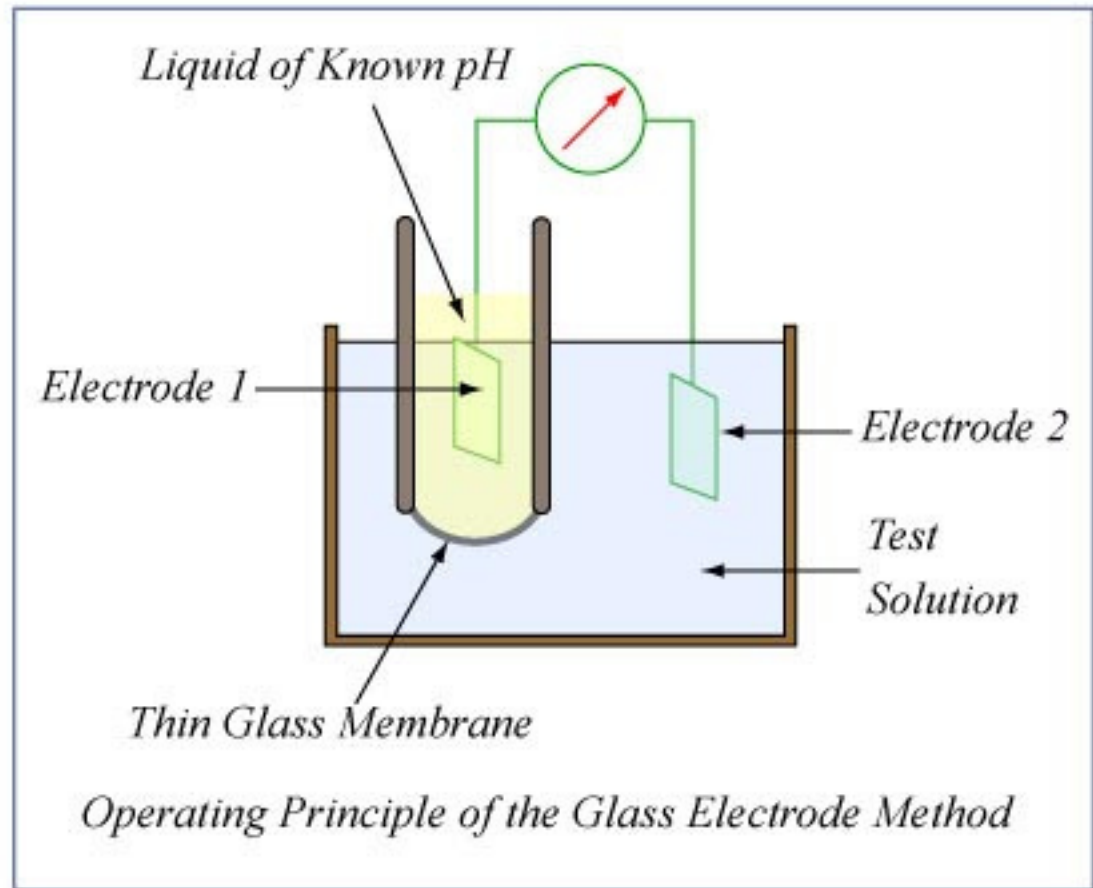
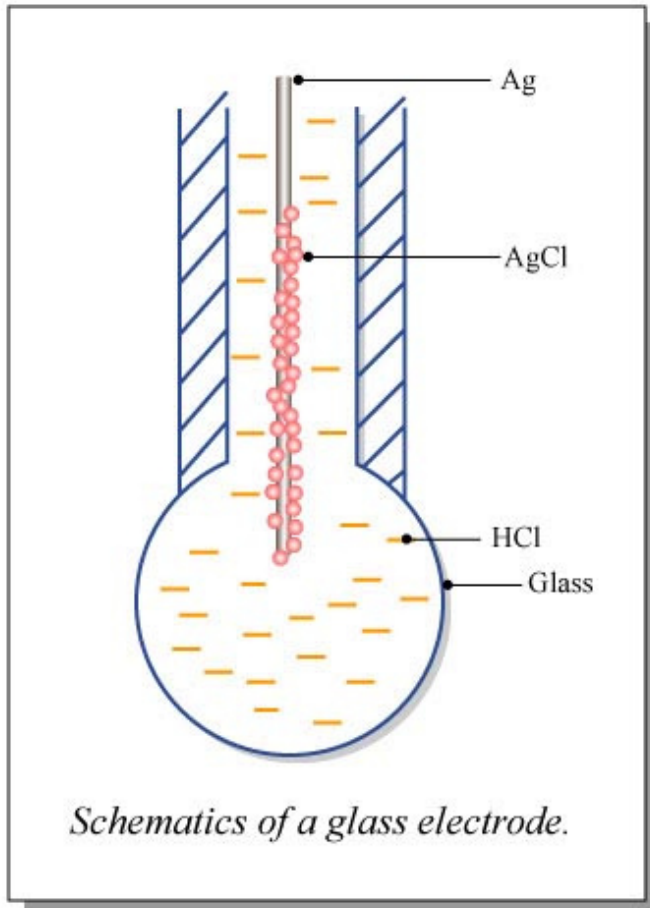


