

ΕΝΟΤΗΤΑ Γ

ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: Ηλεκτροχημική ενέργεια

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: Πυρηνική Ενέργεια και Ανανεώσιμες Μορφές Ενέργειας

8

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ

8.1. Εισαγωγή

Τα τελευταία 100 χρόνια, η κατανάλωση ενέργειας αυξάνεται εκπληκτικά γρήγορα. Οι σημερινοί ρυθμοί κατανάλωσης ορυκτών καυσίμων φέρνουν την ανθρωπότητα μπροστά σε κρίσιμα και πιεστικά προβλήματα. Αυτά μπορεί να αντιμετωπιστούν με δύο τρόπους.

- 1) με τη συνετή χρήση των περιορισμένων αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων.
- 2) με την προσφυγή σε εναλλακτικές μορφές ενέργειας.

Το ενδιαφέρον για τις ήπιες μορφές ενέργειας ανακινήθηκε τη δεκαετία του 1970, ως αποτέλεσμα κυρίως των πολλών πετρελαϊκών κρίσεων της εποχής, αλλά και της αλλοίωσης του περιβάλλοντος και της ποιότητας ζωής από τη χρήση των κλασικών πηγών ενέργειας. Ιδιαίτερα δαπανηρές, άρα οικονομικά ασύμφωρες στην αρχή, οι εναλλακτικές μορφές ξεκίνησαν ως πειραματικές εφαρμογές. Τα τελευταία είκοσι χρόνια, το κόστος των εφαρμογών ήπιων μορφών ενέργειας πέφτει συνεχώς. Σήμερα όμως γίνονται βήματα για την παραπέρα αξιοποίησή τους.

Ειδικότερα, η αιολική και υδροηλεκτρική ενέργεια αλλά και η βιομάζα μπορεί πλέον να ανταγωνίζονται στα ίσα πηγές ενέργειας, όπως ο άνθρακας και η πυρηνική ενέργεια. Στο επόμενο κεφάλαιο (Κεφ. 9). θα ασχοληθούμε με την πυρηνική



Όλοι «καταναλώνουμε» ενέργεια. Αν μειώσουμε την κατανάλωση της ενέργειας, θα προκαλούμε λιγότερη ρύπανση, ενώ έτσι τα ορυκτά καύσιμα θα διαρκέσουν περισσότερο. Υπάρχουν πολλοί τρόποι εξοικονόμησης ενέργειας, όπως π.χ. τα σπίτια να κτίζονται με καλύτερη θερμική μόνωση, ώστε να μειωθούν οι απώλειες της θερμότητας. Επίσης να χρησιμοποιούμε λαμπτήρες μικρής κατανάλωσης. Προς τούτο πρέπει να ελέγχουμε την ενέργεια που καταναλώνουν οι ηλεκτρικές συσκευές (οι οποίες συνήθως την αναγράφουν), κι έτσι μπορούμε να διαλέξουμε αυτές που είναι λιγότερο ενεργοβόρες.



ενέργεια και με τις ήπιες και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

8.2. Ηλεκτροχημική ενέργεια

Η ηλεκτρική ενέργεια είναι σήμερα η πιο χρήσιμη και διαδεδομένη μορφή ενέργειας. Η παραγωγή της γίνεται κυρίως από ηλεκτρογεννήτριες μηχανές, με τη χρησιμοποίηση της ενέργειας που εκλύεται κατά την καύση των διαφόρων καυσίμων ουσιών. Οι τρόποι αυτοί παραγωγής έχουν όμως μεγάλα μειονεκτήματα: α) Οι νόμοι της θερμοδυναμικής υπαγορεύουν ότι η απόδοση των θερμικών μηχανών (π.χ. των κινητήρων αυτοκινήτων) είναι πολύ κάτω του 100%. β) Από τις αντιδράσεις καύσης παράγονται αέρια προϊόντα που ρυπαίνουν την ατμόσφαιρα και το περιβάλλον.

Η ηλεκτροχημική μετατροπή ενέργειας στηρίζεται στην απευθείας μετατροπή της ενέργειας μιας *αυθόρμητης* χημικής αντίδρασης σε ηλεκτρική ενέργεια κατά ηλεκτροχημικό ψυχρό τρόπο (*ψυχρή καύση*), π.χ. με την «καύση» του υδρογόνου:



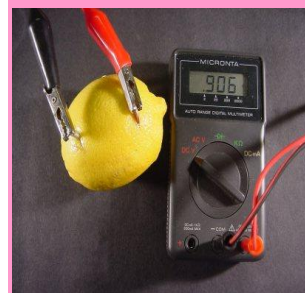
8.3. Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

Στο σημείο αυτό θα αναφερθούμε στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις στις οποίες στηρίζεται η ηλεκτροχημεία. Τα φαινόμενα της οξείδωσης και της αναγωγής έχουν πολύ μεγάλο ενδιαφέρον γιατί συμβαίνουν σε πολλές σημαντικές διεργασίες, με μεγάλη σημασία για τη ζωή του ανθρώπου. Κοινό γνώρισμα όλων αυτών των αντιδράσεων είναι η μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των αντιδρωσών ουσιών και επομένως η μεταβολή του αριθμού



Για μια ατμομηχανή που λειτουργεί ανάμεσα στις θερμοκρασίες 350°C και 100°C η μέγιστη απόδοση υπολογίζεται από τον τύπο

$$\begin{aligned} (T_1 - T_2) / T_1 &= \\ (623 - 373) / 623 &= \\ &= 0,40 \text{ ή } 40\%. \end{aligned}$$



Δύο ράβδοι από διαφορετικό μέταλλο (δύο διαφορετικά ηλεκτρόδια) που τοποθετούνται σε ένα λεμόνι παράγουν στα άκρα τους μια ηλεκτρική τάση (μια διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού), όπως και μια μπαταρία.

οξειδωσης ορισμένων από τα στοιχεία που συμμετέχουν στις αντιδράσεις αυτές.

Στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις έχουμε μεταφορά ηλεκτρονίων από την ουσία που οξειδώνεται (την αναγωγική ουσία) στην ουσία που ανάγεται (την οξειδωτική ουσία).

Οξείδωση είναι:

- Η ένωση ενός στοιχείου με το οξυγόνο ή η αφαίρεση υδρογόνου από μία ένωση (πρώτος ορισμός)
- Η αλγεβρική αύξηση του αριθμού οξείδωσης (ΑΟ) (σύγχρονος ορισμός)

Αναγωγή είναι:

- Η ένωση ενός στοιχείου με το υδρογόνο ή η αφαίρεση οξυγόνου από μία ένωση (πρώτος ορισμός)
- Η αλγεβρική μείωση του αριθμού οξείδωσης (ΑΟ) (σύγχρονος ορισμός)

Η οξείδωση και η αναγωγή είναι αλληλένδετες χημικές μεταβολές: για να οξειδωθεί μια ουσία πρέπει ταυτόχρονα να αναχθεί μια άλλη ουσία. Αυτό οφείλεται στο ότι τα ηλεκτρόνια που ελευθερώνει η οξειδούμενη ουσία πρέπει να προσληφθούν από την αναγόμενη ουσία. Η οξειδωτική ουσία οξειδώνει μια άλλη ουσία, ενώ η ίδια ανάγεται. Αντίστοιχα η αναγωγική ουσία ανάγει μια άλλη ουσία, ενώ η ίδια οξειδώνεται.

