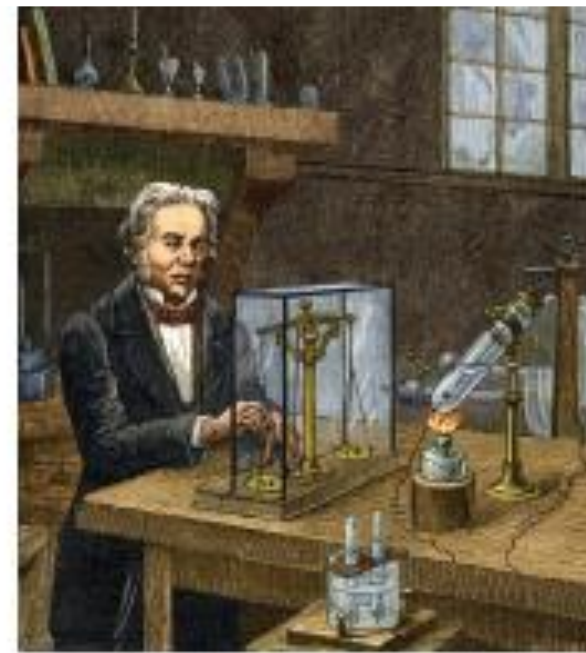


# 18

## 6.

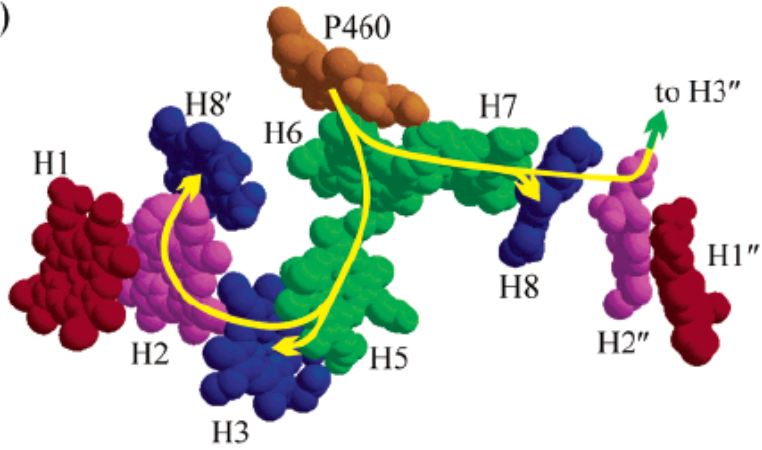
# ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

Ηλεκτροχημεία είναι η μελέτη των σχέσεων μεταξύ του ηλεκτρισμού και των χημικών αντιδράσεων. Περιλαμβάνει τη μελέτη τόσο των αυθόρμητων, όσο και των μη-αυθόρμητων διαδικασιών.



Michael Faraday at work in his laboratory. Faraday is regarded by many as the greatest experimental scientist of the nineteenth century.

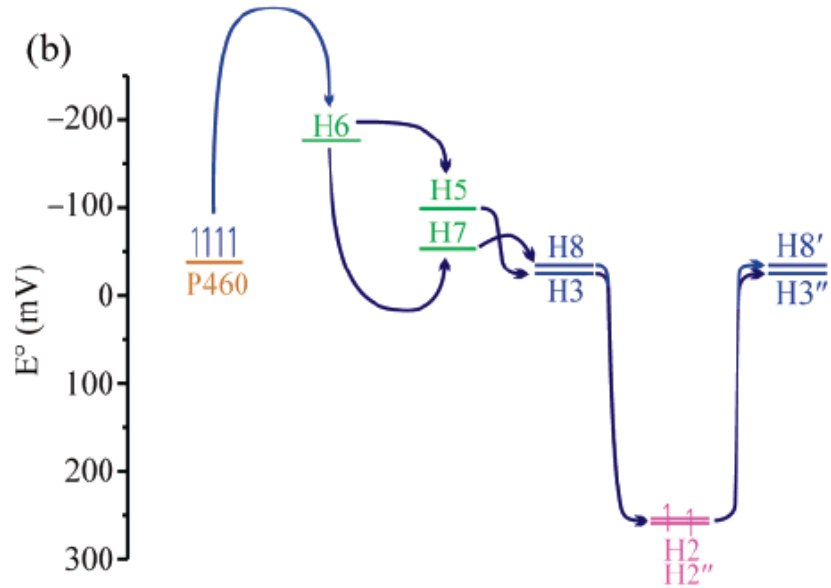
(a)



## ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

- Ζεύγη οξείδωσης ΚΑΙ αναγωγής
- Εφαρμογές στην ανόργανη και οργανική χημεία, βιολογία, περιβαλλοντολογία κ.α.

