

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ, ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ ΚΑΙ ΓΑΛΒΑΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ*

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 ασύμφορες 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.

* © Γεώργιος Τσαπαρλής (2012)

Το εισαγωγικό αυτό κεφάλαιο στην ηλεκτροχημεία βασίζεται στο:
Tsaparlis G. (2012). Electrolysis, electrolytes, and galvanic cells. In K. S. Taber (editor), *Teaching secondary chemistry, 2nd edition*, Chapter 8. London: Association for Science Education / Hodder Education.



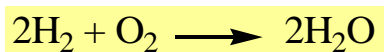
Όλοι «καταναλώνουμε» ενέργεια. Αν μειώσουμε την κατανάλωση της ενέργειας, θα προκαλούμε λιγότερη ρύπανση, ενώ έτσι τα ορυκτά καύσιμα θα διαρκέσουν περισσότερο. Υπάρχουν πολλοί τρόποι εξοικονόμησης ενέργειας, όπως π.χ. τα σπίτια να κτίζονται με καλύτερη θερμική μόνωση, ώστε να μειωθούν οι απώλειες της 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).



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:



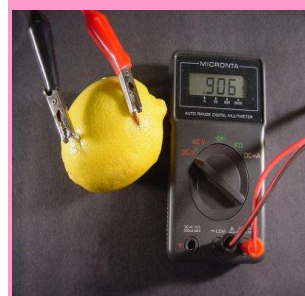
3. Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

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^oC και 100^oC η μέγιστη απόδοση υπολογίζεται από τον τύπο

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



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:

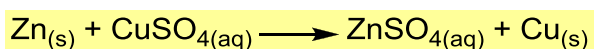
Η αλγεβρική μείωση του αριθμού οξείδωσης

Τι είναι ο αριθμός οξείδωσης;

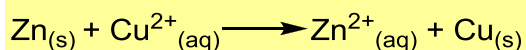
Ο αριθμός οξείδωσης (ΑΟ) ενός ιόντος σε μια ιοντική χημική ένωση ορίζεται ως το πραγματικό φορτίο του ιόντος (+1 για το Na^+ , +2 για το Ca^{2+} , -1 για το Cl^- , -2 για το SO_4^{2-}). Ο ΑΟ ενός στοιχείου σε μια ομοιοπολική ένωση ορίζεται ως το φαινομενικό/υποθετικό φορτίο που θα αποκτούσε το άτομο 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:



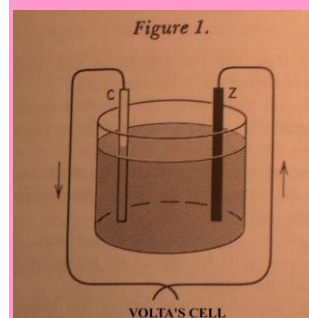
Όπως κάθε μεταβολή, η αντίδραση συνοδεύεται από μεταφορά ενέργειας. Στην περίπτωση αυτή, ενέργεια με μορφή *θερμότητας* εκλύεται προς το περιβάλλον (*εξώθερμη αντίδραση*). Λέμε τότε ότι η αντίδραση γίνεται κατά *θερμικό τρόπο*.

4. Ηλεκτροχημικά στοιχεία

Η ίδια παραπάνω αντίδραση μπορεί να γίνει και διαφορετικά, κατά ηλεκτρικό/ηλεκτροχημικό τρόπο, με τη χρήση των *ηλεκτροχημικών στοιχείων*, οπότε ελευθερώνεται ηλεκτρική ενέργεια. 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 τάση) από μια εξωτερική ηλεκτρική πηγή και συμβαίνει στο στοιχείο μια *μη αυθόρμητη* (μια



Από τι αποτελείται είναι ηλεκτροχημικό στοιχείο

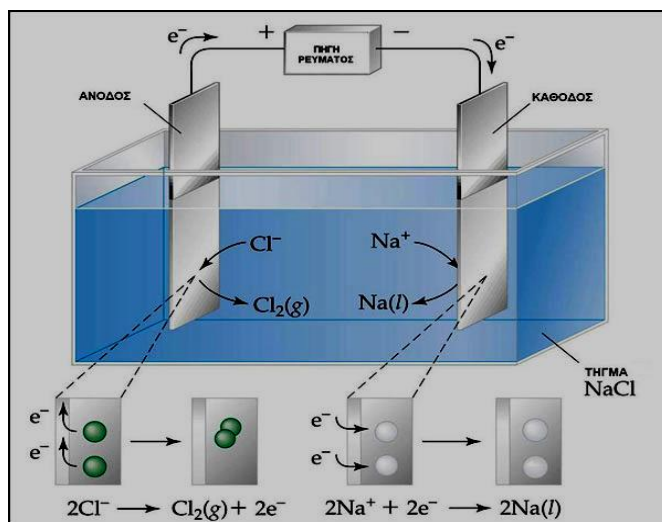
Η απλούστερη μορφή ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου αποτελείται από ένα δοχείο που περιέχει έναν κατάλληλο ηλεκτρολύτη, μέσα στον οποίο βυθίζονται δύο μεταλλικές ράβδοι από διαφορετικά μέταλλα. Οι ράβδοι αυτές ονομάζονται *ηλεκτρόδια*. Υπάρχει και η περίπτωση δύο δοχείων, το καθένα από τα οποία περιέχει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

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.

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:



Παραγωγή του αλουμινίου με ηλεκτρόλυση

Η ηλεκτρόλυση χρησιμοποιείται σε μερικές μείζονες βιομηχανικές χημικές διεργασίες. Σημαντικές ανάμεσα σε αυτές είναι η παραλαβή ενός αριθμού πολύ δραστικών μετάλλων από τα ορυκτά/μεταλλεύματά τους. Εξάλλου, πολύ καθαρό υδρογόνο μπορεί να παρασκευαστεί με την ηλεκτρόλυση του νερού.

Το αλουμίνιο (αργίλιο) είναι εξαιρετικώς χρήσιμο μέταλλο. Τα κράματά του έχουν μεγάλη ανθεκτικότητα και ελαστικότητα. Χρησιμοποιείται στην κατασκευή μηχανών αεροπλάνων και αυτοκινήτων, ζαντών αυτοκινήτων και εξωτερικών θυρών και παραθύρων στα σπίτια. Εξάλλου, το αλουμινόχαρτο χρησιμοποιείται ευρέως στην κουζίνα.

Το αλουμίνιο είναι το πιο άφθονο μεταλλικό στοιχείο στον στερεό φλοιό της Γης (8,3% κ.β.), αλλά δεν απαντά ελεύθερο στη φύση στη μεταλλική του μορφή. Είναι πιο ισχυρό αναγωγικό από τον άνθρακα, γι' αυτό δεν μπορεί να το παραλάβουμε με άμεση αναγωγή του οξειδίου του αργιλίου (Al_2O_3) από C, όπως γίνεται στην περίπτωση του σιδήρου.

Τι είναι οι ηλεκτρολύτες

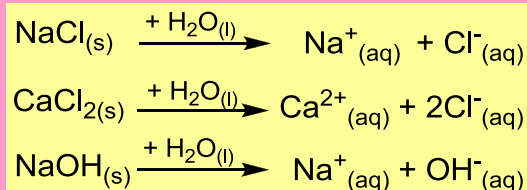
Όλοι είμαστε εξοικειωμένοι με τους στερεούς μεταλλικούς αγωγούς του ηλεκτρικού ρεύματος (τα *ηλεκτρικά καλώδια*, όπως τα σύρματα χαλκού). Σε αυτά, *φορείς* του ηλεκτρικού ρεύματος (που μεταφέρουν δηλαδή το ηλεκτρικό ρεύμα) είναι τα *ελεύθερα ηλεκτρόνια* μέσα στο μέταλλο. Αυτά μετακινούνται από ένα σημείο 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**.