Όταν η αναγωγική και η οξειδωτική ουσία (το «αναγωγικό» και το «οξειδωτικό») βρίσκονται σε άμεση επαφή μεταξύ τους, η μεταφορά ηλεκτρονίων είναι άμεση, οπότε έχουμε μια κλασική οξειδοαναγωγική αντίδραση. Έτσι, όταν ένα έλασμα ψευδαργύρου (Zn) βυθίζεται μέσα σε ένα υδατικό διάλυμα ιόντων χαλκού (Cu^{2+}), ο Zn, ως πιο αναγωγική ουσία από τον Cu, οξειδώνεται, οπότε

Η οξειδωτική ουσία οξειδώνει μια άλλη ουσία, ενώ η ίδια ανάγεται.

Η αναγωγική ουσία ανάγει μια άλλη ουσία, ενώ η ίδια οξειδώνεται.

Οξείδωση:

Η αλγεβρική αύξηση του αριθμού οξείδωσης

Αναγωγή:

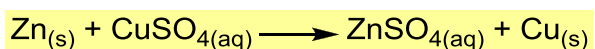
Η αλγεβρική μείωση του αριθμού οξείδωσης

Τι είναι ο αριθμός οξείδωσης;

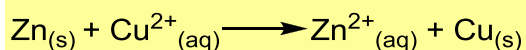
Ο αριθμός οξείδωσης (ΑΟ) ενός ιόντος σε μια ιοντική χημική ένωση ορίζεται ως το πραγματικό φορτίο του ιόντος (+1 για το Na^+ , +2 για το Ca^{2+} , -1 για το Cl^- , -2 για το SO_4^{2-}). Ο ΑΟ ενός στοιχείου σε μια ομοιοπολική ένωση ορίζεται ως το φαινομενικό/υποθετικό φορτίο που θα αποκτούσε το άτομο του στοιχείου αν το κοινό ή τα κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων του χημικού δεσμού στον οποίο συμμετέχει το άτομο αυτό αποδοθούν στο πιο ηλεκτραρνητικό άτομο του χημικού δεσμού (π.χ. στο H_2O , ο ΑΟ είναι +1 για το υδρογόνο και -2 για το οξυγόνο).

Προφανώς σε μια ουδέτερη ηλεκτρικώς ένωση (π.χ. NaCl , H_2O), το άθροισμα των ΑΟ όλων των στοιχείων της ένωσης είναι μηδέν, ενώ σε μια ένωση ιόν, το άθροισμα είναι ίσο με το φορτίο του ιόντος (π.χ. -2 για το SO_4^{2-}).

ιόντα ψευδαργύρου (Zn^{2+}) ελευθερώνονται στο διάλυμα. Τα ηλεκτρόνια που ελευθερώνονται από τον μεταλλικό ψευδάργυρο προσλαμβάνονται από τα κατιόντα του χαλκού (Cu^{2+}) τα οποία ανάγονται προς μεταλλικό χαλκό. Η οξειδοαναγωγική αντίδραση είναι:



Παρατηρούμε ότι τα θεϊκά ιόντα δεν μεταβάλλονται (ιόντα-θεατές), γι' αυτό η παραπάνω αντίδραση γράφεται συμβολικά με την παρακάτω ιοντική μορφή:



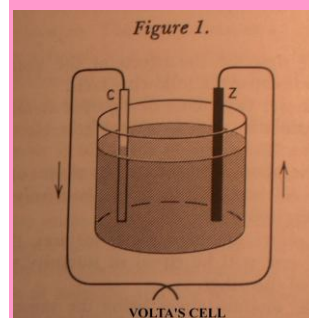
Όπως κάθε μεταβολή, η αντίδραση συνοδεύεται από μεταφορά ενέργειας. Στην περίπτωση αυτή, ενέργεια με μορφή *θερμότητας* εκλύεται προς το περιβάλλον (*εξώθερμη αντίδραση*). Λέμε τότε ότι η χημική αντίδραση γίνεται κατά *θερμικό τρόπο*.

8.4. Ηλεκτροχημικά στοιχεία

Η ίδια παραπάνω αντίδραση μπορεί να γίνει και διαφορετικά, κατά ηλεκτρικό/ηλεκτροχημικό τρόπο, με τη χρήση των *ηλεκτροχημικών στοιχείων*, οπότε μεταφέρεται ενέργεια από το σύστημα στο περιβάλλον ή αντίστροφα. Διακρίνουμε τα ηλεκτροχημικά στοιχεία σε δύο κατηγορίες:

- Τα γαλβανικά στοιχεία
- Τα ηλεκτρολυτικά στοιχεία

Σε ένα γαλβανικό στοιχείο γίνεται μια αυθόρμητη χημική αντίδραση και παράγεται ηλεκτρική ενέργεια. Σε ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο εφαρμόζεται στο στοιχείο *ηλεκτρική διαφορά δυναμικού* (ηλεκτρική



Από τι αποτελείται ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο

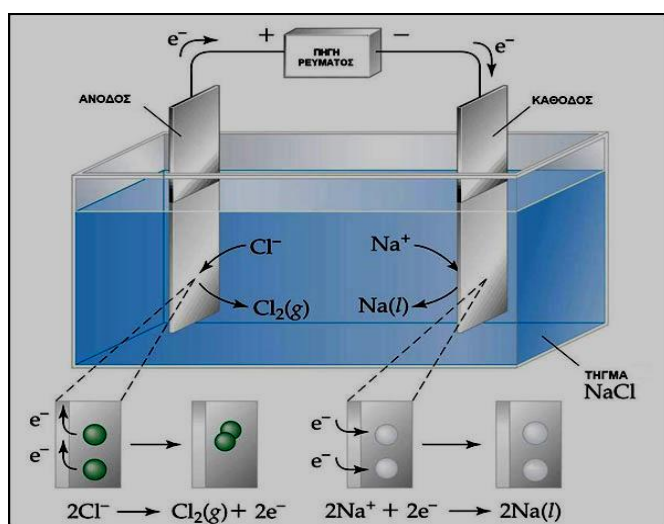
Η απλούστερη μορφή ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου αποτελείται από ένα δοχείο που περιέχει έναν κατάλληλο ηλεκτρολύτη, μέσα στον οποίο βυθίζονται δύο μεταλλικές ράβδοι από διαφορετικά μέταλλα. Οι ράβδοι αυτές ονομάζονται *ηλεκτρόδια*. Υπάρχει και η περίπτωση δύο δοχείων, το καθένα από τα οποία περιέχει έναν κατάλληλο διαφορετικό ή και ίδιο ηλεκτρολύτη, στο καθένα από τα οποία βυθίζεται ένα ηλεκτρόδιο.