(b)



Electron path in multi-heme active site of P460

**Οξειδωση;**

**Αναγωγή;**

**Παλιός ορισμός:**

Αντίδραση με οξυγόνο

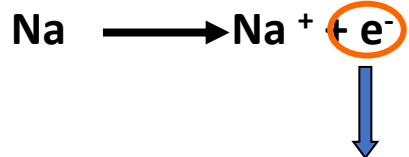
Απομάκρυνση οξυγόνου από μία ένωση



**Σύγχρονος ορισμός:**

**Απώλεια Ηλεκτρονίων**

**Απόκτηση Ηλεκτρονίων**



+1 φορτίο υποδηλώνει έλλειμμα 1 ηλεκτρονίου

-1 φορτίο υποδηλώνει πρόσληψη 1 ηλεκτρονίου

**Αύξηση Αριθμού Οξείδωσης**

**Μείωση Αριθμού Οξείδωσης**

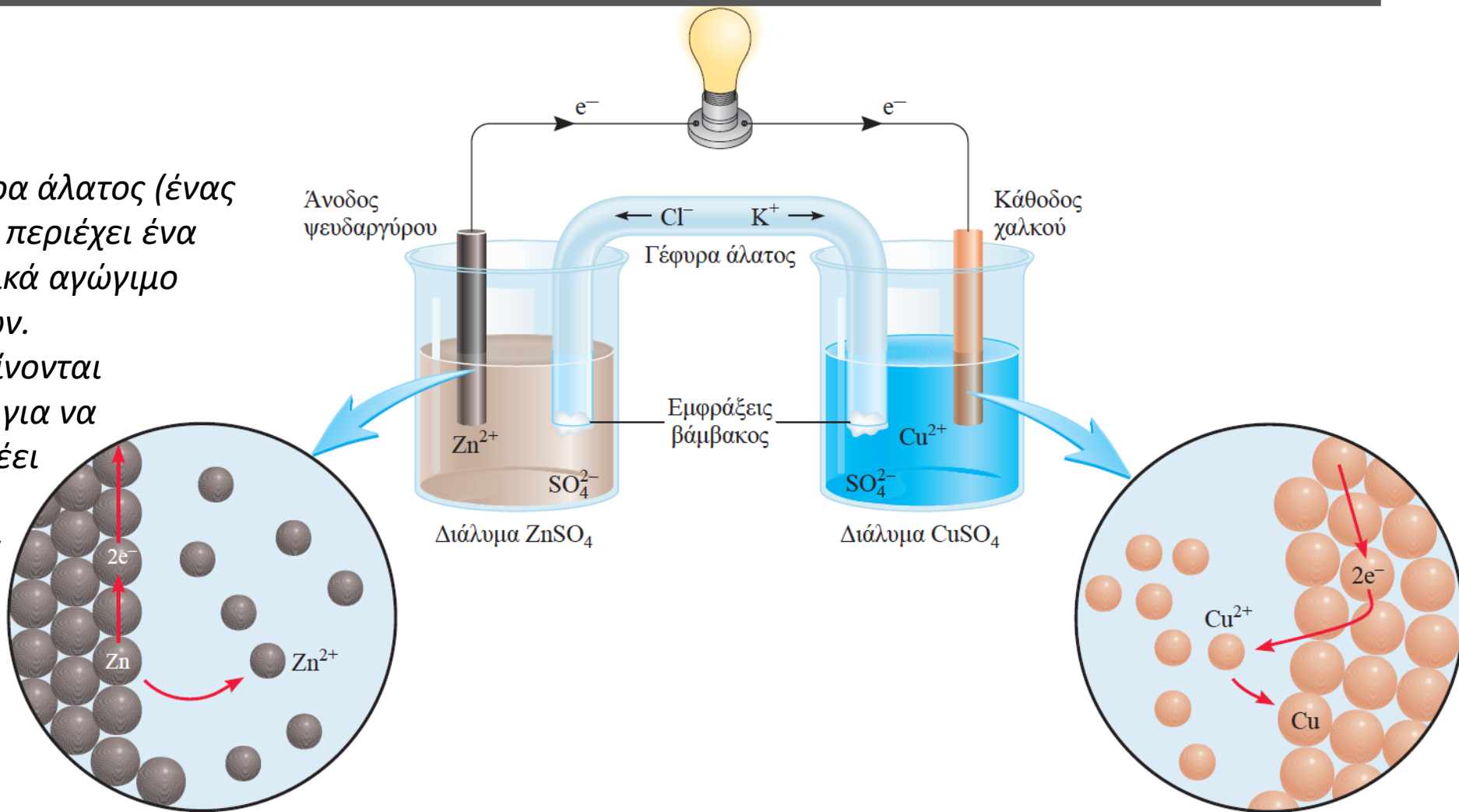
**Οξειδωτική ουσία: Προκαλεί οξείδωση και η ίδια ανάγεται**

**Αναγωγική ουσία: Προκαλεί αναγωγή και η ίδια οξειδώνεται**

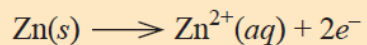
Ένα γαλβανικό στοιχείο. Η γέφυρα άλατος (ένας ανεστραμμένος σωλήνας U) που περιέχει ένα διάλυμα KCl παρέχει ένα ηλεκτρικά αγώγιμο μέσο μεταξύ των δύο διαλυμάτων.