## Ηλεκτρόδιο $\text{Ag}/\text{AgCl}$ (Ηλεκτρόδιο αναφοράς)





## Ηλεκτρόδιο Υάλου Μεμβράνης





Το ημιστοιχείο αυτό είναι το **πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου (ΠΗΥ)**. Η εισαγωγή του ηλεκτροδίου αναφοράς για τη μέτρηση του δυναμικού ενός ημιστοιχείου είναι μεγάλης θεωρητικής και πρακτικής σημασίας, διότι μας επιτρέπει να συγκρίνουμε τα δυναμικά των διαφόρων ημιστοιχείων ως προς την οξειδωτική και αναγωγική ικανότητα 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 ίση με τη μονάδα, με το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου, του οποίου το δυναμικό κατά σύμβαση είναι ίσο με το μηδέν.



## Ηλεκτροχημική σειρά ημιστοιχειών

TABLE 21-2 Standard Aqueous Reduction Potentials in Aqueous Solution at 25°C

Element	Reduction Half-Reaction	Standard Reduction Potential $E^0$ , volts
Li	$\text{Li}^+ + e^- \longrightarrow \text{Li}$	-3.045
K	$\text{K}^+ + e^- \longrightarrow \text{K}$	-2.925
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Ca}$	-2.87
Na	$\text{Na}^+ + e^- \longrightarrow \text{Na}$	-2.714
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Mg}$	-2.37
Al	$\text{Al}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Al}$	-1.66
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Zn}$	-0.763
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Cr}$	-0.74
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Fe}$	-0.44
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cd}$	-0.403
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Ni}$	-0.25
Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}$	-0.14
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}$	-0.126
$\text{H}_2$	$2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2$	0.000 (reference electrode)
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}$	+0.337
$\text{I}_2$	$\text{I}_2 + 2e^- \longrightarrow 2\text{I}^-$	+0.535
Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Hg}$	+0.789
Ag	$\text{Ag}^+ + e^- \longrightarrow \text{Ag}$	+0.799
$\text{Br}_2$	$\text{Br}_2 + 2e^- \longrightarrow 2\text{Br}^-$	+1.08
$\text{Cl}_2$	$\text{Cl}_2 + 2e^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-$	+1.360
Au	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Au}$	+1.50
$\text{F}_2$	$\text{F}_2 + 2e^- \longrightarrow 2\text{F}^-$	+2.87