τάση) από μια εξωτερική ηλεκτρική πηγή και συμβαίνει στο στοιχείο μια *μη αυθόρμητη* (μια *εξαναγκασμένη*) χημική αντίδραση. Παρατηρούμε ότι η αντίδραση σε ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο είναι αντίστροφη της δράσης στο αντίστοιχο γαλβανικό στοιχείο.

Έτσι η αναφορτίσιμη μπαταρία του κινητού μας τηλεφώνου όταν τη φορτίζουμε με έναν φορτιστή που έχουμε συνδέσει στην πρίζα λειτουργεί ως ηλεκτρολυτικό στοιχείο, ενώ όταν χρησιμοποιούμε το κινητό τηλέφωνο χωρίς αυτό να είναι συνδεδεμένο στην πρίζα λειτουργεί ως γαλβανικό στοιχείο.

8.5. Ηλεκτρολυτικά στοιχεία και ηλεκτρόλυση

Στην περίπτωση που εμείς εφαρμόζουμε εξωτερικά στον ηλεκτρολύτη ηλεκτρική τάση, συνδέοντας δύο ηλεκτρόδια που είναι βυθισμένα μέσα στον ηλεκτρολύτη με μια εξωτερική πηγή συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος (μια μπαταρία ή έναν κατάλληλο φορτιστή), τότε στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη συμβαίνουν χημικές αντιδράσεις, π.χ. στην περίπτωση τήγματος NaCl συμβαίνουν οι παρακάτω αντιδράσεις:



Τι είναι οι ηλεκτρολύτες

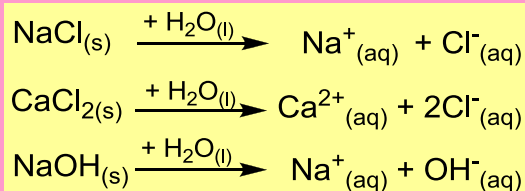
Όλοι είμαστε εξοικειωμένοι με τους στερεούς μεταλλικούς αγωγούς του ηλεκτρικού ρεύματος (τα *ηλεκτρικά καλώδια*, όπως τα σύρματα χαλκού). Σε αυτά, *φορείς* του ηλεκτρικού ρεύματος (που μεταφέρουν δηλαδή το ηλεκτρικό ρεύμα) είναι τα *ελεύθερα ηλεκτρόνια* μέσα στο μέταλλο. Αυτά μετακινούνται από ένα σημείο του αγωγού σε ένα άλλο λόγω μιας *ηλεκτρικής τάσης*, δηλαδή μιας *διαφοράς ηλεκτρικού δυναμικού* (του *ηλεκτρικού πεδίου*) ανάμεσα στα δύο σημεία του αγωγού. Χαρακτηριστικό της μεταλλικής αγωγής του ηλεκτρικού ρεύματος είναι ότι αυτή ΔΕΝ συνοδεύεται από χημικές μεταβολές (από χημικές αντιδράσεις) (συνοδεύεται βέβαια από μερική μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας σε θερμική).

Οι ηλεκτρολύτες παρέχουν έναν διαφορετικό τρόπο αγωγής του ηλεκτρικού ρεύματος. Αυτοί είναι σε υγρή μορφή και η αγωγή του ρεύματος συνοδεύεται από *ΜΗ αυθόρμητες/εξαναγκασμένες* χημικές μεταβολές (από χημικές αντιδράσεις) που συμβαίνουν στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **ηλεκτρόλυση** και από αυτό προήθε η ονομασία **ηλεκτρολύτης**.

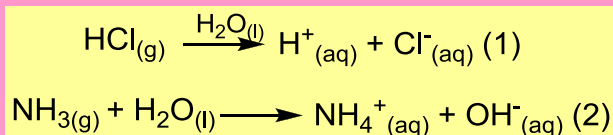
Ηλεκτρολύτες είναι καταρχάς τα τήγματα των ιοντικών ενώσεων, π.χ. το NaCl (με σημείο τήξης, σ.τ. 801°C), το PbBr₂ (σ.τ. 373°C), το NaOH (σ.τ. 318.4°C). Για να εξηγήσουμε αυτή τη δράση των παραπάνω ενώσεων, δεχόμαστε ότι οι ενώσεις αυτές αποτελούνται από ιόντα (π.χ. το NaCl από Na⁺ και Cl⁻), τα οποία στην υγρή κατάσταση του τήγματος είναι ευκίνητα και μπορούν επομένως να μεταφέρουν το ηλεκτρικό ρεύμα μέσα στο υγρό. Πειράματα μελέτης της δομής των κρυστάλλων με ακτίνες Χ έχουν δείξει ότι τα ιόντα αυτά δεν σχηματίζονται κατά την τήξη, αλλά προϋπάρχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα του στερεού (της *ιοντικής ένωσης*). Όμως σε στερεή κατάσταση δεν υπάρχει κινητικότητα των ιόντων και η ιοντική ένωση δεν δρα ως ηλεκτρολύτης.

Ηλεκτρολύτες είναι ακόμη τα υδατικά διαλύματα των ιοντικών ενώσεων: των αλάτων (π.χ. NaCl, KBr, CaCl₂), των οξειδίων μετάλλων (π.χ. Na₂O) και των υδροξειδίων μετάλλων (π.χ. NaOH). Σε αυτά, η στερεή ιοντική ένωση διαλύεται και δίσταται μέσα στον διαλύτη, οπότε τα προϋπάρχοντα ιόντα εγκαταλείπουν το κρυσταλλικό πλέγμα και εισέρχονται στον διαλύτη (το νερό), οπότε περιβαλλόμενα εξωτερικά από μόρια του διαλύτη μετακινούνται ελεύθερα μέσα στο διάλυμα κι έτσι μπορούν να μεταφέρουν το ηλεκτρικό ρεύμα μέσα στο διάλυμα. Σε μορφή ισοσταθμισμένης ως προς τα άτομα και τα ηλεκτρικά φορτία χημικής εξίσωσης, συμβολίζουμε αυτές τις

ηλεκτρολυτικές διαστάσεις ως εξής:



Τέλος ηλεκτρολύτες είναι και τα υδατικά διαλύματα των οξέων και των βάσεων που είναι ομοιοπολικές ενώσεις. Σε αυτές δεν υπάρχουν ιόντα, αλλά ιόντα σχηματίζονται μέσα στο διάλυμα από την αλληλεπίδραση (τη χημική αντίδραση) των ομοιοπολικών μορίων τους με τα πολικά μόρια του διαλύτη (του νερού). Η διαδικασία αυτή ονομάζεται *ιοντισμός*, οπότε λέμε ότι η ομοιοπολική ένωση *ιοντίζεται* μέσα στο νερό. Π.χ. ο ιοντισμός του αέριου υδροχλωρίου και της αέριας αμμωνίας στο νερό δείχνεται με τις παρακάτω εξισώσεις:



Με τον ιοντισμό (1) σχηματίζεται ένα οξύ το υδροχλωρικό οξύ, ενώ με τον ιοντισμό (2) σχηματίζεται μια βάση, η βάση της αμμωνίας. Ο όξινος και ο βασικός χαρακτήρας των παραπάνω διαλυμάτων οφείλονται στον σχηματισμό ενυδατωμένων ιόντων υδρογόνου, $\text{H}^+_{(aq)}$, και ενυδατωμένων ιόντων υδροξειδίου, $\text{OH}^-_{(aq)}$, αντίστοιχα. Να σημειωθεί ότι συχνά γράφουμε την (1) με τη μορφή: $\text{HCl}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$ όπου θεωρούμε ότι το ιόν υδρογόνου ενώνεται με χημικό δεσμό με ένα μόριο νερού, σχηματίζοντας το ιόν οξωνίου ή υδρονίου H_3O^+ . Επειδή όμως δεν έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά η ύπαρξη του ιόντος H_3O^+ , είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούμε την απλή μορφή της εξίσωσης (1).