Τα ανοίγματα του σωλήνα U κλείνονται χαλαρά με βαμβακερές σφαίρες για να εμποδίσουν το διάλυμα KCl να ρέει μέσα στα δοχεία επιτρέποντας ταυτόχρονα να μετακινούνται τα ανιόντα και τα κατιόντα.

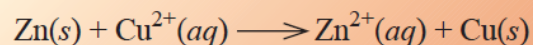
Ο λαμπτήρας ανάβει καθώς τα ηλεκτρόνια ρέουν εξωτερικά από το ηλεκτρόδιο Zn (άνοδος) στο ηλεκτρόδιο Cu (κάθοδος)



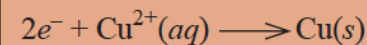
Ο Zn οξειδώνεται προς  $Zn^{2+}$  στην άνοδο.



Πλήρης αντίδραση



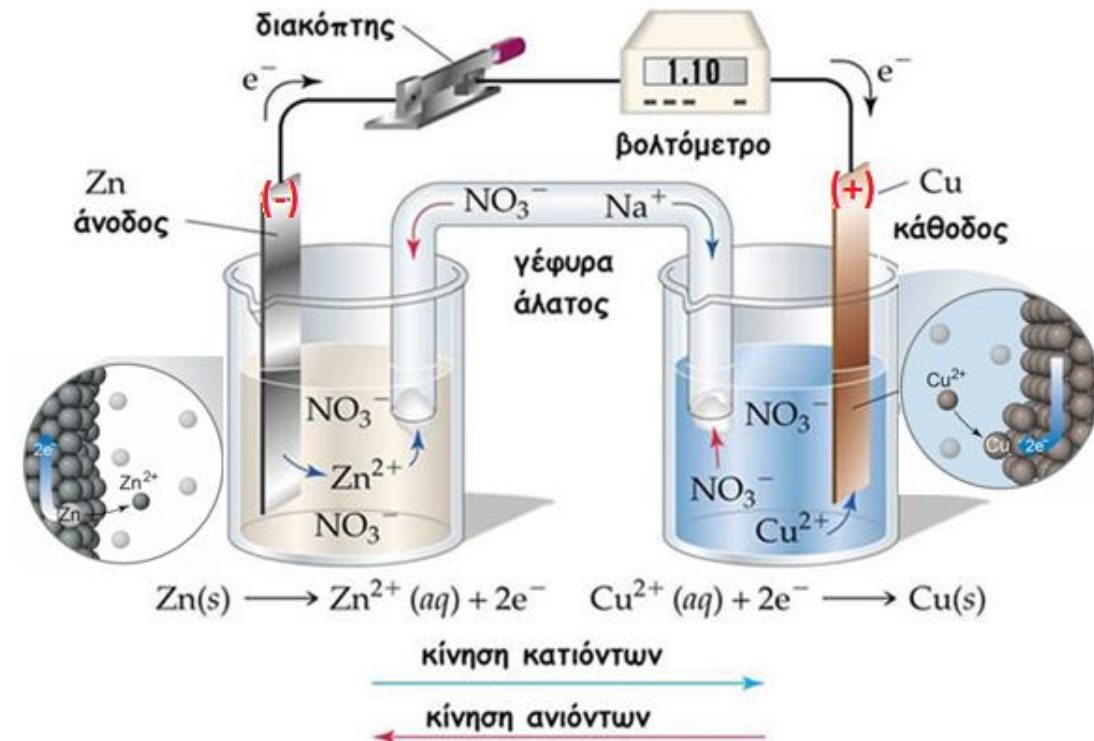
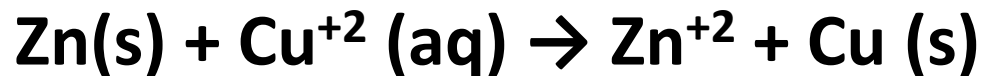
Ο  $Cu^{2+}$  ανάγεται προς Cu στην κάθοδο.