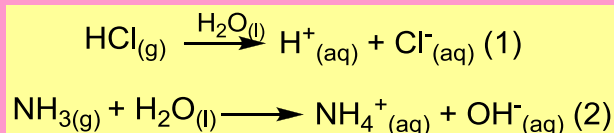
Ηλεκτρολύτες είναι καταρχάς τα τήγματα των ιοντικών ενώσεων, π.χ. το NaCl (με σημείο τήξης, σ.τ. 801°C), το PbBr₂ (σ.τ. 373°C), το NaOH (σ.τ. 318.4°C). Για να εξηγήσουμε αυτή τη δράση των παραπάνω ενώσεων, δεχόμαστε ότι ενώσεις αυτές αποτελούνται από ιόντα (π.χ. το NaCl από Na⁺ και Cl⁻), τα οποία στην 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 διαλύματα των οξέων και των βάσεων που είναι ομοιοπολικές ενώσεις. Σε αυτές δεν υπάρχουν ιόντα, αλλά ιόντα σχηματίζονται μέσα στο διάλυμα από την αλληλεπίδραση των ομοιοπολικών μορίων τους με τα πολικά μόρια του νερού. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται *ιοντισμός*, οπότε λέμε ότι η ομοιοπολική ένωση *ιοντίζεται* μέσα στον διαλύτη. Π.χ. ο ιοντισμός του αέριου υδροχλωρίου και της αέριας αμμωνίας δείχνεται με τις παρακάτω αντιδράσεις:



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 οξεϊκό 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%
Οξεϊκό, CH ₃ COOH(aq)	0,0001 M	41%
Οξεϊκό	0,001 M	12,6%
Οξεϊκό	0,01 M	4,5%
Οξεϊκό	0,1 M	1%

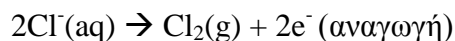
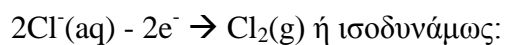
Να σημειωθεί ότι και οι ιοντικές ενώσεις διακρίνονται σε ισχυρούς και ασθενείς ηλεκτρολύτες, ανάλογα με τη διαλυτότητά τους στο νερό. Οι ευδιάλυτες ενώσεις (π.χ. NaCl, KBr, NaOH, CuSO₄) είναι ισχυροί ηλεκτρολύτες. Οι δυσδιάλυτες ενώσεις [π.χ. AgCl, CaSO₄, Cu(OH)₂] είναι ασθενείς ηλεκτρολύτες.

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.

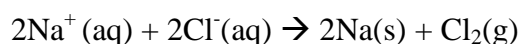
Στο αρνητικό ηλεκτρόδιο:



Στο θετικό ηλεκτρόδιο:



Συνολική οξειδοαναγωγική χημική εξίσωση:



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**.

Η αλουμίνα είναι η άσπρη σκόνη που παίρνουμε με καθαρισμό του βωξίτη, ενός μεταλλεύματος που περιέχει 40-60% Al_2O_3 . Για τον λόγο αυτό, το αργίλιο παραλαμβάνεται με ηλεκτρόλυση της αλουμίνας (Al_2O_3).



Βωξίτης

Λόγω του ότι ο βωξίτης έχει υψηλό σημείο τήξεως, διαλύεται σε τηγμένο κρυστάλλο (Na_2AlF_6), κι έτσι παίρνουμε ένα αγωγίμο μείγμα που τήκεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Το Al_2O_3 ανάγεται στο καθαρό μέταλλο με ηλεκτρόλυση του τήγματός του. Οι δύο **ημιαντιδράσεις** που γίνονται είναι:

$$2\text{O}^{2-}(\text{l}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{e}^-$$
$$\text{Al}^{3+}(\text{l}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{l})$$

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

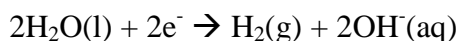
Σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο γίνονται δύο ημιαντιδράσεις, μία οξείδωσης και μία αναγωγής, που το κατάλληλο άθροισμά τους (ώστε να μην εμφανίζονται στην τελική χημική εξίσωση ηλεκτρόνια) δίνει τη συνολική αντίδραση:

$$4\text{Al}^{3+}(\text{l}) + 6\text{O}^{2-}(\text{l}) \rightarrow 4\text{Al}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$$

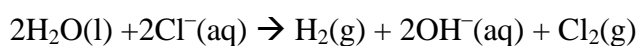
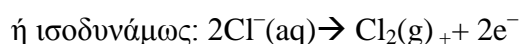
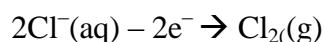
Στην περίπτωση ηλεκτρόλυσης υδατικού διαλύματος χλωριούχου νατρίου, στο αρνητικό ηλεκτρόδιο το προϊόν είναι αέριο υδρογόνο, επειδή για ενεργητικούς λόγους είναι πολύ πιο εύκολο να αναχθεί το νερό προς υδρογόνο, απ' ό,τι τα ιόντα νατρίου (Na^+) προς μεταλλικό νάτριο Na) (βλ. παρακάτω).

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:



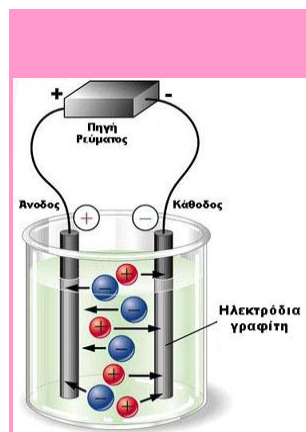
και στο θετικό ηλεκτρόδιο:



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.

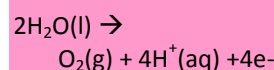
5.α Η σειρά δραστηριότητας

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

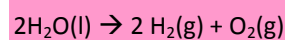


Συσκευή ηλεκτρόλυσης υδατικού διαλύματος με αδρανή ηλεκτρόδια από άνθρακα (γραφίτη)

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



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 δραστηκότητας** 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 (O_2).

6. Ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος θειικού χαλκού

Το σχήμα δείχνει την πειραματική διάταξη για την ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος $CuSO_4$ με ηλεκτρόδια άνθρακα (γραφίτη). Στο πείραμα αυτό, μεταλλικός χαλκός (Cu) επικάθεται στην κάθοδο (την επικαλύπτει), ενώ στην άνοδο ελευθερώνεται αέριο οξυγόνο (O_2). Παρατηρούμε τις φυσαλίδες του οξυγόνου, ενώ το μπλε χρώμα του διαλύματος με τον χρόνο θα εξασθενήσει.

Να γραφούν οι ημιαντιδράσεις και η συνολική αντίδραση.

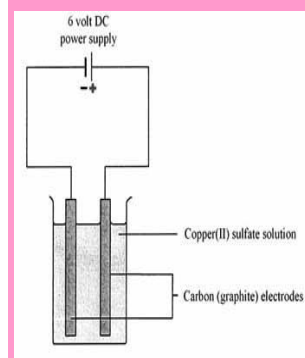
Εξάλλου, η παραπάνω ηλεκτρόλυση μπορεί να γίνει με ηλεκτρόδια χαλκού. Στην περίπτωση αυτή, μεταλλικός χαλκός διαλύεται στην άνοδο και εισέρχεται στο διάλυμα ως Cu^{2+} , στην κάθοδο επικάθεται μεταλλικός χαλκός, ενώ το διάλυμα παραμένει αναλλοίωτο.

Να γραφούν οι ημιαντιδράσεις και η συνολική αντίδραση.

7. Νόμοι ηλεκτρολύσεως του Faraday (1834)

1^{ος} Νόμος του Faraday

Η μάζα μιας ουσίας που μεταβάλλεται σε ένα ηλεκτρόδιο κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης είναι απευθείας ανάλογη προς την ποσότητα του ηλεκτρισμού (του ηλεκτρικού φορτίου - μετρείται σε coulomb, C) που μεταφέρεται στο ηλεκτρόδιο αυτό (ή ισοδυνάμως προς την ποσότητα του ηλεκτρικού φορτίου που μεταφέρεται μέσω του ηλεκτρολυτικού στοιχείου).



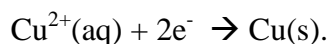
Ο Άγγλος φυσικός και χημικός Michael Faraday είναι αυτός που χρησιμοποίησε πρώτος τον όρο 'ιόντα' το 1834, πενήντα χρόνια πριν ο Σουηδός φυσικός και χημικός Swante Arrhenius προτείνει το μοντέλο της ηλεκτρολυτικής διάστασης (1884).

2^{ος} Νόμος του Faraday

Για δεδομένη ποσότητα ηλεκτρισμού (ηλεκτρικού φορτίου), η μάζα ενός στοιχειακού υλικού που μεταβάλλεται σε ένα ηλεκτρόδιο είναι απευθείας ανάλογη προς το ισοδύναμο βάρος του χημικού στοιχείου.