Να σημειωθεί ότι ενώ αυστηρά ο όρος 'ηλεκτρολύτης' (με την έννοια του ηλεκτρικού αγωγού) ισχύει εν γένει μόνο για συστήματα σε υγρή φάση (τήγματα ή διαλύματα), ονομάζονται γενικότερα ηλεκτρολύτες και οι ίδιες οι ιοντικές ενώσεις/ουσίες [π.χ. χλωριούχο νάτριο, $\text{NaCl}_{(s)}$, υδροξείδιο του νατρίου, $\text{NaOH}_{(s)}$], καθώς και οι ίδιες οι ομοιοπολικές ουσίες/ενώσεις [π.χ. υδροχλώριο $\text{HCl}_{(g)}$, η αμμωνία $\text{NH}_3_{(g)}$, νιτρικό οξύ $\text{HNO}_3_{(l)}$, θειικό οξύ $\text{H}_2\text{SO}_4_{(l)}$] οι οποίες σε υδατικό διάλυμα συμπεριφέρονται ως οξέα ή βάσεις.

Όλοι οι ηλεκτρολύτες-ομοιοπολικές ενώσεις δεν ιοντίζονται στον ίδιο βαθμό. Άλλοι ιοντίζονται πλήρως (100%) ή σχεδόν πλήρως, π.χ. το HCl , και ονομάζονται ισχυροί

ηλεκτρολύτες (*ισχυρά οξέα και ισχυρές βάσεις*). Άλλοι ιοντίζονται μερικά (π.χ, το HF και η NH₃) και ονομάζονται ασθενείς ηλεκτρολύτες (*ασθενή οξέα και ασθενείς βάσεις*). Στην περίπτωση των ισχυρών ηλεκτρολυτών, οι αντιδράσεις ιοντισμού είναι μονόδρομες. Στην περίπτωση των ασθενών ηλεκτρολυτών, οι αντιδράσεις είναι αμφίδρομες. Αυτό το δείχνουμε με αμφίδρομες χημικές εξισώσεις:



Αν από 100 μόρια ηλεκτρολύτη ιοντίζονται α , αυτό το α (α%) το ονομάζουμε *βαθμό ιοντισμού του ηλεκτρολύτη*. Ο παρακάτω πίνακας δίνει τιμές βαθμού ιοντισμού διαφόρων ισχυρών και ασθενών οξέων σε διάφορες συγκεντρώσεις στους 25°C. Με βάση τα δεδομένα του πίνακα αυτού, μπορούμε να καταλάβουμε γιατί το υδροχλωρικό και το θειικό οξύ θεωρούνται ως ισχυροί ηλεκτρολύτες (*ισχυρά οξέα*), ενώ το οξικό οξύ ως ασθενής ηλεκτρολύτης (*ασθενές οξύ*). Προσέξτε ότι ο βαθμός ιοντισμού ελαττώνεται όταν αυξάνεται η συγκέντρωση.

ΟΞΥ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ	ΒΑΘΜΟΣ ΙΟΝΤΙΣΜΟΥ
Υδροχλωρικό, HCl(aq)	0,001 M	100%
Υδροχλωρικό	0,01 M	97%
Υδροχλωρικό	0,1 M	92%
Θειικό, H ₂ SO ₄ (aq)	0,0001 M	100%
Θειικό	0,001 M	95%
Θειικό	0,01 M	90%
Θειικό	0,1 M	60%
Οξικό, CH ₃ COOH(aq)	0,0001 M	41%
Οξικό	0,001 M	12,6%
Οξικό	0,01 M	4,5%
Οξικό	0,1 M	1%

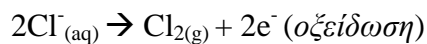
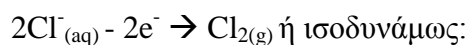
Να σημειωθεί ότι και οι ιοντικές ενώσεις διακρίνονται σε ισχυρούς και ασθενείς ηλεκτρολύτες, ανάλογα με τη διαλυτότητά τους στο νερό. Οι ευδιάλυτες ενώσεις (π.χ. NaCl, KBr, NaOH, CuSO₄) είναι ισχυροί ηλεκτρολύτες. Οι δυσδιάλυτες ενώσεις [π.χ. AgCl, CaSO₄, Cu(OH)₂] είναι ασθενείς ηλεκτρολύτες.

Τέλος να έχουμε υπόψη ότι ως ηλεκτρολύτης δεν μπορεί να δράσει κάθε ουσία. Έτσι, το καθαρό νερό, το καθαρό (υγρό) θειικό οξύ, ο αιθέρας, τήγμα ζάχαρης ή υδατικό διάλυμα ζάχαρης δεν είναι ηλεκτρολύτες.

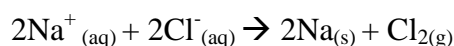
Στο αρνητικό ηλεκτρόδιο:



Στο θετικό ηλεκτρόδιο:



Η συνολική οξειδοαναγωγική χημική εξίσωση είναι:



Από τον αρνητικό πόλο της πηγής ξεκινούν ηλεκτρόνια, τα οποία κινούνται στον εξωτερικό μεταλλικό αγωγό (καλώδιο) και προστίθενται σε κάποιο συστατικό του ημιστοιχείου με το αρνητικό ηλεκτρόδιο στο οποίο καταλήγουν, οπότε συμβαίνει χημική μεταβολή (αναγωγή). Κινητικότητα βέβαια υπάρχει και μέσα στον ηλεκτρολύτη: κατιόντα κινούνται προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο και ταυτόχρονα ανιόντα κινούνται προς το θετικό ηλεκτρόδιο. Στο θετικό ηλεκτρόδιο συμβαίνει μια δεύτερη χημική μεταβολή (οξείδωση), ενώ ταυτόχρονα ελευθερώνεται ίσος αριθμός ηλεκτρονίων, ο οποίος μετακινείται στο αντίστοιχο εξωτερικό μεταλλικό αγωγό (καλώδιο) και καταλήγει στον θετικό πόλο της ηλεκτρικής πηγής.