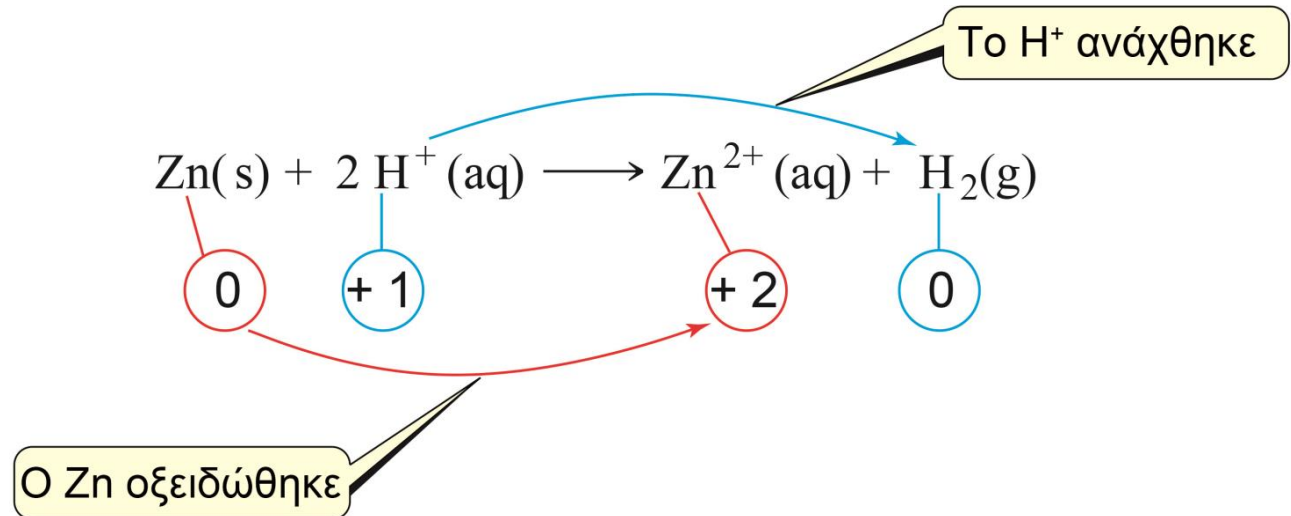
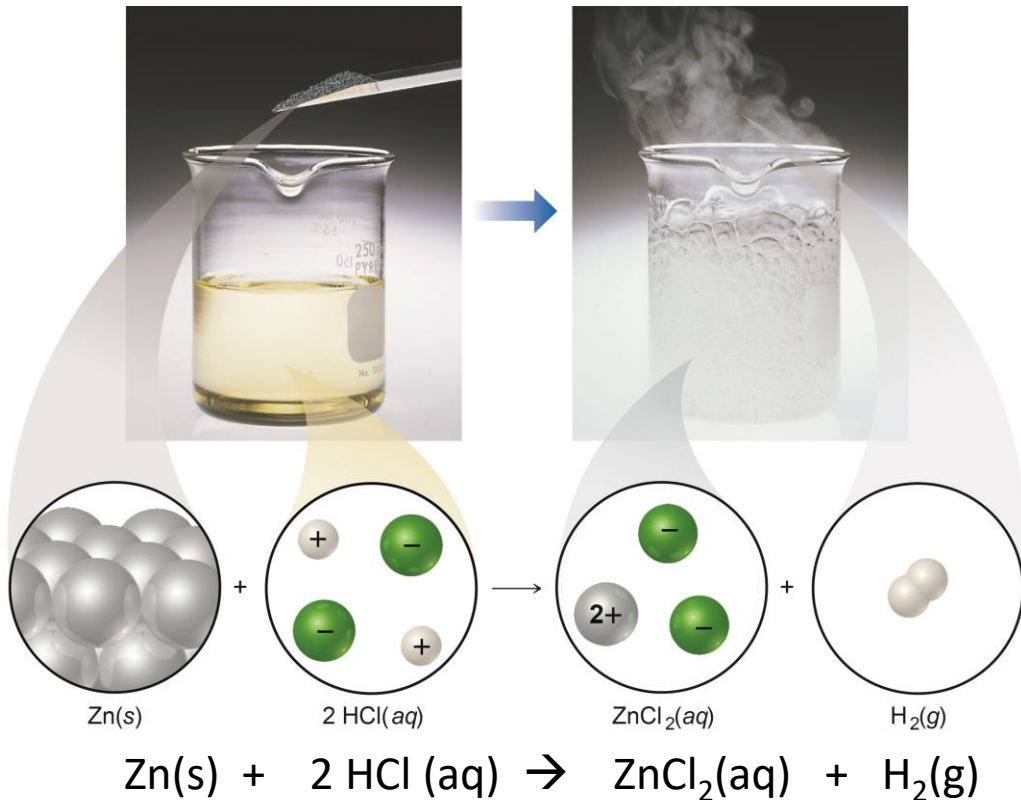
# ΟΞΕΙΔΟ - ΑΝΑΓΩΓΗ

Η οξείδωση και η αναγωγή συμβαίνουν παράλληλα.