## Ηλεκτροχημική σειρά ημιστοιχειών βιοχημικών αντιδράσεων

**Table 18.1** Standard reduction potentials of some reactions

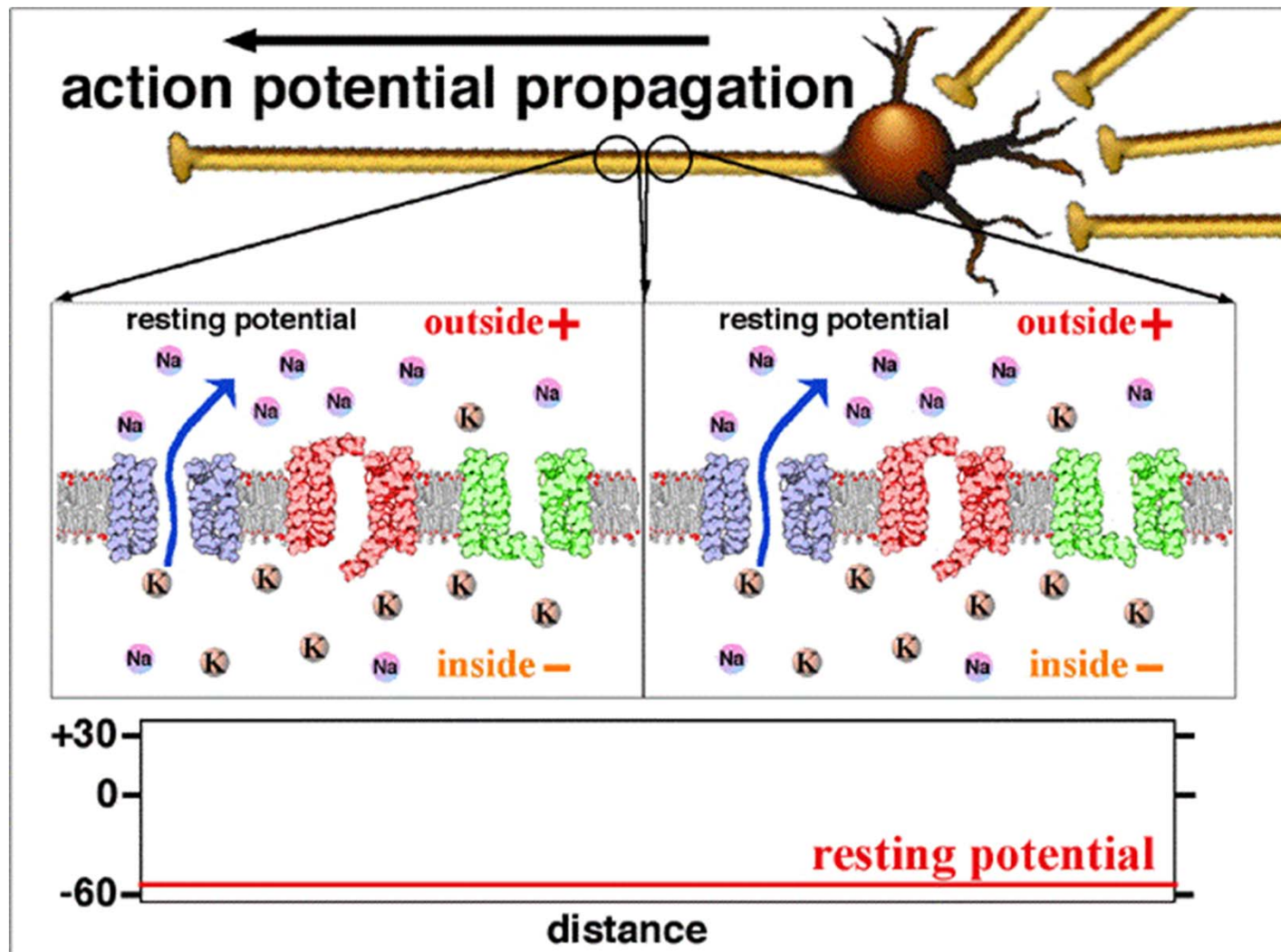
Oxidant	Reductant	<i>n</i>	<i>E</i> ' <sub>0</sub> (V)
Succinate + CO <sub>2</sub>	α-Ketoglutarate	2	-0.67
Acetate	Acetaldehyde	2	-0.60
Ferredoxin (oxidized)	Ferredoxin (reduced)	1	-0.43
2 H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub>	2	-0.42
NAD <sup>+</sup>	NADH + H <sup>+</sup>	2	-0.32
NADP <sup>+</sup>	NADPH + H <sup>+</sup>	2	-0.32
Lipoate (oxidized)	Lipoate (reduced)	2	-0.29
Glutathione (oxidized)	Glutathione (reduced)	2	-0.23
FAD	FADH <sub>2</sub>	2	-0.22
Acetaldehyde	Ethanol	2	-0.20
Pyruvate	Lactate	2	-0.19
Fumarate	Succinate	2	+0.03
Cytochrome <i>b</i> (+3)	Cytochrome <i>b</i> (+2)	1	+0.07
Dehydroascorbate	Ascorbate	2	+0.08
Ubiquinone (oxidized)	Ubiquinone (reduced)	2	+0.10
Cytochrome <i>c</i> (+3)	Cytochrome <i>c</i> (+2)	1	+0.22
Fe (+3)	Fe (+2)	1	+0.77
1/2 O <sub>2</sub> + 2 H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	2	+0.82