Το αποτέλεσμα του παραπάνω φαινομένου είναι ότι από το τήγμα του χλωριούχου νατρίου (του επιτραπέζιου αλατιού) παρήχθησαν αφενός νάτριο (ένα μαλακό, χημικά πολύ δραστικό μέταλλο) και αφετέρου χλώριο (ένα χημικά πολύ δραστικό ανοικτό πράσινο δηλητηριώδες αέριο, ερεθιστικό του δέρματος και των βλενογόνων, με χαρακτηριστική οσμή που είναι ίδια με αυτήν των διαλυμάτων υποχλωριώδους νατρίου, που χρησιμοποιούνται στην οικιακή καθαριότητα). Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **ηλεκτρόλυση**.

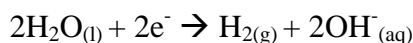
Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν στα ηλεκτρόδια ονομάζονται ημιαντιδράσεις. Στη χημική τους εξίσωση υπεισέρχονται και ηλεκτρόνια.

Σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο γίνονται δύο ημιαντιδράσεις, μία οξείδωσης και μία αναγωγής, που το κατάλληλο άθροισμά τους (ώστε να μην εμφανίζονται στην τελική χημική εξίσωση ηλεκτρόνια) δίνει τη συνολική αντίδραση.

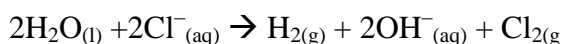
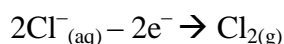
Στην περίπτωση ηλεκτρόλυσης υδατικού διαλύματος χλωριούχου νατρίου, στο αρνητικό ηλεκτρόδιο το προϊόν είναι αέριο υδρογόνο, επειδή για ενεργητικούς λόγους είναι πολύ πιο εύκολο να αναχθεί το νερό προς υδρογόνο, απ' ό,τι τα ιόντα νατρίου (Na^+) προς μεταλλικό νάτριο (Na) (βλ. παρακάτω).

Στο θετικό ηλεκτρόδιο, ως προϊόντα μπορεί να έχουμε αέριο οξυγόνο (από την οξείδωση του νερού) ή αέριο χλώριο (από την οξείδωση των ιόντων χλωρίου). Αν και ενεργειακά είναι ελαφρώς ευκολότερο να οξειδωθεί το νερό, στην πράξη παράγεται χλώριο, εκτός από την περίπτωση πολύ αραιού διαλύματος NaCl . Ο λόγος είναι η μεγάλη βραδύτητα (πολύ μικρή ταχύτητα) της ημιαντίδρασης οξείδωσης του νερού.

Οι δύο ημιαντιδράσεις και η συνολική αντίδραση είναι, στο αρνητικό ηλεκτρόδιο:



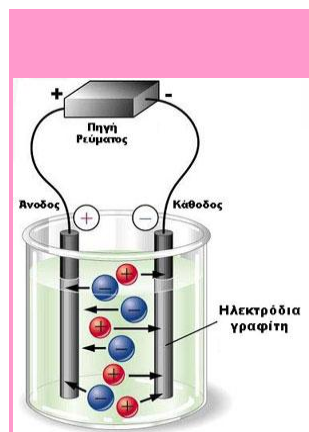
και στο θετικό ηλεκτρόδιο:



Η ηλεκτρόλυση βρίσκει ευρύτατες εφαρμογές στη χημεία και στην τεχνολογία, π.χ. για την παρασκευή διαφόρων ουσιών (σύνθεση), την επιμετάλλωση (π.χ. επιχρυσωση, επαργύρωση) κοσμημάτων και άλλων αντικειμένων και για την κατασκευή ηλεκτρονικών κυκλωμάτων.

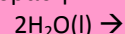
8.5.a Η σειρά δραστηκότητας

Όταν ηλεκτρολύουμε υδατικό διάλυμα NaCl , στην κάθοδο (-) δεν αποτίθεται μεταλλικό νάτριο διότι τα ιόντα νατρίου (Na^+) έχουν πολύ μικρή τάση να

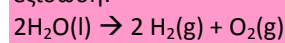


Συσκευή ηλεκτρόλυσης υδατικού διαλύματος με αδρανή ηλεκτρόδια από άνθρακα (γραφίτη)

Στην περίπτωση ηλεκτρόλυσης πολύ αραιού υδατικού διαλύματος NaCl , στην άνοδο (+) γίνεται η ημιαντίδραση :



$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(aq) + 4e^-$
και η συνολική οξειδοαναγωγική χημική εξίσωση:



Αυτό συνιστά διάσπαση/ηλεκτρόλυση του νερού.

κερδίσουν ηλεκτρόνια και να μετατραπούν στο μέταλλο. Για τον λόγο αυτόν στην κάθοδο ευνοείται ο σχηματισμός αερίου υδρογόνου. Γενικά, όσο πιο δραστικό είναι ένα μέταλλο, τόσο ευκολότερα χάνει ηλεκτρόνια και μετατρέπεται σε ιόν. Αντιστοίχως τόσο πιο δύσκολο είναι να αντιστρέψουμε τη διαδικασία, προσθέτοντας ηλεκτρόνια στο αντίστοιχο ιόν, και να το μετατρέψουμε στο μέταλλο. Το παρακάτω διάγραμμα δείχνει έναν χάρτη που κατατάσσει ιόντα κατά σειρά δυσκολίας να χάσουν το ηλεκτρικό τους φορτίο (να εκφορτιστούν) σε ένα πείραμα ηλεκτρόλυσης: όσο πιο ψηλά είναι ένα ιόν στον χάρτη, τόσο δυσκολότερο είναι αυτό να εκφορτιστεί κατά την ηλεκτρόλυση και αντιστρόφως. (Θυμίζουμε ότι η εκφόρτιση οδηγεί τα μεν κατιόντα σε αναγωγή, τα δε ανιόντα σε οξειδωση.)

<i>Θετικά ιόντα</i>	<i>Αρνητικά ιόντα</i>
K^+ Na^+ Ca^{2+} Mg^{2+} Al^{3+} Zn^{2+} Fe^{2+} Sn^{2+} Pb^{2+} H^+ Cu^{2+} Ag^+	F^- SO_4^{2-} NO_3^- Cl^- Br^- I^- OH^-
<p>Εκφορτίζονται ευκολότερα</p> <p style="text-align: center;">↓</p>	<p>Εκφορτίζονται ευκολότερα</p> <p style="text-align: center;">↓</p>

Έτσι, το ιόν Pb^{2+} είναι ευκολότερο να εκφορτιστεί από το ιόν Na^+ , και το ιόν OH^- είναι ευκολότερο να εκφορτιστεί από το ιόν Cl^- . Αυτές οι σειρές των ιόντων είναι μορφές της **σειράς δραστηριότητας** και αποτελούν μέρος της ονομαζόμενης **ηλεκτροχημικής σειράς**. Να σημειωθεί ότι στην περίπτωση των πολυατομικών ιόντων OH^- , NO_3^- και SO_4^{2-} , το

οξυγόνο οξειδώνεται σε αέριο οξυγόνο (O₂).