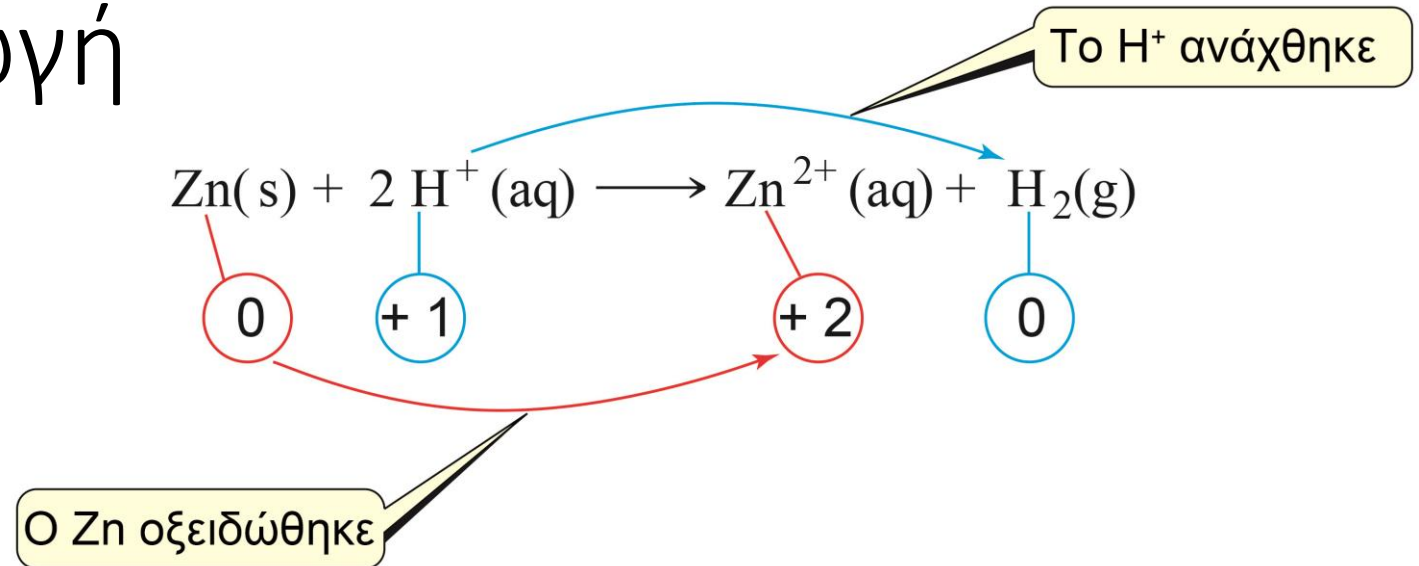
Σε μία αντίδραση **μια ένωση οξειδώνεται (δότης e)**, και **μια άλλη ανάγεται (δέκτης e)**.



- Εάν ο αριθμός οξείδωσης αυξάνεται για ένα στοιχείο, λέμε ότι αυτό οξειδώνεται.
- Εάν ο αριθμός οξείδωσης μειώνεται για ένα στοιχείο, λέμε ότι αυτό ανάγεται.



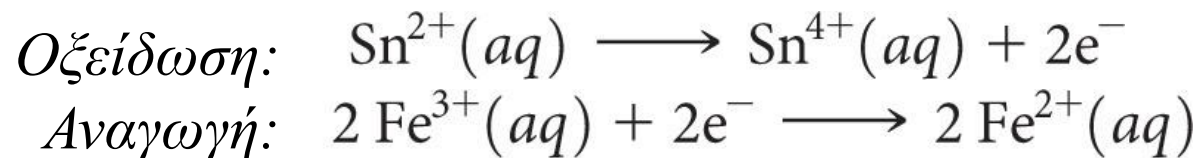
# Οξείδωση και αναγωγή



- Μία ουσία **οξειδώνεται** όταν χάνει ηλεκτρόνια.
    - Ο ψευδάργυρος χάνει δύο ηλεκτρόνια, σχηματίζοντας το ιόν  $\text{Zn}^{2+}$ .
  - Μία ουσία **ανάγεται** όταν αποκτά ηλεκτρόνια.
    - Το  $\text{H}^+$  προσλαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο, σχηματίζοντας  $\text{H}_2$ .
- 
- Μία **οξειδωτική ουσία**, ή **οξειδωτικό μέσο**, προκαλεί οξείδωση κάποιας άλλης ουσίας και η ίδια παθαίνει αναγωγή.
  - Μία **αναγωγική ουσία**, ή **αναγωγικό μέσο**, προκαλεί αναγωγή κάποιας άλλης ουσίας και η ίδια παθαίνει οξείδωση.

# ΟΡΟΛΟΓΙΑ

- **Ημιαντίδραση:** Η οξείδωση και η αναγωγή γράφονται (και ισοσταθμίζονται) ως ξεχωριστές εξισώσεις.
- Η **οξείδωση** (αύξηση αριθμού οξείδωσης) δείχνει την **απώλεια ηλεκτρονίων** από μια οντότητα άρα τα ηλεκτρόνια είναι προϊόν
- Η **αναγωγή** (ελάττωση αριθμού οξείδωσης) δείχνει την **απόκτηση ηλεκτρονίων** άρα τα ηλεκτρόνια είναι αντιδρών
- Παράδειγμα: αντίδραση μεταξύ των  $\text{Sn}^{2+}$  και  $\text{Fe}^{3+}$





# Κανόνες Υπολογισμού Α.Ο. των στοιχείων σε μια ένωση

Κάθε κανόνας υπερισχύει αυτών που έπονται

1. Ο Α.Ο. ατόμου σε στοιχειακή κατάσταση είναι **0**



2. Ο Α.Ο. ατόμου σε μονατομικό ιόν = φορτίο ιόντος



3. Το φθόριο (F) έχει πάντα Α.Ο. = -1.

4. Ο Α.Ο. των μετάλλων είναι πάντοτε θετικός.



5. Τα μέταλλα που ανήκουν στις ομάδες 1, 2 και 13 έχουν πάντα Α.Ο. +1, +2 και +3, αντίστοιχα. Τα υπόλοιπα μέταλλα έχουν πολλούς Α.Ο.