Συνέπεια του 2^{ου} Νόμου είναι ότι οποτεδήποτε η ίδια ποσότητα φορτίου διέρχεται σε ένα πείραμα ηλεκτρόλυσης, η ποσότητα του προϊόντος σε κάθε ηλεκτρόδιο, μετρούμενη σε μολ, είναι η ίδια για ιοντικά υλικά με το ίδιο φορτίο, π.χ. για τα Na⁺, K⁺, και Cl⁻, ή για τα Ca²⁺, Zn²⁺ και Cu²⁺.

Η εξήγηση του 2^{ου} νόμου προκύπτει άμεσα από το υπομικροσκοπικό μοντέλο των ηλεκτρολυτών που ερμηνεύει το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης. Στην περίπτωση π.χ ηλεκτρόλυσης διαλύματος CuSO₄, το μοντέλο αυτό εκφράζεται συμβολικά με την εξίσωση της αντίστοιχης ημιαντίδρασης:



Από τη στοιχειομετρία αυτής της ημιαντίδρασης, προκύπτει ότι για την απόθεση 1 mol Cu, πρέπει να διέλθει από το ηλεκτρολυτικό στοιχείο φορτίο 2F, άρα φορτίο 1F θα αποθέσει ½ mol Cu. (Η μάζα του ½ mol Cu, ήτοι 65,34/2 = 32,67g, είναι ίση με το ισοδύναμο βάρος του χαλκού σε αυτή την περίπτωση (λέμε ότι είναι 1 γραμμοϊσοδύναμο χαλκού, 1 gr-eq).

Με τη χρήση των ημιαντιδράσεων για την ηλεκτρόλυση του Al₂O₃ και τους νόμους του Faraday, να υπολογιστεί η μεταφερόμενη ηλεκτρική ενέργεια (σε kWh) για την παραγωγή της μάζας του αλουμινίου που απαιτείται για την κατασκευή ενός μικρού αλουμινένιου κουτιού αναψυκτικού ή μπύρας μάζας 16 g.

$$i = q/t \rightarrow q = it$$

$$q = (\text{gr-eq στοιχείου}) \times N_A \times q_e$$
$$q_e = (\text{gr-eq στοιχείου}) \times F,$$

όπου N_A η σταθερά Avogadro και q_e το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο (το φορτίο ενός ηλεκτρονίου).

- Το γινόμενο $N_A \times q_e$ ορίζει μια νέα σταθερά, τη **σταθερά του Faraday** ($F = 96485\text{C}$)

Εφαρμογή των νόμων του Faraday

ΖΗΤΟΥΜΕΝΟ: Μάζα αποτιθέμενου χαλκού

ΔΕΔΟΜΕΝΑ:

Διάρκεια ηλεκτρόλυσης
CuSO₄ : 60 min (3600s),
Σταθερό ρεύμα: 100 mA.

$$q = it = 100 \times 10^{-3} \text{A} \times 3600\text{s}$$
$$= 360\text{C}.$$

Άρα:

$$\text{αριθμός gr-eq Cu} = 360\text{C}/1\text{F}$$
$$= 360\text{C}/96485\text{C} = 3,73 \times 10^{-3},$$

$$\text{οπότε αριθμός mol Cu:}$$
$$(3,73 \times 10^{-3})/2 = 1,865 \times 10^{-3}.$$

Η αντίστοιχη μάζα του αποτεθέντος Cu είναι :
 $1,865 \times 10^{-3} \text{ mol Cu}$
 $\times 65,3 \text{ g/mol} = 0,122 \text{ g}.$

- 1 kWh ηλεκτρικής ενέργειας είναι αρκετή για να φωτοβολεί ένας ηλεκτρικός λαμπτήρας 60 W για 16 ώρες περίπου.

- Το αλουμίνιο είναι 100% ανακυκλώσιμο, χωρίς να χάνει τις ιδιότητες του.

8. Γαλβανικά στοιχεία

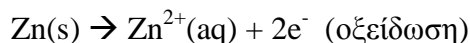
Τα γαλβανικά στοιχεία είναι πειραματικές διατάξεις που παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα μέσω μιας αυθόρμητης οξειδοαναγωγικής αντίδρασης. Έχουμε δηλαδή άμεση μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική.

8.α. Το στοιχείο Volta

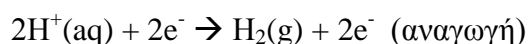
Η μπαταρία του Volta αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου και ένα ηλεκτρόδιο χαλκού, τα οποία βυθίζονται σε ένα υδατικό διάλυμα θειικού οξέος.

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 (+)):



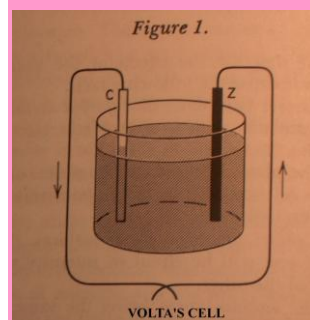
Συνολική οξειδοαναγωγική αντίδραση:



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 O_2) ή να αναχθεί (προς H_2) 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 βτραχού 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.

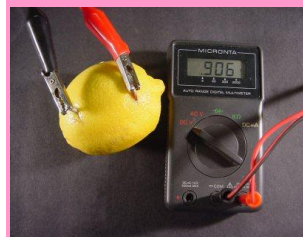
Το διάγραμμα στην επόμενη σελίδα ανακεφαλαιώνει σχηματικά τα γαλβανικά και τα ηλεκτρολυτικά στοιχεία.

8.β. Μπαταρίες

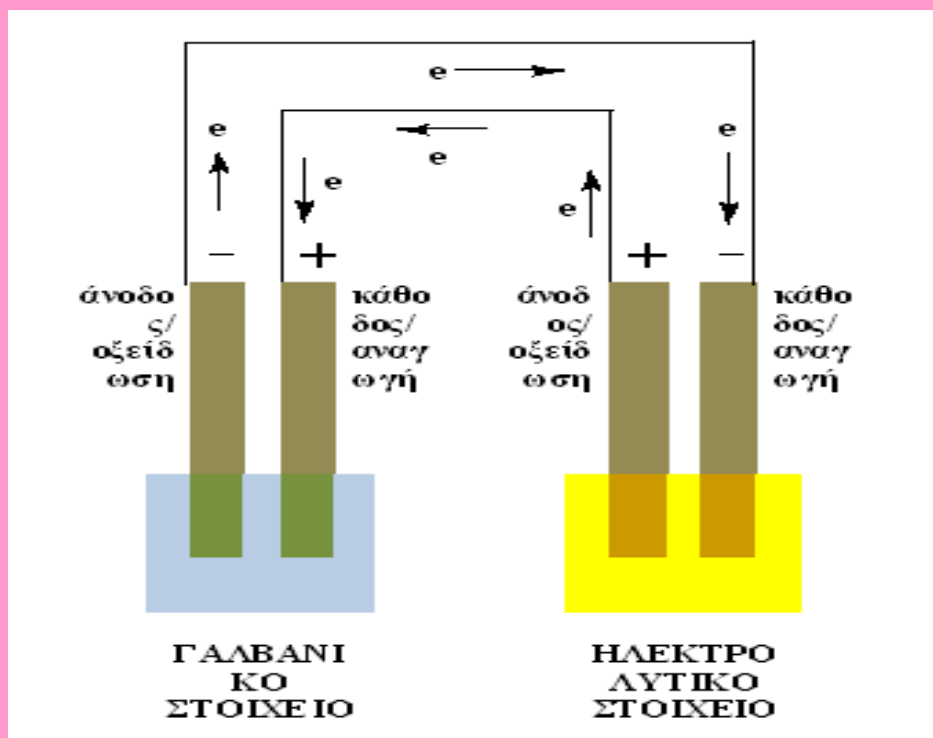
Είδαμε ότι για τη μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική, χρησιμοποιούνται τα γαλβανικά στοιχεία. Ένα ή πολλά ηλεκτροχημικά στοιχεία συνδεδεμένα σε σειρά (το θετικό ηλεκτρόδιο του ενός με το αρνητικό ηλεκτρόδιο του άλλου κ.ο.κ.) σχηματίζουν μια μπαταρία ή έναν συσσωρευτή. Έτσι έχουμε τις υγρές 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 από Zn 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): $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

Στο θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος):

$2\text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{NH}_4^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$