8.6. Γαλβανικά στοιχεία

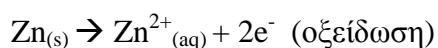
Τα γαλβανικά στοιχεία είναι πειραματικές διατάξεις που παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα μέσω μιας *αυθόρμητης* οξειδοαναγωγικής αντίδρασης. Έχουμε δηλαδή άμεση μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική.

8.6.α. Το στοιχείο Volta

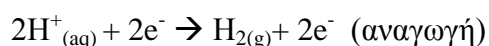
Η μπαταρία του Volta αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου και ένα ηλεκτρόδιο χαλκού, τα οποία βυθίζονται σε ένα υδατικό διάλυμα θειικού οξέος.

Αν συνδέσουμε τα δύο ηλεκτρόδια με ένα βολτόμετρο (*παράλληλη σύνδεση*), αυτό θα δείξει μια διαφορά δυναμικού (μια τάση) σε volt (V), ενώ αν κλείσουμε το κύκλωμα συνδέοντας τα δύο ηλεκτρόδια με έναν μεταλλικό αγωγό (ένα χάλκινο) καλώδιο και στο κύκλωμα παρεμβάλουμε σε σειρά ένα αμπερόμετρο, αυτό θα δείξει μια τιμή έντασης ρεύματος σε ampere (A) που σημαίνει ότι στο εξωτερικό κύκλωμα διέχεται ηλεκτρικό ρεύμα.

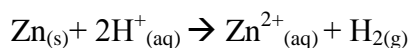
Οι ημιαντιδράσεις που γίνονται στα δύο ηλεκτρόδια είναι οι παρακάτω: Στο αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος) (-):



Στο θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) (+):



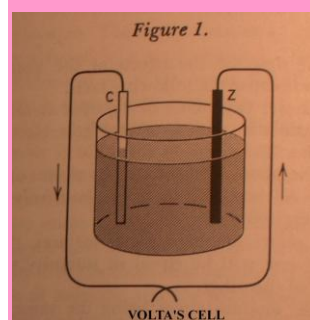
Συνολική οξειδοαναγωγική αντίδραση:



Σε ένα ηλεκτροχημικό (είτε ηλεκτρολυτικό είτε γαλβανικό) στοιχείο μπορούν να συμβούν τα εξής:

- Ένα ιόν ή ένα μόριο σε διάλυμα μπορεί να οξειδωθεί ή να αναχθεί στο αντίστοιχο ηλεκτρόδιο.
- Το ίδιο το ηλεκτρόδιο μπορεί να οξειδωθεί.
- Ο ίδιος ο διαλύτης (π.χ. το νερό) μπορεί να οξειδωθεί (προς O₂) ή να αναχθεί (προς H₂) στο αντίστοιχο ηλεκτρόδιο.

Τα γαλβανικά στοιχεία πήραν το όνομά τους από τον Ιταλό γιατρό και φυσικό Luigi Galvani (1737-1798), ο οποίος ανακάλυψε ότι οι μύες των ποδιών ενός νεκρού βατράχου συσπάστηκαν όταν τους «χτύπησε» ένας σπινθήρας. Ο Galvani ερμήνευσε λανθασμένα το φαινόμενο σαν ένα ειδικό είδος ηλεκτρισμού στα ζώα.



Ο Ιταλός φυσικός Alessandro Volta (1745–1827) είναι ο δημιουργός της πρώτης μπαταρίας το 1799.

Στο ηλεκτρόδιο της **ανόδου** γίνεται *οξείδωση* και *ελευθερώνονται* ηλεκτρόνια (γι' αυτό το ονομάζουμε *αρνητικό ηλεκτρόδιο*). Τα ηλεκτρόνια αυτά μετακινούνται μέσω του εξωτερικού μεταλλικού αγωγού και καταλήγουν στο άλλο ηλεκτρόδιο, την **κάθοδο** (το *θετικό ηλεκτρόδιο*) όπου προσλαμβάνονται από κάποιο συστατικό του ημιστοιχείου της καθόδου.

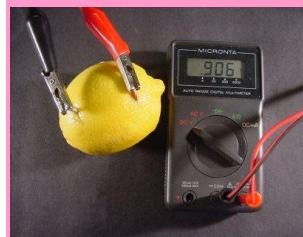
Το διάγραμμα στην επόμενη σελίδα ανακεφαλαιώνει σχηματικά τα γαλβανικά και τα ηλεκτρολυτικά στοιχεία.

Μπαταρίες

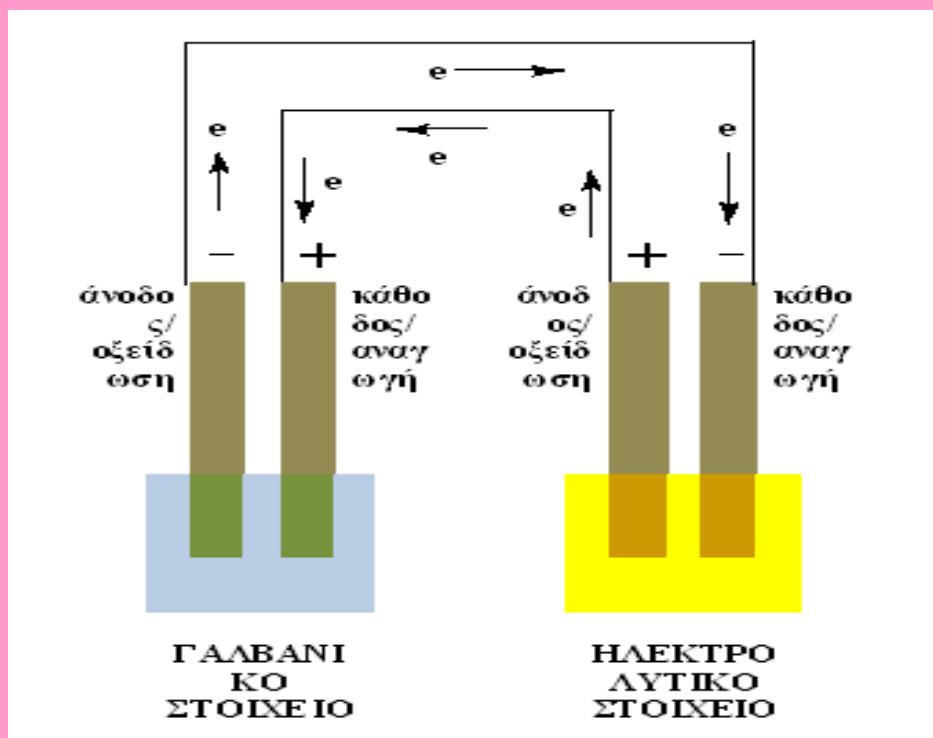
Είδαμε ότι για τη μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική, χρησιμοποιούνται τα γαλβανικά στοιχεία. Ένα ή πολλά ηλεκτροχημικά στοιχεία συνδεδεμένα σε σειρά (το θετικό ηλεκτρόδιο του ενός με το αρνητικό ηλεκτρόδιο του άλλου κ.ο.κ.) σχηματίζουν μια μπαταρία ή έναν συσσωρευτή. Έτσι έχουμε τις υγρές μπαταρίες οι οποίες αποτελούνται από επαναφορτιζόμενα ηλεκτρικά στοιχεία και τις ξηρές μπαταρίες (τα ξηρά στοιχεία), οι οποίες έχουν μη επαναφορτιζόμενα ή επαναφορτιζόμενα στοιχεία. Οι υγρές μπαταρίες χρησιμοποιούνται κυρίως στα αυτοκίνητα και λέγονται έτσι επειδή ο ηλεκτρολύτης τους είναι υγρός. Σημαντική πρόοδος σημειώθηκε με το ξηρό στοιχείο, το οποίο αντί για υγρό ηλεκτρολύτη χρησιμοποιεί έναν κολλώδη πολτό. Οι μπαταρίες ξηρών στοιχείων χρησιμοποιούνται σήμερα στα ραδιόφωνα, στους φακούς κ.λπ. Οι πιο πρόσφατες εξελίξεις έδωσαν τις αλκαλικές μπαταρίες και άλλες πηγές μακράς διάρκειας ζωής.

Παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος με ένα λεμόνι

Επειδή ο χυμός του λεμονιού είναι ηλεκτρολύτης (κυρίως λόγω του κιτρικού οξέος που περιέχει), μπορούμε να κατασκευάσουμε ένα γαλβανικό στοιχείο με το να βυθίσουμε δύο ηλεκτρόδια από διαφορετικά μέταλλα (πχ. ψευδάργυρο και χαλκό) μέσα σε ένα λεμόνι.



Τα πραγματικά φαινόμενα (οι χημικές αντιδράσεις) που γίνονται σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο (ηλεκτρολυτικό ή γαλβανικό) είναι οι ημιαντιδράσεις που γίνονται στα δύο ηλεκτρόδια. Από την άλλη, η συνολική αντίδραση που σημειώνουμε δεν είναι παρά ένα λογιστικό αποτέλεσμα.



Ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο (δεξιά) συνδέεται σε ένα γαλβανικό στοιχείο (αριστερά). Το γαλβανικό στοιχείο δίνει ηλεκτρική ενέργεια στο ηλεκτρολυτικό στοιχείο.

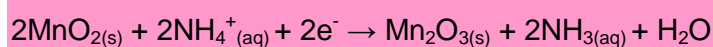


Το ξηρό στοιχείο Zn-C

Το γνωστό μας ξηρό στοιχείο ψευδαργύρου-άνθρακα επινοήθηκε στην αρχική του μορφή (στοιχείο Leclanché) το 1866 από τον Georges Leclanché. Αποτελείται από ένα κυλινδρικό δοχείο από ψευδάργυρο που συνιστά το αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος). Μέσα στο δοχείο αυτό υπάρχει ένας κολλώδης πολτός από στερεό διοξείδιο μαγγανίου (MnO_2), χλωριούχο ψευδάργυρο ($ZnCl_2$), χλωριούχο αμμώνιο (NH_4Cl) και άνθρακα (C). Στο κέντρο αυτού του πολτού βυθίζεται μια ράβδος από άνθρακα (γραφίτη) που συνιστά το θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος). Ως ηλεκτρολύτης λειτουργούν ο $ZnCl_2$ και το NH_4Cl . Οι ημιαντιδράσεις στα δύο ηλεκτρόδια και η συνολική οξειδοαναγωγική αντίδραση είναι:

Στο αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος): $Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

Στο θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος):

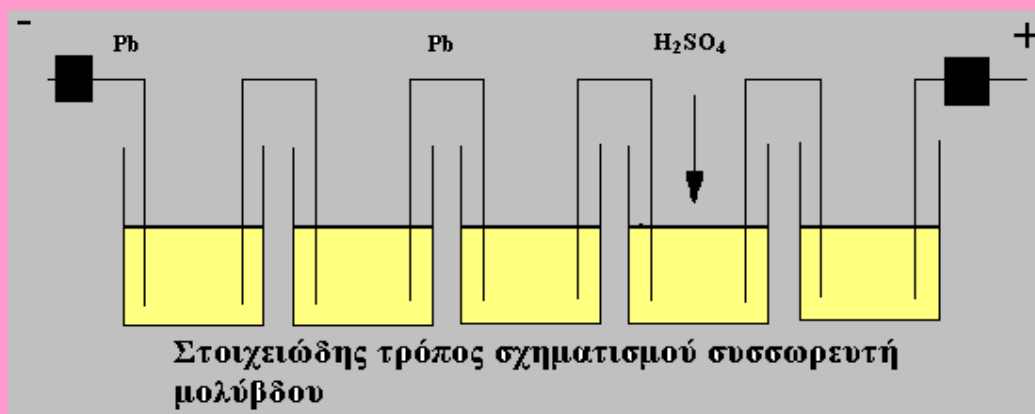


Το στοιχείο αποδίδει τάση 1,5 V, η οποία παραμένει σταθερή κατά τη λειτουργία του. Όταν το στοιχείο αρχίζει να εξαντλείται, η τάση πέφτει κάτω από το 1,5 V, οπότε το στοιχείο είναι άχρηστο και πρέπει να αντικατασταθεί.



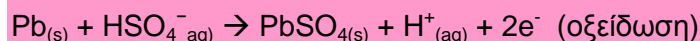
Οι όξινοι συσσωρευτές μολύβδου

Ο όξινος συσσωρευτής (μπαταρία) μολύβδου χρησιμοποιείται κυρίως στα αυτοκίνητα και εφευρέθηκε το 1859 από τον Gaston Planté. Περιέχει υγρό ηλεκτρολύτη που είναι διάλυμα θειικού οξέος (H_2SO_4) πυκνότητας $1,290 \text{ g/cm}^3$ (38% κατά βάρος). Τα ηλεκτρόδια είναι δύο ράβδοι μολύβδου που έχουν υποστεί ειδική επεξεργασία. Το αρνητικό ηλεκτρόδιο αποτελείται από μόλυβδο καλυμμένο με σπογγώδη μόλυβδο. Το θετικό ηλεκτρόδιο αποτελείται από μια ράβδο ή πλάκα μολύβδου, πάνω στην οποία έχει αποτεθεί στερεό διοξείδιο του μολύβδου (PbO_2). Κάθε στοιχείο δίδει τάση 2 V, έτσι έξι στοιχεία συνδεδεμένα σε σειρά φτιάχνουν έναν συσσωρευτή 12 V.