## Κανόνες Υπολογισμού Α.Ο. των στοιχείων σε μια ένωση

Κάθε κανόνας υπερισχύει αυτών που έπονται

5. Το υδρογόνο έχει Α.Ο. = +1. Εξαίρεση στα Υδρίδια Μετάλλων που έχει Α.Ο. = -1 (υπερισχύει ο κανόνας 4).  
 $\text{H}_2\text{S}$  Α.Ο. H = +1,       $\text{NaH}$  Α.Ο. H = -1.

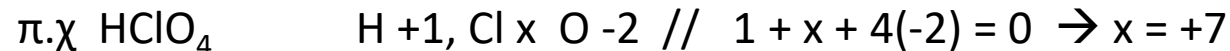
6. Το οξυγόνο (O) έχει ΑΟ = -2, Εξαίρεση στα Υπεροξειδία που έχει Α.Ο. = -1. (υπερισχύει ο κανόνας 5)  
 $\text{H}_2\text{O}$  Α.Ο. O = -2,       $\text{H}_2\text{O}_2$  ΑΟ O = -1.

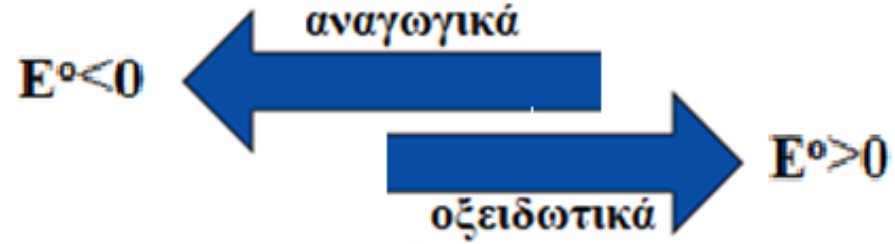
7. Τα αμέταλλα (εκτός του F πάντα -1) έχουν στις ενώσεις θετικό ή αρνητικό Α.Ο.

- Όταν ενώνονται με μέταλλα, με υδρογόνο ή με άλλο αμέταλλο ηλεκτροθετικότερο, έχουν αρνητικό Α.Ο (ίσο με τα e που χρειάζεται για δομή ευγενούς αερίου)
- Όταν ενώνονται με οξυγόνο ή άλλο ηλεκτραρνητικότερο αμέταλλο έχουν θετικό Α.Ο. που πρέπει να υπολογιστεί (υπερισχύουν οι κανόνες 3-6)

## Κανόνες Υπολογισμού Α.Ο. των στοιχείων σε μια ένωση

1. Το αλγεβρικό άθροισμα των Α.Ο. σε μιά χημική ένωση ισούται με 0.
2. Το αλγεβρικό άθροισμα των Α.Ο. σε ένα πολυατομικό ιόν ισούται με το φορτίο του ιόντος.
3.  $-4 \leq \text{Α.Ο.} \leq +8$ . Οι τιμές μπορεί να είναι και κλασματικές
4. Το F πάντα -1, το O -2 ή -1 σε υπεροξειδία Για τα υπόλοιπα αμέταλα
  - Ο μέγιστος ΑΟ είναι ίσος με τον αριθμό της ομάδας που ανήκει το στοιχείο π.χ.  $-1 < \text{Cl} < 7$
  - Ο μικρότερος ίσος με τα e που χρειάζεται για δομή ευγενούς αερίου





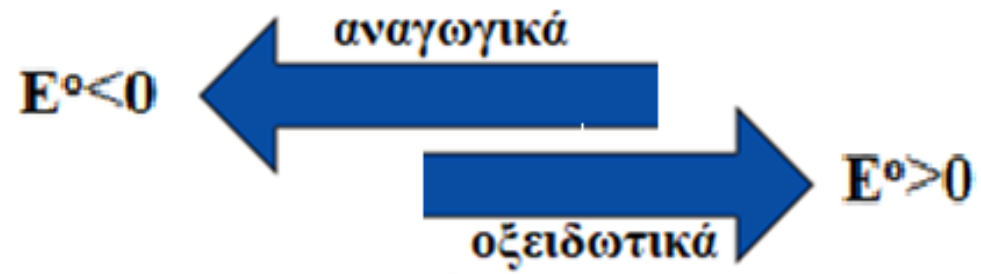
## Τα Μέταλλα

Τείνουν να αποβάλλουν  $e$



Τα περισσότερα μέταλλα οξειδώνονται άρα προκαλούν αναγωγή

	1	2	13	14	15	16	17	18
$H^+$	H	$H^-$						He
He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Ar	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Kr	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe



## Τα Αμέταλλα

Τείνουν να προσλαμβάνουν  $e^-$



Τα αμέταλλα ανάγονται άρα προκαλούν οξείδωση

1	2	13	14	15	16	17	18
H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe

Red arrows indicate the trend of increasing oxidizing power (decreasing  $E^\circ$ ) from left to right across the non-metal region (groups 13-17).

# Αριθμός Οξειδωσης, ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

1. Ποιος είναι ο αριθμός οξειδωσης (α) του Mn στην ένωση  $\text{HMnO}_4$  και (β) του S στο  $\text{SO}_4^{2-}$ ;

## Απάντηση/μεθοδολογία

(α) Ο α.ο. του H είναι +1,  
ο α.ο. του O είναι -2.