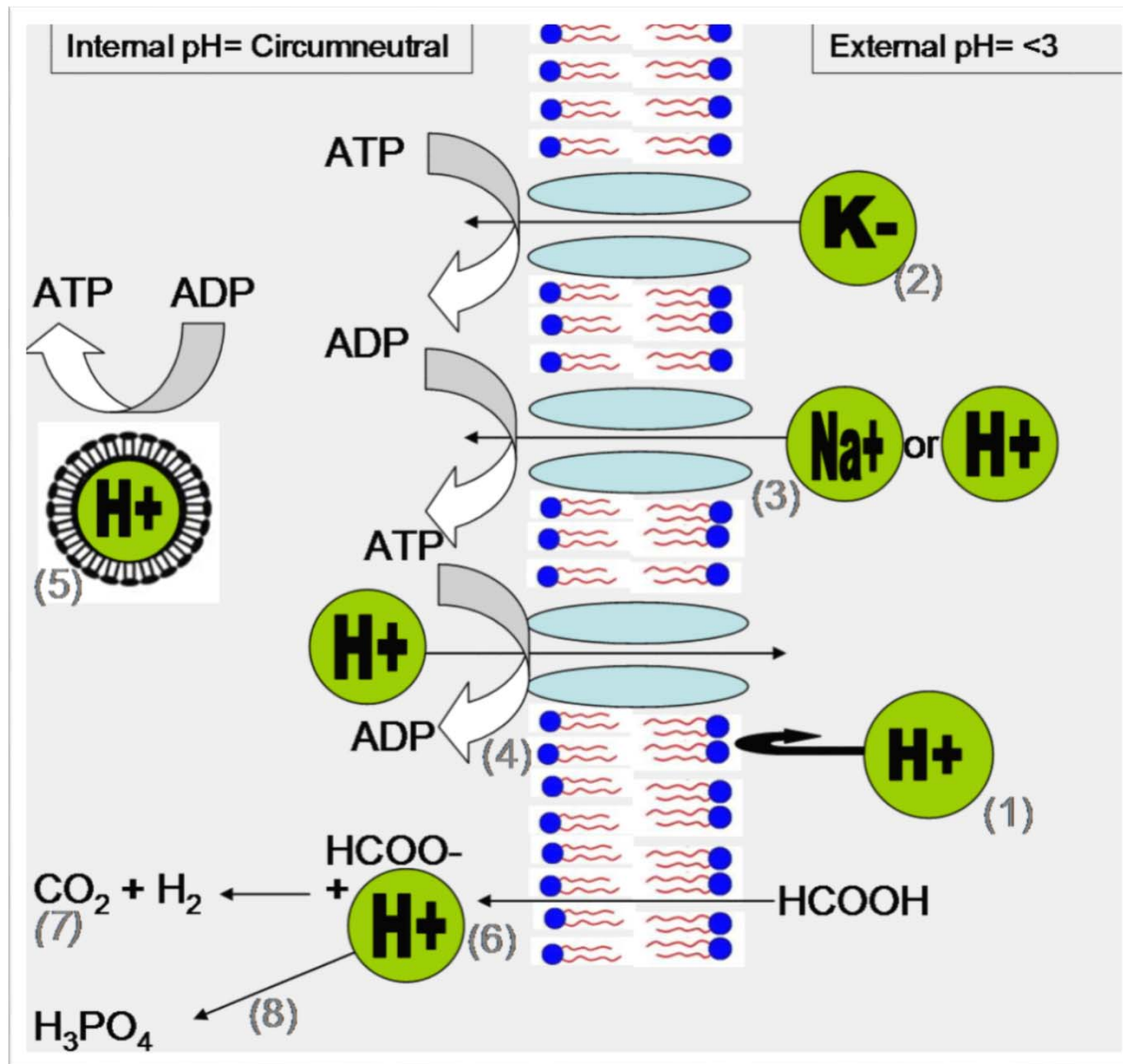
Note: *E*'<sub>0</sub> is the standard oxidation–reduction potential (pH 7, 25°C) and *n* is the number of electrons transferred. *E*'<sub>0</sub> refers to the partial reaction written as Oxidant + e<sup>-</sup> → reductant