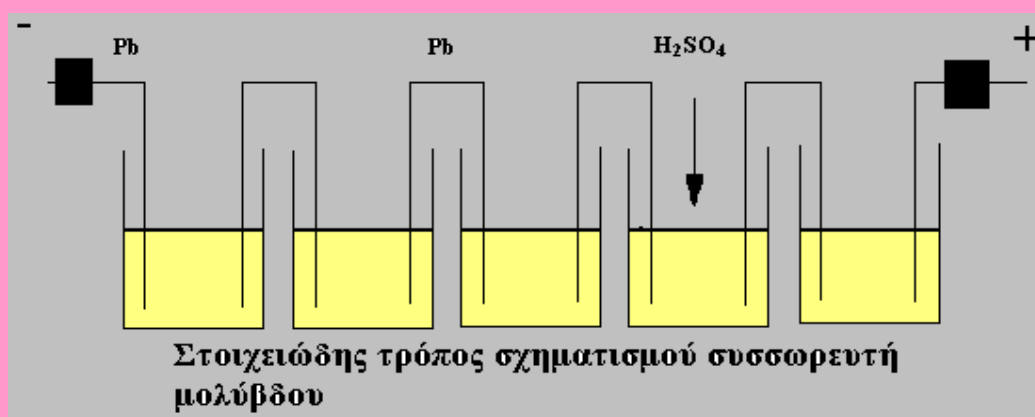
$\text{Zn(s)} + 2\text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq}) \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$

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

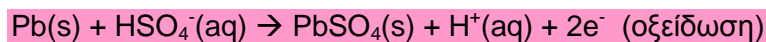
Ο όξινος συσσωρευτής (μπαταρία) μολύβδου χρησιμοποιείται κυρίως στα αυτοκίνητα και εφευρέθηκε το 1859 από τον Gaston Planté. Περιέχει υγρό ηλεκτρολύτη που είναι διάλυμα θειικού οξέος (H_2SO_4) πυκνότητας $1,290 \text{ g/cm}^3$ (38% κατά βάρος). Τα ηλεκτρόδια είναι δύο ράβδοι μολύβδου που έχουν υποστεί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



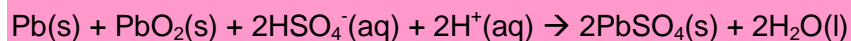
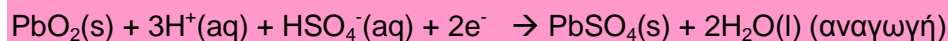
Στοιχειώδης τρόπος σχηματισμού συσσωρευτή μολύβδου

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

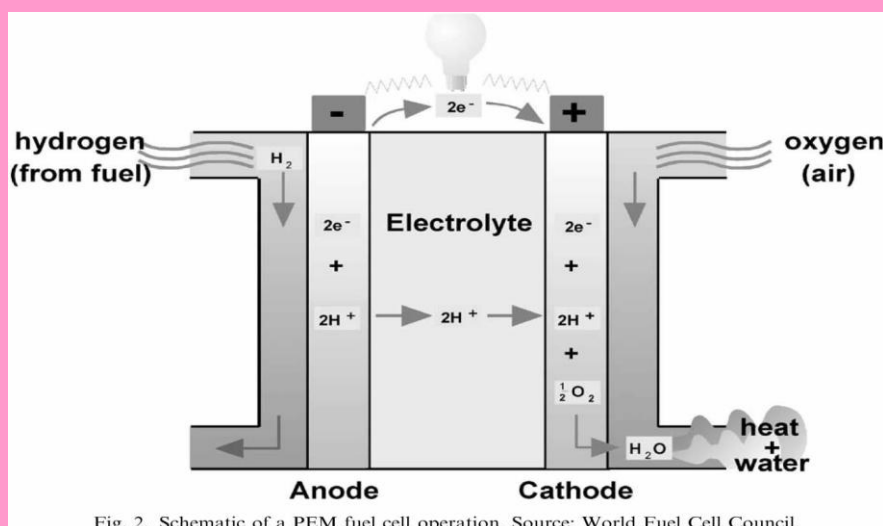
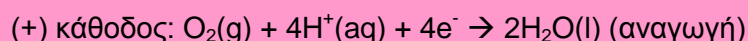
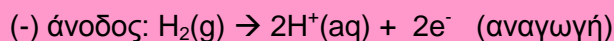


Fig. 2. Schematic of a PEM fuel cell operation. Source: World Fuel Cell Council.

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

Με το οικολογικό αυτοκίνητο παρουσιάζεται μία ακόμη ευκαιρία στις αυτοκινητοβιομηχανίες για αύξηση των πωλήσεών τους, καθώς οι καταναλωτές θα αλλάζουν. «Οι επιχειρήσεις πρέπει να γίνουν πράσινες για να αναπτυχθούν» γράφει ο Μπεν Βερβάγεν, υπεύθυνος για την ομάδα αντιμετώπισης των κλιματικών αλλαγών της βρετανικής British Telecom, στον πρόλογο της έκθεσης των βρετανών εργοδοτών με τον εύγλωττο τίτλο «Η κλιματική αλλαγή: μπίζνες για όλους». Η έρευνα αυτή φιλοδοξεί να φέρει τους βρετανούς επιχειρηματίες στην πρωτοπορία παγκοσμίως για την αντιμετώπιση των κλιματικών αλλαγών. Οι μεγάλες βρετανικές εταιρείες προτείνουν νέα προϊόντα και υπηρεσίες με τα οποία οι καταναλωτές θα περιορίσουν το διοξείδιο του άνθρακα που προκαλεί η κατανάλωσή τους. Την ίδια μέθοδο εφαρμόζει και η παγκόσμια αυτοκινητοβιομηχανία, η κατ' εξοχήν κύρια υπεύθυνη, εδώ και πάνω από 100 χρόνια, για τη ρύπανση του πλανήτη. Το «πράσινο» είναι μια νέα ευκαιρία για τις επιχειρήσεις, μέσω ανανέωσης του στόλου αυτοκινήτων που πουλάει, με τον κλασικό τρόπο που έχει συνηθίσει να κάνει: μετατρέποντας τα παλαιότερα αυτοκίνητα σε υποψήφια για απόσυρση, για ν' αγοραστούν νέα και «καλύτερα». Σήμερα το σύνθημα είναι «πράσινα».

Προς το παρόν οι κύριες απαντήσεις είναι η βελτίωση των τεχνολογιών που ήδη υπάρχουν, ούτως ώστε να μειωθούν οι ρύποι - εξάλλου αυτό αποτελεί και υποχρέωση που επιβάλλουν τα κράτη. Υπάρχουν και οι υβριδικές λύσεις, που ήδη έχουν αρχίσει να κυκλοφορούν, είτε στους κινητήρες είτε στα καύσιμα. Ενώ οι αμιγείς νέες τεχνολογίες (υδρογόνο, ηλεκτροκίνηση) δεν φαίνεται να είναι έτοιμες (είτε τεχνικά είτε οικονομικά), αν και ήδη γίνονται μεγάλες επενδύσεις. Προς το παρόν τρεις είναι οι «λύσεις» που έχουν αρχίσει να ξεπερνούν το στάδιο των πρωτοτύπων και να περνούν στην κατανάλωση, με κάποια συνέπεια - και με πολλά μειονεκτήματα:

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: Όλες οι καινοτομίες που 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, αλλά 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 απεξαρτημένα από το πετρέλαιο και 100% «πράσινα». Ο «οικολογικός» ανταγωνισμός μεταξύ εταιρειών είναι μεγάλος για το ποια θα πλασάρει ποια τεχνολογία πιο γρήγορα και αποτελεσματικά.

Και έτσι μένουν οι ριζοσπαστικές λύσεις, που είναι κυρίως το υδρογόνο, το οποίο θεωρητικά δεν εκλύει παρά νεράκι! Καθαρά, π.χ. αμιγώς ηλεκτρικά αυτοκίνητα, με μπαταρίες λιθίου, που να διαθέτουν αυτονομία 300-400 χιλιομέτρων και με χρόνο επαναφόρτισης μισής ώρας.

Τα προβλήματα με τα αμιγώς 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 στην έκθεση για το υδρογόνο στα αυτοκίνητα παρατηρεί τον κινητήρα ενός οχήματος.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΣΥΜΒΑΣΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑ ΤΟ ΑΜΕΡΙΚΑΝΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ.