Το αλγεβρικό άθροισμα των α.ο. είναι ίσο με 0 αφού το  $\text{KMnO}_4$  είναι ουδέτερη ένωση.

Άρα  $(+1) + x + 4(-2) = 0$  οπότε ο α.ο. του Mn είναι  $x = +7$ .

(β) α.ο. O = -2. Το αλγεβρικό άθροισμα των α.ο. πρέπει να είναι ίσο με το φορτίο του ιόντος (-2)

Άρα

$x + 4(-2) = -2$  οπότε ο α.ο. του S είναι  $x = +6$ .

---

2. Βρείτε τους αριθμούς οξειδωσης των ατόμων σε καθένα από τα ακόλουθα: (α) διχρωμικό κάλιο,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  
(β) υπερμαγγανικό ιόν,  $\text{MnO}_4^-$

# Αριθμός Οξειδωσης, ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

Υπολογίστε τους αριθμούς οξειδωσης στις ενώσεις:  $\text{KMnO}_4$  /  $\text{H}_2\text{O}_2$  /  $\text{S}_8$  /  $\text{S}_4\text{N}_4$  (το N είναι πιο ηλεκτρ/κό από το S) και  $\text{NaH}$

## Απάντηση/μεθοδολογία

Χρησιμοποιώ τους Κανόνες Υπολογισμού Α.Ο. με τη σειρά  
Άθροισμα = 0 γιατί όλες οι ενώσεις που μας δίδονται είναι ουδέτερες

$$\text{KMnO}_4: \text{K}=+1 \quad \text{O}=-2 \quad 1 + x + 4(-2)=0 \rightarrow \text{Mn}=+7$$

$$\text{H}_2\text{O}_2: \text{H}=+1 \quad \text{O}=-1 \quad 2(+1) + 2x = 0 \rightarrow \text{O}=-1$$

$\text{S}_8$ :  $\text{S}=0$  (Κανόνας 1 Ο Α.Ο. ατόμου σε στοιχειακή κατάσταση είναι 0)

$\text{S}_4\text{N}_4$ :  $\text{N}=-3$  (είναι πιο ηλεκτρ/κό άρα έχει αρνητικό ΑΟ όσα e χρειάζεται για δομή ευγενούς αερίου, κανόνας 7)  
 $4x + 4(-2) = 0 \rightarrow \text{S}=+3$

$\text{NaH}$ :  $\text{Na}=+1$  Μέταλλο στην 1<sup>η</sup> ομάδα άρα  $\text{H}=-1$

Ποιο από τα παρακάτω σώματα είναι οξειδωτικό και ποιο αναγωγικό;  
***HNO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>***

Απάντηση/μεθοδολογία

Βρίσκουμε τους αριθμούς οξείδωσης (α.ο.) του N σε κάθε ένωση

**HNO<sub>3</sub> α.ο. +5      NO<sub>2</sub> α.ο. +4      NO α.ο. +2      N<sub>2</sub> α.ο. 0      NH<sub>3</sub> α.ο. -3**

Στο ***HNO<sub>3</sub>*** το N έχει τον μεγαλύτερο αριθμό οξείδωσης και άρα μπορεί να δράσει μόνο σαν οξειδωτικό σώμα δηλαδή να προκαλέσει οξείδωση και το ίδιο να αναχθεί κατεβαίνοντας τη σκάλα οξειδοαναγωγής.

Στην ***NH<sub>3</sub>*** το N έχει τον μικρότερο αριθμό οξείδωσης και άρα μπορεί να δράσει μόνο σαν αναγωγικό σώμα δηλαδή να προκαλέσει αναγωγή και το ίδιο να οξειδωθεί ανεβαίνοντας τη σκάλα οξειδοαναγωγής.

Τα ***NO, NO<sub>2</sub>*** και ***N<sub>2</sub>*** μπορούν να δράσουν και σαν οξειδωτικά και σαν αναγωγικά.

Ο μέγιστος ΑΟ είναι ίσος με τον αριθμό της ομάδας που ανήκει το στοιχείο **-3 < N < 5**

Ο μικρότερος ίσος με τα e που χρειάζεται για δομή ευγενούς αερίου



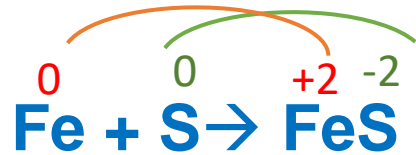
Θυμάμαι



# Αντιδράσεις Οξειδοαναγωγής

Στην αντίδραση  $\text{Fe} + \text{S} \rightarrow \text{FeS}$  ποιο είναι το οξειδωτικό και ποιο το αναγωγικό σώμα;

## Απάντηση/μεθοδολογία



Ο σίδηρος **οξειδώνεται** από ελεύθερος Fe με α.ο. = 0 σε  $\text{Fe}^{2+}$  με α.ο. = +2.  
Άρα η μεταβολή του α.ο. του σιδήρου είναι **+2**.