**Table 18.1**

*Biochemistry*, Seventh Edition

© 2012 W. H. Freeman and Company









### Electron Transport in Mitochondria

$\text{NADH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{NAD}^+$

from Organic and Biological Chemistry, by McMurray and Castellion

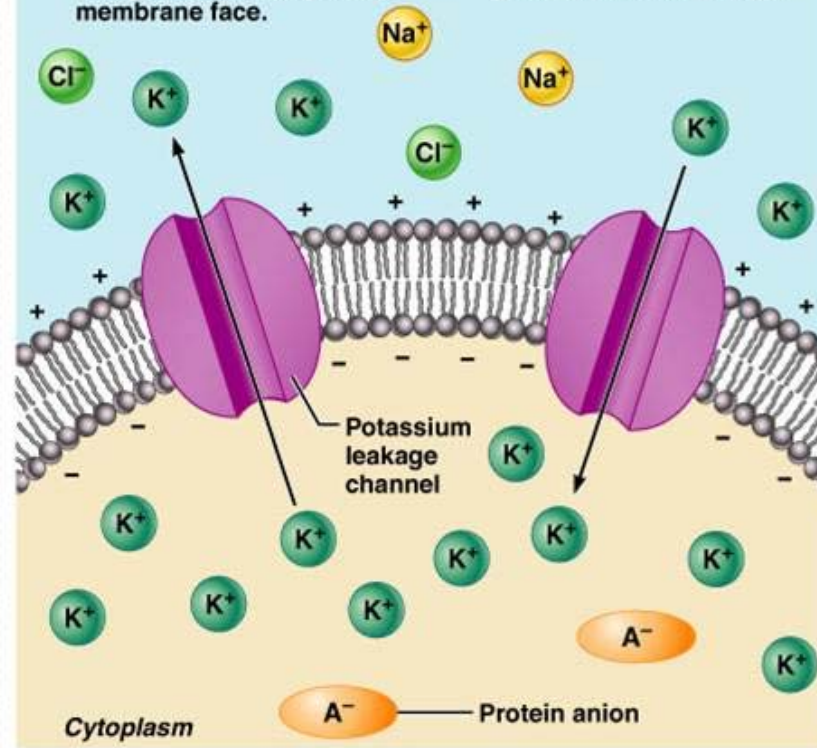


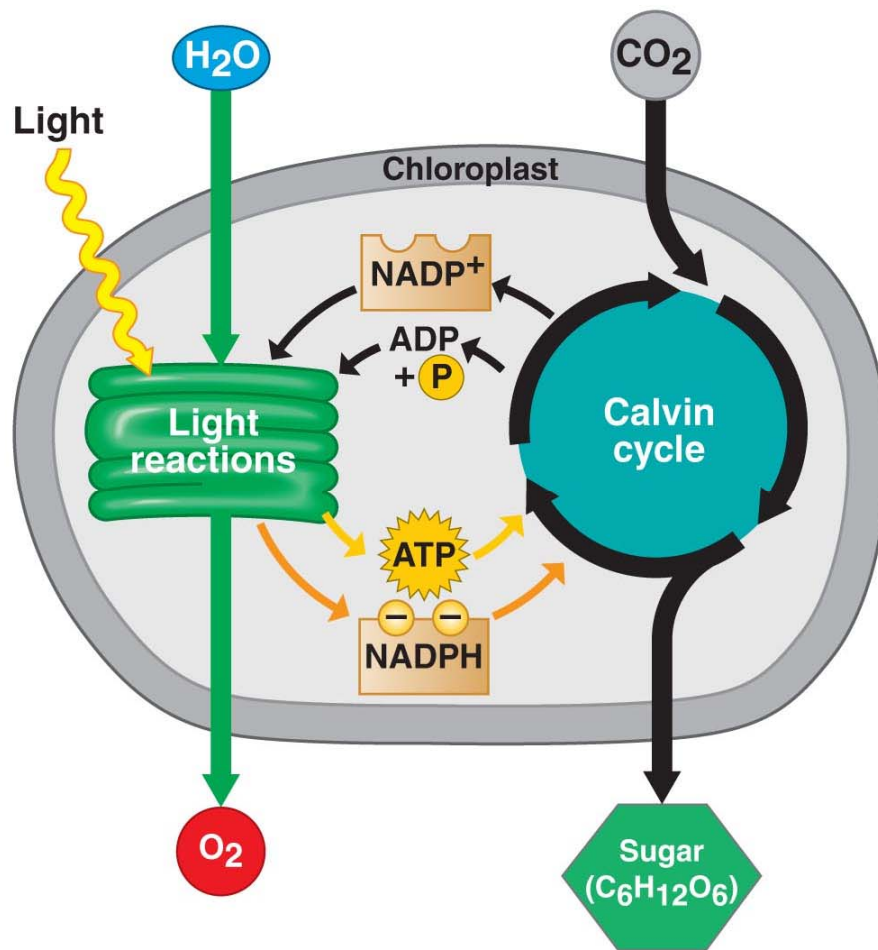
## Δυναμικό Donnan

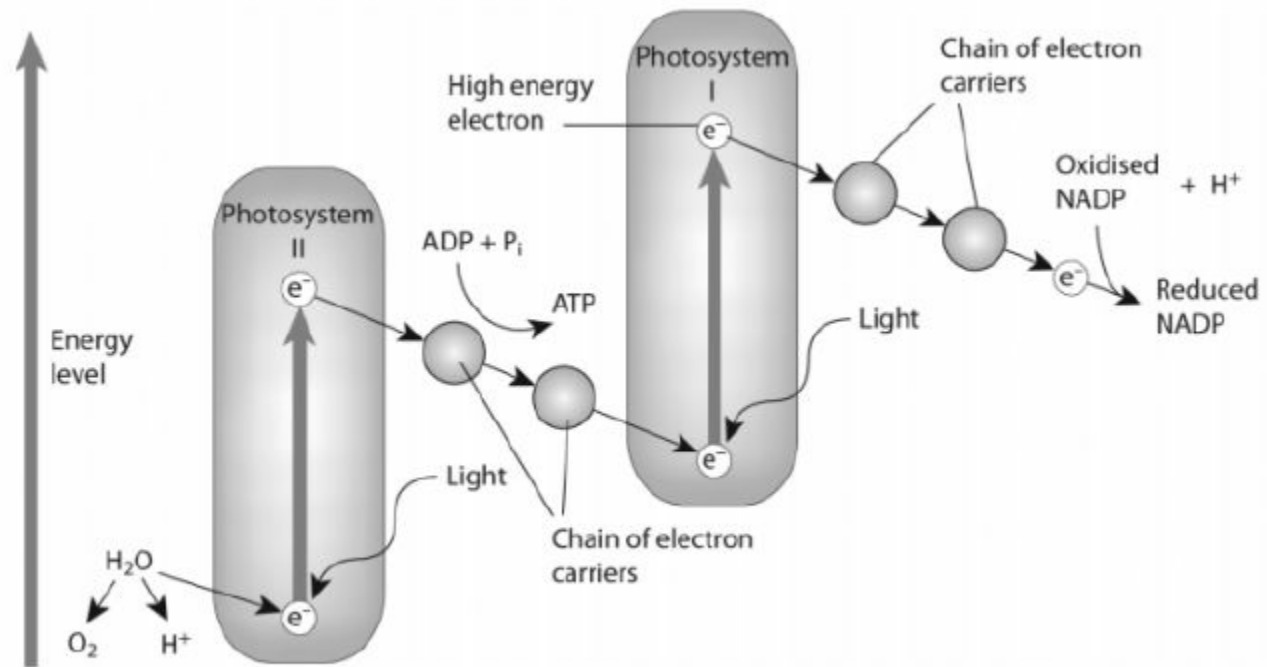
The resting membrane potential is established when the movement of  $K^+$  out of the cell equals  $K^+$  movement into the cell.

①  $K^+$  diffuse down their steep concentration gradient (out of the cell) via leakage channels. Loss of  $K^+$  results in a negative charge on the inner plasma membrane face.

②  $K^+$  also move into the cell because they are attracted to the negative charge established on the inner plasma membrane face.







**Summary of the light-dependent reactions of photosynthesis — the Z-scheme**



## Αναπνευστική αλυσίδα