Απόσπασμα από το παρακάτω βιβλίο (πανεπιστημιακές παραδόσεις):

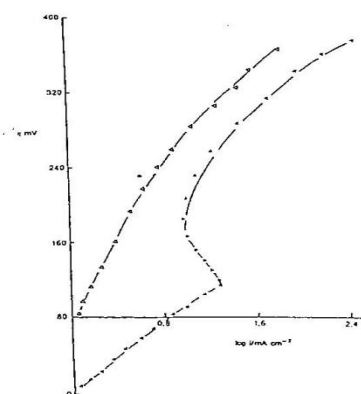
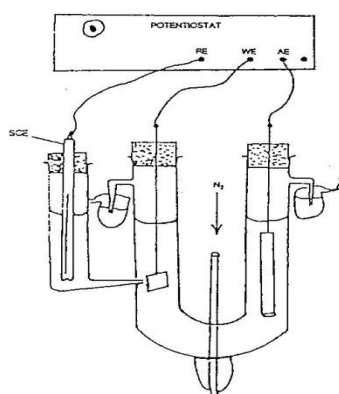
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Γεώργιος Τσαπαρλής

Καθηγητής

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

*Πανεπιστημιακά μαθήματα για τους φοιτητές
του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων*



ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2014

5.7. Δυναμικά οξειδοαναγωγής κατά την Ευρωπαϊκή Σύμβαση και κατά το Αμερικανικό Σύστημα

[Άρθρο του συγγραφέα στο περιοδικό "Χημικά Χρονικά", Τόμος 52, σελ. 113-116, Μάρτιος 1987.]

Δύο συστήματα, το «Ευρωπαϊκό» και το «Αμερικανικό», είναι εν χρήσει για τα δυναμικά οξειδοαναγωγής, με αποτέλεσμα να επικρατεί σύγχυση τόσο στην διεθνή, όσο και στην ελληνική βιβλιογραφία. Το «Ευρωπαϊκό» Σύστημα βασίζεται στο πείραμα και προτείνει μονοσημάντως το πρόσημο για τα δυναμικά οξειδοαναγωγής. Το «Αμερικανικό» Σύστημα διακρίνει δυναμικά οξειδώσεως και δυναμικά αναγωγής, τα οποία για δεδομένο οξειδοαναγωγικό σύστημα (ημιστοιχείο - ημιαντίδραση) συμπίπτουν ως προς την απόλυτη τιμή, έχουν όμως αντίθετα πρόσημα. Σημειωτέον ότι το «Ευρωπαϊκό» Σύστημα έχει υιοθετηθεί από την I.U.P.A.C. (σύμβαση της Στοκχόλμης, 1953).

Στο άρθρο αυτό περιγράφονται τα δύο συστήματα και πώς αυτά χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής, με σκοπό να υποβοηθηθούν τόσο οι Χημικοί εν γένει, όσο και οι διδάσκοντες το μάθημα της Χημείας στην Μέση Εκπαίδευση.

Το θέμα των δυναμικών οξειδοαναγωγής (ΔΟΑ) αντιμετωπίζεται λεπτομερώς σε όλα τα συγγράμματα Φυσικοχημείας. Αντιμετωπίζεται επίσης, σε ποικίλους όγκους έκτασης και βάθους, και στα περισσότερα πανεπιστημιακά βιβλία Γενικής Χημείας. Εξάλλου, από την καθιέρωση των «Πανελλήνιων Εξετάσεων» (1978 - 79) εισήχθη και στην Μέση Εκπαίδευση, στην Β' τάξη λυκείου ουδέποτε όμως κατά το διάστημα ισχύος των «Πανελλήνιων Εξετάσεων» (1978 - 82) περιλαμβάνονταν στην διδαχθείσα και εξεταστέα ύλη το κεφάλαιο «Οξειδωση - Αναγωγή» το οποίο περιείχε και το θέμα των ΔΟΑ. Ήδη, από το 1982 - 83, με την καθιέρωση του συστήματος των «Γενικών Εξετάσεων», το εν λόγω κεφάλαιο, μαζί με τα ΔΟΑ, περιλαμβάνεται στην εξεταστέα ύλη (1ης και 2ης Δέσμης) και διδάσκεται στην Γ' τάξη λυκείου.

Τα ΔΟΑ αποτελούν όμως πηγή σύγχυσεως για τους Χημικούς και ιδίως για τους διδάσκοντες Χημεία. Στους τελευταίους πρέπει να περιλάβουμε και τους μη Χημικούς, πτυχιούχους φυσικών επιστημών (Φυσικούς, Φυσιολόγους κ.ά.) που κατά κανόνα διδάσκουν το μάθημα της Χημείας στην μέση εκπαίδευση. Ο λόγος που προκαλεί την σύγχυση είναι ότι δύο διαφορετικά συστήματα χρησιμοποιούνται διεθνώς για τα ΔΟΑ, τα οποία για να τα ξεχωρίζουμε τα ονομάζουμε Ευρωπαϊκό και Αμερικανικό Σύστημα αντίστοιχα.

Η σύγχυση δημιουργείται από το γεγονός ότι όλοι σχεδόν οι συγγραφείς (και όχι μόνον στην Ελλάδα) χρησιμοποιούν αποκλειστικά το ένα από τα δύο συστήματα, χωρίς όμως να κάνουν μνεία της υπάρξεως και του ετέρου. Μάλιστα, μερικές φορές αναφέρονται μεν στην ύπαρξη των δύο συστημάτων, αλλά η διάκριση που κάνουν μεταξύ των δύο δεν είναι σωστή ή πλήρης.

Τα πράγματα δεν θα ήταν τόσο άσχημα, αν ο καθένας-μας χρησιμοποιούσε πάντοτε ένα και το αυτό βοηθήμα στην δουλειά του. Στην πράξη όμως απαιτείται η χρήση περισσότερων

βοηθημάτων τόσο από τους επιστήμονες και τους εκπαιδευτικούς, όσο και από τους φοιτητές και τους μαθητές. Κατά συνέπεια, η σύγχυση εμφανίζεται μόλις πιάσει κανείς στα χέρια του ένα δεύτερο βιβλίο, στο οποίο η διαπραγμάτευση των ΔΟΑ δεν συμπίπτει με όσα είχε μάθει από άλλο ή άλλα βιβλία. Και για να εντοπίσουμε καλύτερα το πρόβλημα, η σύγχυση επέρχεται όταν το ένα βιβλίο δίδει την τιμή -0,76 (Voll) για το κανονικό δυναμικό του ψευδργύρου, ενώ το άλλο βιβλίο δίδει την αντίθετη τιμή +0,76.

Η κατάσταση πρέπει να είναι ήδη προβληματική στην μέση εκπαίδευση, όπου το μεν επίσημο σχολικό βιβλίο¹ ακολουθεί το Ευρωπαϊκό Σύστημα, τα δε περισσότερα φροντιστηριακά και βοηθητικά βιβλία ακολουθούν το Αμερικανικό Σύστημα. Αξίζει, μάλιστα, να αναφερθεί εδώ ότι σε ένα πρόσφατο βοηθητικό βιβλίο γίνεται η παρατήρηση ότι «στα σχολικά βιβλία (έκδοση 1984) τα πρόσημα (+ ή -) των E° είναι αντίθετα από ό,τι ισχύει σήμερα στην σύγχρονη βιβλιογραφία (αποφάσεις I.U.P.A.C.)», ενώ η πραγματικότητα είναι απλώς ότι τα δύο βιβλία δεν χρησιμοποιούν το ίδιο σύστημα.

Ένα σχετικό πρόβλημα, που και αυτό εξαρτάται από το σε ποιο σύστημα δουλεύει κανείς, είναι εκείνο του τρόπου προβλέψεως, βάσει των τιμών των κανονικών δυναμικών, της κατεύθυνσεως μιας οξειδοαναγωγικής αντιδράσεως.

Στο άρθρο αυτό θα προσπαθήσουμε να συμβάλουμε στο να μπορούμε να διακρίνουμε σαφώς τα δύο συστήματα και να χρησιμοποιούμε σωστά τις τιμές των κανονικών δυναμικών για την πρόβλεψη των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.

Ευθύς εξαρχής θα πρέπει να κάμουμε διάκριση μεταξύ των όρων αφενός **δυναμικό οξειδοαναγωγής** ή **ηλεκτροδιακού δυναμικού**, αφετέρου **δυναμικού οξειδώσεως** και **δυναμικού αναγωγής**. Στο άρθρο αυτό, θα χρησιμοποιούμε με συνέπεια τον όρο (κανονικό) **δυναμικό οξειδοαναγωγής (ΚΔΟΑ)** για το Ευρωπαϊκό Σύστημα², και τους όρους (κανονικό) **δυναμικό οξειδώσεως (ΚΔΟ)** και (κανονικό) **δυναμικό αναγωγής (ΚΔΑ)** για το Αμερικανικό Σύστημα. Σημειωτέον ότι και ως προς τους όρους αυτούς υπάρχει σύγχυση στην βιβλιογραφία. Να ληφθεί, τέλος,

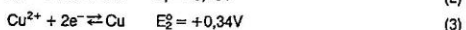
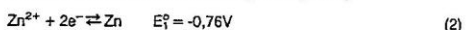
υπόψιν ότι όλες οι αντιδράσεις και ημιαντιδράσεις που θα χρησιμοποιήσουμε ως παραδείγματα αναφέρονται σε υδατικά διαλύματα.