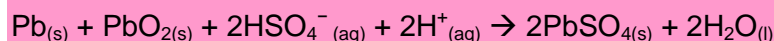
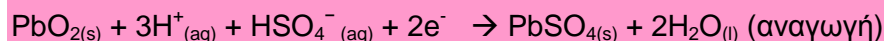


Κατά τη διαδικασία εκφόρτισης του συσσωρευτή, αυτός λειτουργεί ως γαλβανικό στοιχείο. Στην περίπτωση αυτή, οι ημιαντιδράσεις στα δύο ηλεκτρόδια και η συνολική αντίδραση έχουν ως εξής:

Στο αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος):



Στο θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος):



Οι κυψελίδες καυσίμου

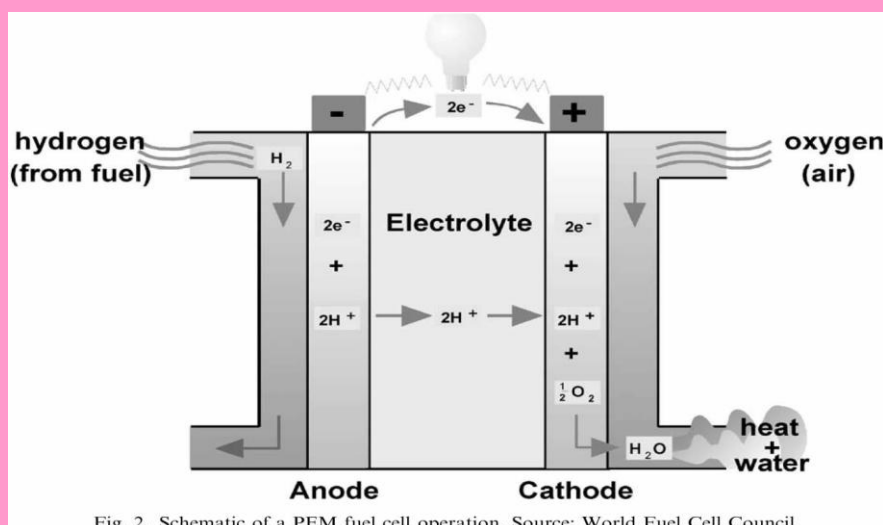
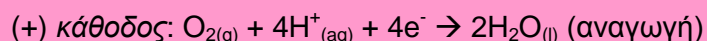
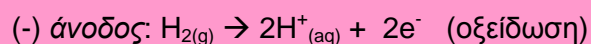


Fig. 2. Schematic of a PEM fuel cell operation. Source: World Fuel Cell Council.

Σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής διάταξης ενός ορισμένου τύπου κυψελίδας καυσίμου υδρογόνου



Οι κυψελίδες καυσίμου χρησιμοποιούνται για την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος στα διαστημόποια. Είναι φανερό ότι η κυψελίδα καυσίμου υδρογόνου δεν παράγει ρυπογόνα προϊόντα, μιας και το μοναδικό προϊόν είναι το νερό. Να σημειωθεί ότι λόγω του ότι η κυψελίδα λειτουργεί σε συνήθεις θερμοκρασίες, δεν παράγονται δευτεροταγείς ρυπογόνες ουσίες. Θυμηθείτε ότι στις υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στις μηχανές εσωτερικής καύσης, το άζωτο της ατμόσφαιρας αντιδρά με το οξυγόνο, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό αέριων οξειδίων του αζώτου που είναι ρυπογόνες ουσίες. Σε κυψέλλες καυσίμου μπορεί να χρησιμοποιούν και τα συνήθη καύσιμα, όπως βενζίνη, πετρέλαιο ντίζελ ή φυσικό αέριο, αλλά υπάρχουν ακόμη τεχνολογικά προβλήματα που πρέπει να ξεπεραστούν.

Άρχισε η μάχη για το «πράσινο» αυτοκίνητο

Οι μεγάλες εταιρείες αυτοκινήτων βελτιώνουν διαρκώς την τεχνολογία τους ώστε να μειωθούν οι ρύποι - εξάλλου αυτό αποτελεί και υποχρέωση που επιβάλλουν τα κράτη. Όλες οι καινοτομίες φιλοδοξούν να μειώσουν τους ρύπους με συμβατικούς τρόπους, κυρίως μέσα από τη μείωση του βάρους. Υπολογίζεται ότι κάθε μείωση 1% του βάρους μειώνει τις εκλύσεις διοξειδίου του άνθρακα κατά 0,8%. Η μείωση του βάρους μπορεί να αφορά τον ίδιο τον κινητήρα. Προς το παρόν τρεις είναι οι «λύσεις» που έχουν αρχίσει να περνούν στην κατανάλωση:

1η ΛΥΣΗ: Τα βιοκαύσιμα. Είναι μια πρακτική που έχει αναπτυχθεί στη Βραζιλία και στις ΗΠΑ, αλλά αντιμετωπίζει σοβαρά μειονεκτήματα. Το πιο σοβαρό είναι ότι απαιτεί τεράστιες εκτάσεις καλλιέργειας, με μαζική χρήση λιπασμάτων, που με τη σειρά τους προκαλούν τεράστιες εκλύσεις ρύπων (διαφορετικού τύπου) και αφαιρούν καλλιέργειες από τη διατροφή του πληθυσμού και των ζώων.

2η ΛΥΣΗ: Τα υβριδικά αυτοκίνητα, δηλαδή μεικτής κίνησης, με κινητήρες εσωτερικής καύσης και με ηλεκτροκίνητες.

3η ΛΥΣΗ: Η βελτίωση των επιδόσεων σε ρύπους μπορεί να προέλθει και από τα ηλεκτρονικά συστήματα. Το σύστημα Stop & Start εξοικονομεί ένα 10% των καυσίμων, καθώς σταματά τελείως ο κινητήρας όταν σταματά το αυτοκίνητο. Βελτιώσεις μπορούν να επιτευχθούν μέσα από φίλτρα, που συνεχώς βελτιώνονται.

Καμία από αυτές τις «λύσεις» ωστόσο δεν είναι επαναστατική, με την έννοια ότι ούτε την εξάρτηση από το πετρέλαιο ούτε τους ίδιους τους ρύπους εξαφανίζουν. Στο όχι και τόσο απώτερο μέλλον τα αυτοκίνητα θα πρέπει να είναι τελείως ανεξαρτημένα από το πετρέλαιο και 100% «πράσινα». Και έτσι μένουν οι ριζοσπαστικές λύσεις, που είναι κυρίως το υδρογόνο, το οποίο θεωρητικά δεν εκλύει παρά νεράκι! Καθαρά, π.χ. αμειγώς ηλεκτρικά αυτοκίνητα, με μπαταρίες λιθίου, που να διαθέτουν αυτονομία 300-400 χιλιομέτρων και με χρόνο επαναφόρτισης μισής ώρας. Τα προβλήματα με τα αμειγώς ηλεκτρικά αυτοκίνητα είναι οι σχετικά χαμηλές τους επιδόσεις, η εξάρτησή τους από δίκτυα ανεφοδιασμού, καθώς και οι ρύποι που εκπέμπει η παραγωγή ενέργειας από την οποία, τελικά, φορτίζονται.



Επισκέπτης σε έκθεση για το υδρογόνο στα αυτοκίνητα παρατηρεί τον κινητήρα ενός οχήματος