Η Ευρωπαϊκή Σύμβαση

Θα ξεκινήσουμε με ένα παράδειγμα. Έστω η αντίδραση



για την οποία μάς δίδονται οι ημιαντιδράσεις

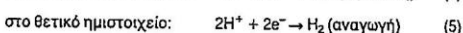
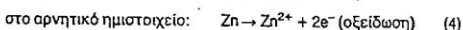


και μας ζητείται να βρούμε αν η (1) γίνεται κατά την κατεύθυνση κατά την οποία είναι γραμμένη ή αντίστροφα. (Τα E^0 είναι οι τιμές είτε των ΚΔΟΑ είτε των ΚΔΑ, όπως θα δούμε παρακάτω).

Προτού προχωρήσουμε, θα αναφερθούμε σε μερικές έννοιες και συμβάσεις για να κατανοήσουμε καλύτερα τα ΚΔΟΑ.

α) Σε ένα ηλεκτροχημικό (ή γαλβανικό) στοιχείο το οποίο μπορεί να δώσει προς τα έξω ηλεκτρική ενέργεια (όπως το στοιχείο Daniell του σχολικού βιβλίου), ως αρνητικό ηλεκτρόδιο (ή πόλος) ορίζεται το ηλεκτρόδιο από το οποίο φεύγουν αυθορμήτως ηλεκτρόνια προς εξωτερικό αγωγό που συνδέει το εν λόγω ηλεκτρόδιο με το άλλο ηλεκτρόδιο του στοιχείου. Το δεύτερο αυτό ηλεκτρόδιο, στο οποίο καταλήγουν τα ηλεκτρόνια που φεύγουν από το αρνητικό ηλεκτρόδιο, ορίζεται ως θετικό ηλεκτρόδιο (ή πόλος). Από τους ορισμούς αυτούς, καθώς και από τον ορισμό της οξειδώσεως και της αναγωγής έπεται ότι στο μεν αρνητικό ημιστοιχείο (αρνητικό ηλεκτρόδιο συν διάλυμα) γίνεται οξείδωση (αποβολή ηλεκτρονίων προς το ηλεκτρόδιο), στο δε θετικό ημιστοιχείο γίνεται αναγωγή (πρόσληψη των ηλεκτρονίων που καταλήγουν στο θετικό ηλεκτρόδιο).

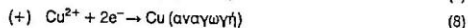
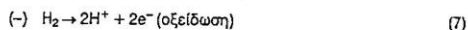
β) Η σημασία της τιμής $-0,76\text{V}$ για το ΚΔΟΑ του ψευδαργύρου (εξίσ. (2)) είναι ότι το κανονικό² ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου είναι αρνητικό ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου⁴ και η ηλεκτρεγερτική δύναμη (ΗΕΔ) του ηλεκτροχημικού στοιχείου που αποτελείται από τα δύο κανονικά ηλεκτρόδια (ψευδαργύρου και υδρογόνου) είναι $0,76\text{V}$.⁵ Επομένως, οι ημιαντιδράσεις που γίνονται στα δύο ημιστοιχεία είναι



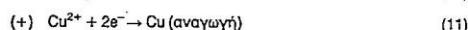
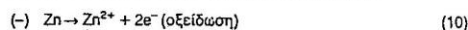
και η συνολική αντίδραση είναι το άθροισμα των (4) και (5):



γ) Η σημασία της τιμής $+0,34\text{V}$ για το ΚΔΟΑ του χαλκού (εξίσ. (3)) είναι ότι το κανονικό ηλεκτρόδιο χαλκού είναι θετικό ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου και η κανονική ΗΕΔ του στοιχείου χαλκού - υδρογόνου είναι $0,34\text{V}$. Οι ημιαντιδράσεις και η συνολική αντίδραση είναι:



Προχωρούμε τώρα στην απάντηση στο ερώτημα που θέσαμε προηγουμένως. Αφαιρούμε το E_1^0 από το E_2^0 (εξίσ. (2) και (3)): $E_2^0 - E_1^0 = +1,10$. Από αυτό έπεται ότι το ηλεκτρόδιο χαλκού είναι θετικότερο του ηλεκτροδίου ψευδαργύρου, άρα το πρώτο θα είναι το θετικό ηλεκτρόδιο και το δεύτερο το αρνητικό ηλεκτρόδιο.⁶ Επομένως, στο ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου θα γίνει οξείδωση και στο ηλεκτρόδιο χαλκού θα γίνει αναγωγή:

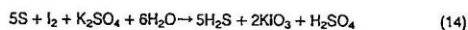


και αν προσθέσουμε και το μη μεταβληθέν SO_4^{2-} (ión-θεατής) θα πάρουμε

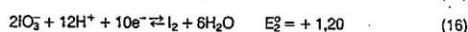
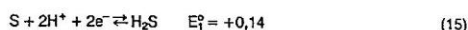


Το τελικό συμπέρασμα είναι ότι η αντίδραση (1) γίνεται (είναι αυθόρμητη) κατά την κατεύθυνση κατά την οποία είναι γραμμένη.^{7,8}

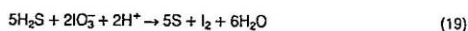
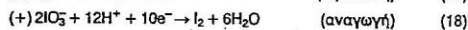
Ας θεωρήσουμε ένα ακόμη παράδειγμα:



Οι απαιτούμενες ημιαντιδράσεις και τα ΚΔΟΑ είναι:

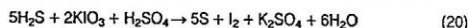


$E_2^0 - E_1^0 = +1,06$. Άρα οι ημιαντιδράσεις που θα γίνουν και η συνολική αντίδραση είναι:



όπου για να λάβουμε την (19), προσθέσαμε στην (18) την (17) πενταπλασιασμένη ώστε να αντισταθμιστούν τα ηλεκτρόνια και να μη υπεισέρχονται στην συνολική εξίσωση.

Η (19) διά προσθήκης και των ιόντων-θεατών γίνεται:



από την οποία προκύπτει ότι η δοθείσα αντίδραση (14) δεν είναι αυθόρμητη κατά την φορά από αριστερά προς τα δεξιά, αλλά κατά την αντίθετη φορά.

Συμπεράσματα

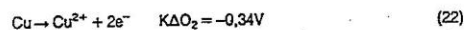
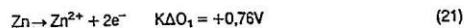
Όσο πιο αρνητικό είναι το ΚΔΟΑ ενός χημικού στοιχείου ή μιας χημικής ενώσεως (ή και ιόντος), τόσο μεγαλύτερη τάση να υποστεί οξείδωση έχει το εν λόγω στοιχείο ή ένωση, άρα τόσο ισχυρότερο αναγωγικό σώμα είναι (δυνάμενο να ανάγει με τα ηλεκτρόνια που ελευθερώνει κάποιο άλλο στοιχείο ή ένωση). Αντιστρόφως, όσο πιο θετικό είναι το ΚΔΟΑ, τόσο μεγαλύτερη τάση για αναγωγή έχουμε, άρα τόσο ισχυρότερο οξειδωτικό. Προφανώς, τα πιο ισχυρά οξειδωτικά θα είναι τα πιο ηλεκτραρνητικά στοιχεία (F_2 , O_2 , Cl_2) και οι ενώσεις ή ιόντα με συσσωρευση ηλεκτραρνητικών στοιχείων (NO_3^- , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_2 , PbO_2 , ClO_2 , ClO_3 , ClO^- , CaOCl_2 κ.ά.). Εξάλλου, τα πιο ισχυρά αναγωγικά

θα είναι τα πιο ηλεκτροθετικά στοιχεία (π.χ. Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Mn).

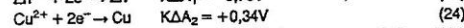
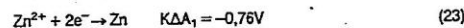
Ο τρόπος καθορισμού του προσήμου των ΚΔΟΑ έχει προταθεί από την I.U.P.A.C. (Διεθνής Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας)^{9,10} και είναι ανεξάρτητος του τρόπου γραφής των αντίστοιχων ημιαντιδράσεων ως οξειδώσεων ή αναγωγών. (Για τον λόγο αυτόν, οι ημιαντιδράσεις είναι προτιμότερο να γράφονται ως ισορροπίες, με αμφίδρομα βέλη). Έτσι προέκυψε το λεγόμενο Ευρωπαϊκό Σύστημα ή Ευρωπαϊκή Σύμβαση (σύμβαση της Στοκχόλμης).

Το Αμερικανικό Σύστημα

Εκτός από το σύστημα που περιγράψαμε προηγουμένως, συναντάει κανείς πολύ συχνά στην βιβλιογραφία, ιδίως την αμερικανική, και ένα διαφορετικό σύστημα που καλείται Αμερικανικό (ή Αμερικανική Σύμβαση). Κατά το σύστημα αυτό, όταν οι ημιαντιδράσεις γράφονται ως οξειδώσεις (με απλό βέλος), τους αποδίδονται Κανονικά Δυναμικά Οξειδώσεως (ΚΔΟ) που είναι αντίθετα από τα ΚΔΟΑ:

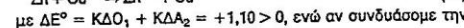


Εξάλλου, όταν οι ημιαντιδράσεις γράφονται ως αναγωγές, τους αποδίδονται Κανονικά Δυναμικά Αναγωγής (ΚΔΑ) που συμπίπτουν με τα ΚΔΟΑ:

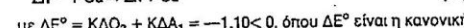


(Σημειώτεον ότι τόσο για τα ΚΔΟΑ όσο και για τα ΚΔΟ και ΚΔΑ χρησιμοποιούνται τα σύμβολα E°.)

Αν συνδυάσουμε την (21) με την (24), παίρνουμε την αντίδραση



με $\Delta E^\circ = \text{ΚΔΟ}_1 + \text{ΚΔΑ}_2 = +1,10 > 0$, ενώ αν συνδυάσουμε την (22) με την (23), παίρνουμε την αντίδραση



με $\Delta E^\circ = \text{ΚΔΟ}_2 + \text{ΚΔΑ}_1 = -1,10 < 0$, όπου ΔE° είναι η κανονική ΗΕΔ του ηλεκτροχημικού στοιχείου.

Για να δούμε την σημασία του προσήμου του ΔE° , πρέπει να λάβουμε υπόψη την σχέση της Χημικής Θερμοδυναμικής που συνδέει το ΔE° (την αντιστρεπτή ΗΕΔ) με την μεταβολή της κανονικής ελεύθερης ενέργειας Gibbs, ΔG° , που συνοδεύει την αντίστοιχη αντίδραση:

$$\Delta G^\circ = -n F \Delta E^\circ \quad (27)$$

όπου n είναι ο αριθμός των mol ηλεκτρονίων που μεταφέρονται κατά την αντίδραση (π.χ. για την (25), n = 2) και F η σταθερά Faraday.

Λόγω του ότι για αυθόρμητη αντίδραση πρέπει το ΔG° να είναι αρνητικό (όπως αποδεικνύεται στην Χημική Θερμοδυναμική), από την (27) έπεται ότι για αυθόρμητη αντίδραση το ΔE° θα είναι θετικό. Λαμβάνοντας τώρα υπόψη ότι η αυθόρμητη αντίδραση στο παράδειγμά μας είναι η (25) και όχι η (26), συμπεραίνουμε ότι ο ως άνω συμβατικός τρόπος θεωρήσεως των προσήμων των ΚΔΟ και ΚΔΑ οδηγεί σε θετικό ΔE° για αυθόρμητες αντιδράσεις και σε αρνητικό ΔE° για τις μη αυθόρμητες (τις

μη φυσικούς συμβαίνουσες) αντιδράσεις.

Μερικές φορές, θεωρούνται κατά το Αμερικανικό Σύστημα μόνον ημιαντιδράσεις αναγωγής, για τις οποίες, όπως είδαμε, τα πρόσημα (και οι τιμές) συμπίπτουν με τα του Ευρωπαϊκού Συστήματος. Κατά τον τρόπο αυτόν επιτυγχάνεται σύμπτωση των προσήμων των ΚΔ στα δύο συστήματα και μεώνεται η σύγχυση. Στην περίπτωση αυτήν, για να βρούμε την συνολική αντίδραση, αφαιρούμε την μία ημιαντιδραση αναγωγής από την άλλη (αφού προηγουμένως πολλαπλασιάσουμε επί κατάλληλους συντελεστές ώστε να μην υπεισέρχονται τα ηλεκτρόνια στην συνολική αντίδραση), έτσι ώστε τα ΚΔΑ των δύο ημιαντιδράσεων αφαιρούμενα κατά τον ίδιο τρόπο, να δίδουν διαφορά θετική. (Προσοχή. Οι τιμές των δυναμικών, όντας πειραματικά δεδομένα, δεν μεταβάλλονται όταν πολλαπλασιάζουμε τις ημιαντιδράσεις επί έναν αριθμό.) Για το παράδειγμά μας, αφαιρούμε την (23) από την (24), οπότε παίρνουμε την αυθόρμητη αντίδραση (25), με $\Delta E^\circ = \text{ΚΔΑ}_2 - \text{ΚΔΑ}_1 = +1,10 > 0$. (Αν αφαιρούσαμε την (24) από την (23), θα βρίσκαμε $\Delta E^\circ = -1,10$ και την μη αυθόρμητη αντίδραση (26).)

Πολλοί νομίζουν ότι στο μεν Ευρωπαϊκό Σύστημα χρησιμοποιούμε αποκλειστικά τις ημιαντιδράσεις αναγωγής και τα αντίστοιχα ΚΔΑ, στο δε Αμερικανικό Σύστημα χρησιμοποιούμε αποκλειστικά τις ημιαντιδράσεις οξειδώσεως και τα αντίστοιχα ΚΔΟ. Από όσα εκθέσαμε εδώ είναι προφανές ότι τούτο δεν είναι σωστό και ότι είτε χρησιμοποιούμε ημιαντιδράσεις αναγωγής και ΚΔΑ είτε χρησιμοποιούμε ημιαντιδράσεις οξειδώσεως και ΚΔΟ, δουλεύουμε στο Αμερικανικό Σύστημα.

Συμπεράσματα

Ανεξάρτητα από το με ποιο τρόπο δουλεύουμε στο Αμερικανικό σύστημα (με ΚΔΑ ή ΚΔΟ), θα πρέπει να παραδεχθούμε ότι η φιλοσοφία των δύο συστημάτων είναι διαφορετική.

Το κυριότερο χαρακτηριστικό του Ευρωπαϊκού Συστήματος είναι ότι το πρόσημο των E° είναι πάντοτε το ίδιο, ανεξάρτητα του πώς γράφονται οι ημιαντιδράσεις, ως οξειδώσεις ή αναγωγές' το πρόσημο δηλαδή μένει αναλλοίωτο έστω και αν αντιστρέψουμε τις ημιαντιδράσεις. Αντίθετα, όταν αλλάζουμε το πρόσημο κάθε φορά που αντιστρέφουμε τις ημιαντιδράσεις, τότε χρησιμοποιούμε το Αμερικανικό Σύστημα.

Οπωσδήποτε, το Ευρωπαϊκό Σύστημα είναι προτιμότερο, όχι μόνον διότι προκύπτει άμεσα από το πείραμα και ορίζει αναλλοίωτο το πρόσημο των E°, αλλά κυρίως διότι, λόγω του ότι έχει προταθεί από την I.U.P.A.C., τείνει να επικρατήσει.

Εν πάση περιπτώσει, θα πρέπει να παραδεχθούμε ότι και η τακτική που συνήθως ακολουθείται, ήτοι το να θεωρείται σαν Ευρωπαϊκό Σύστημα η αποκλειστική χρήση ημιαντιδράσεων αναγωγής και ΚΔΑ δεν δημιουργεί σύγχυση. Πράγματι, όπως είδαμε, όσο πιο αρνητικό είναι το ΚΔΟΑ ενός χημικού στοιχείου ή ενώσεως, τόσο μεγαλύτερη τάση να υποστεί οξειδωση έχει το στοιχείο ή η ένωση, και αντιστρόφως' τα ίδια ακριβώς ισχύουν και για το ΚΔΑ. Παρατηρούμε ότι καταλήγουμε στα ίδια κριτήρια για την οξειδοαναγωγική συμπεριφορά είτε χρησιμοποιούμε το ΚΔΟΑ είτε το ΚΔΑ. Αντίθετα, αν χρησιμοποιούμε ημιαντιδράσεις οξειδώσεως και ΚΔΟ, τότε δημιουργείται σύγχυση, αφού όσο πιο αρνητικό είναι το ΚΔΟ, τόσο μικρότερη τάση για οξειδωση έχουμε, και αντιστρόφως.

Τέλος, καλό είναι κάθε φορά που συναντάμε πίνακες κανονι-

κών δυναμικών, να τσεκάρουμε το σύστημα που χρησιμοποιείται. Προς τούτο, αρκεί να θυμόμαστε τις περιπτώσεις του ψευδαργύρου ή του χαλκού: αν για τον ψευδάργυρο δίδεται η τιμή +0,76 (ή για τον χαλκό -0,34), τότε ακολουθείται το Αμερικανικό Σύστημα και αν θέλουμε να μεταπέσομε στο Ευρωπαϊκό Σύστημα, πρέπει να αλλάζουμε το πρόσημο των δυναμικών. Και αυτά μεν ως προς τους πίνακες. Να έχουμε όμως υπόψιν ότι μέσα στα κείμενα γίνεται συχνά αντιστροφή των ημιαντιδράσεων μαζί με αλλαγή του προσήμου των δυναμικών.

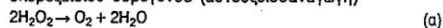
Σημειώσεις και Παραπομπές

1. Π.Ο. Σακελλαρίδης, «Χημεία, Τόμος Γ' (Γ' Τάξεως Λυκείου)». Ίδρυμα Ευγενίδου, 1984, 1985. Το βιβλίο αυτό χρησιμοποιεί το Ευρωπαϊκό Σύστημα κατά τον ορθό τρόπο. Μάλιστα, παρατηρεί σε υποσημείωση ότι το πρόσημο των δυναμικών είναι σύμφωνο με την πρόταση της Διεθνούς Ενώσεως Χημείας (ιδέ Παραπομπή 9), καθώς και ότι εξακολουθεί να χρησιμοποιείται και το αντίθετο πρόσημο.
2. Αν και θα ήταν προτιμότερος ο επίσης εν χρήσει όρος «ηλεκτροδιακό δυναμικό», αντί «δυναμικό οξειδοαναγωγής», προτιμήθηκε εδώ ο δεύτερος όρος διότι αυτός χρησιμοποιείται γενικώς στην ελληνική βιβλιογραφία.
3. Ένα ηλεκτρόδιο ή ημιστοιχείο θεωρείται κανονικό αν όλες οι ουσίες που υπεισέρχονται σ' αυτό θρίσκονται στις λεγόμενες κανονικές καταστάσεις τους, ήτοι στην σταθερότερη μορφή τους σε δεδομένη θερμοκρασία και υπό πίεση 1atm. Ειδικότερα για τα αέρια, η κανονική κατάσταση ορίζεται ως το ιδανικό αέριο υπό πίεση 1 atm' εξάλλου, για διαλύματα, ως κανονική κατάσταση λαμβάνεται η περίπτωση όπου η ενεργότητα της θεωρούμενης εν διαλύσει ουσίας ισούται με την μονάδα. Το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου ονομάζεται συνήθως πρότυπο (ιδέ επόμενη Σημείωση). Ακόμη, πρέπει να έχουμε υπόψιν ότι οι τιμές των κανονικών δυναμικών εξαρτώνται και από την θερμοκρασία και ότι οι τιμές που δίδονται σε πίνακες αναφέρονται στην θερμοκρασία των 25°C. Τέλος, υπό μη κανονικές καταστάσεις (διαφορετικές ενεργότητες για διαλύματα, διαφορετικές πιέσεις για αέρια) το δυναμικό οξειδοαναγωγής μεταβάλλεται σύμφωνα με την εξίσωση του Nernst.
4. Το (αντιστρεπτό) πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου αποτελείται από μικρό έλασμα λευκοχρυσού, προσφάτως προ της χρήσεως επλευκοχρυσωθέν, που βυθίζεται σε διάλυμα HCl ενεργόητος ίσης με την μονάδα' μέσα από το διάλυμα αυτό διαβιβάζεται αέριο H₂ υπό πίεση 1atm. Στο ηλεκτρόδιο αυτό αποδίδεται συμβατικά το (κανονικό) δυναμικό μηδέν σε όλες τις θερμοκρασίες' έτσι χρησιμοποιείται ως ημιστοιχείο αναφοράς για την μέτρηση του δυναμικού των άλλων ημιστοιχείων. Για λεπτομέρειες σχετικές με την κατασκευή και λειτουργία του, ιδέ Παραπομπή 10.
5. Για την μέτρηση της ΗΕΔ ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου, χρησιμοποιείται η μέθοδος αντισταθμίσεως διά μιας ποτενοσιμετρικής διατάξεως. Για την περιγραφή της, ιδέ Ι. Βλάχου, Κ. Ζάχου, Π. Κόκκοτα, Γ. Τιμοθέου, «Φυσική Γ' Λυκείου», σελ. 165, ΟΕΔΒ, 1985. Χρησιμοποιούνται επίσης και ειδικά βολτόμετρα.
6. Η ΗΕΔ του προκύπτοντος ηλεκτροχημικού στοιχείου δίδεται από την απόλυτη διαφορά των δύο ΚΔΟΑ και συμβολίζεται

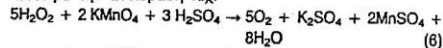
με ΔΕ'.

7. Η συζήτηση του τρόπου προβλέψεως της κατευθύνσεως μιας οξειδοαναγωγικής αντιδράσεως βασίστηκε στο σύγγραμμα «Γενική Χημεία (διά πρωτοετείς)» του Κ.Ν. Πολυδωρόπουλου, Ιωάννινα, 1974.

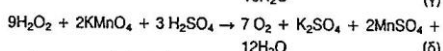
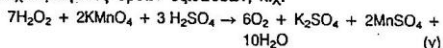
8. Πρέπει να έχουμε υπόψιν μας ότι ακόμη και αν οι τιμές των ΚΔΟΑ δείχνουν ότι ευνοείται κάποια αντίδραση, δεν αποκλείεται η αντίδραση να μη γίνεται είτε διότι είναι βραδεία (κινητικοί λόγοι) είτε διότι ευνοείται κάποια άλλη αντίδραση (θερμοδυναμικοί λόγοι). Για παράδειγμα, η διάσπαση του υπεροξειδίου υδρογόνου (αυτοοξειδοαναγωγή)



ευνοείται μεν θερμοδυναμικώς (όπως προκύπτει και από τις τιμές των ΚΔΟΑ), είναι όμως θραδεία. Η αντίδραση αυτή επιταχύνεται π.χ. διά της καταλυτικής δράσεως του Mn²⁺. Έτσι με την αντίδραση π.χ.



δημιουργούνται Mn²⁺ που επιταχύνουν και την αυτοοξειδοαναγωγή (α) του H₂O₂. Για τον λόγο αυτόν, η (β) μπορεί να συνδυαστεί με την (α) και να δώσει απειρίσιστο αριθμό στοιχειομετρικώς ορθών εξισώσεων, π.χ.



κ.ο.κ., όπου η μεν (γ) προήλθε από πρόσθεση των (α) και (β), η δε (δ) από πρόσθεση των (α) και (γ). Για τέτοιες και άλλες πολύπλοκες περιπτώσεις ευρέσεως των συντελεστών σε αντιδράσεις ΟΑ, παραπέμπομε σε δύο ενδιαφέροντα άρθρα της D. Kolb: *Journal of Chemical Education*, 56, 181 (1979) και 58, 642 (1981).

9. J.A. Christiansen and M. Pourbaix, *Compt. Rend.*, 17th Conf., Union Intern. Chim. Pure Appl., Stockholm, 83 (1953).

10. R.G. Bates, «Determination of pH: Theory and Practice», σελ. 13 - 16, Wiley, 1964. Στο βιβλίο αυτό γίνεται λεπτομερής παρουσίαση της συμβάσεως της Στοκχόλμης (Παραπομπή 9) η οποία ήταν γνωστή παλαιότερα ως «Ευρωπαϊκή Σύμβαση», εν αντιθέσει με αυτήν της σχολής του G.N. Lewis που έγινε γνωστή ως «Αμερικανική Σύμβαση». Περαιτέρω, στο ίδιο βιβλίο δίδονται και παραπομπές για λεπτομερείς συγκρίσεις των δύο συμβάσεων.