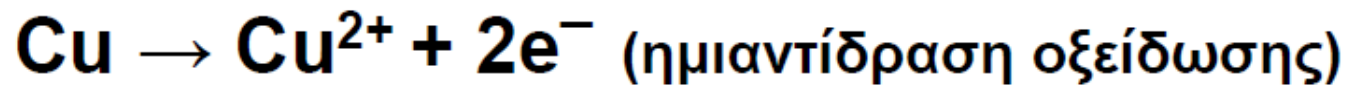
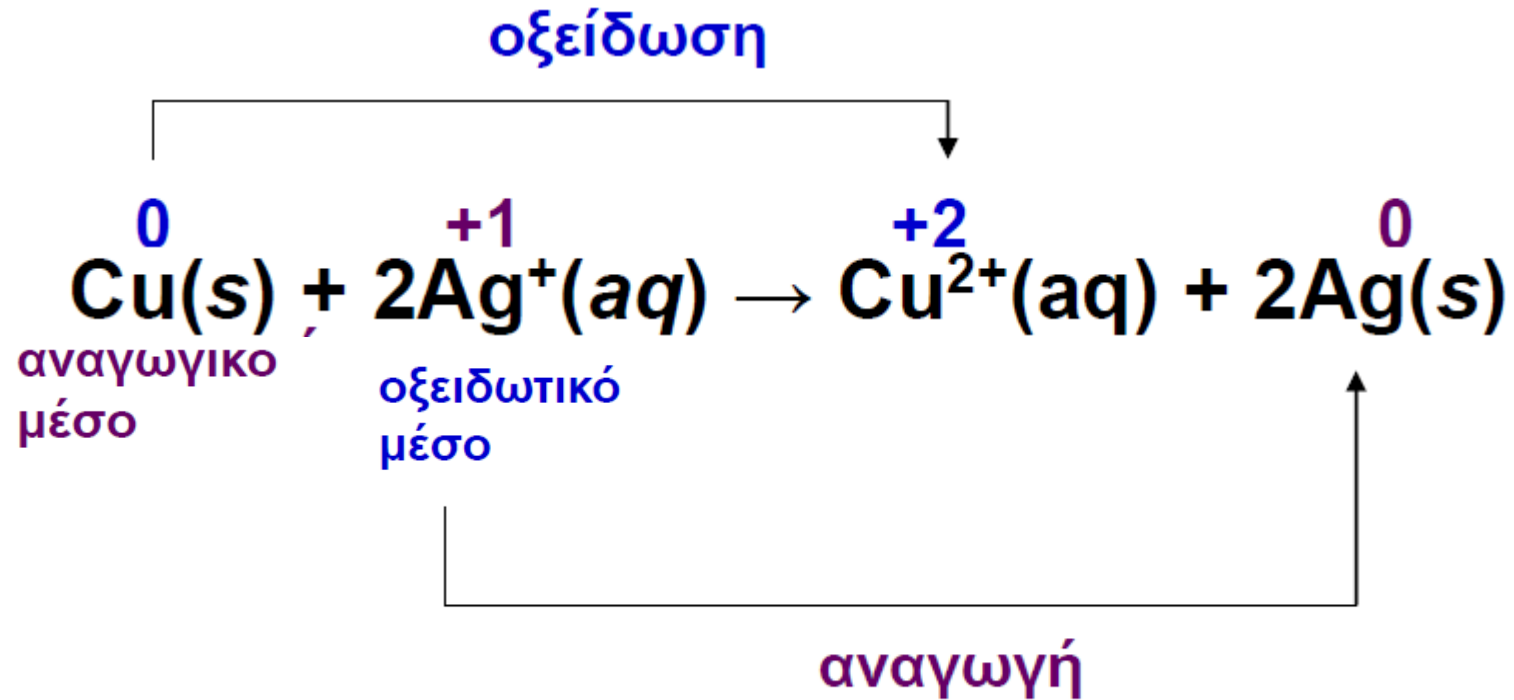
Το θείο **ανάγεται** από ελεύθερο S με α.ο. = 0 σε  $\text{S}^{2-}$  με α.ο. = -2.  
Άρα η μεταβολή του α.ο. του S είναι **-2**.

Ο Fe οξειδώνεται και **προκαλεί αναγωγή** του S άρα είναι **αναγωγικό σώμα**.

Το S ανάγεται και **προκαλεί οξείδωση** του Fe άρα είναι **οξειδωτικό σώμα**.

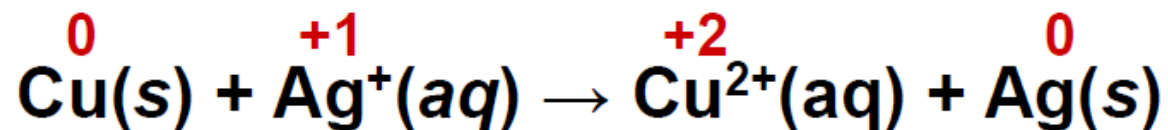
Στην αντίδραση  $\text{Cu(s)} + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag(s)}$  ποιο είναι το οξειδωτικό και ποιο το αναγωγικό σώμα; Να γραφούν οι ημιαντιδράσεις.

Απάντηση/μεθοδολογία

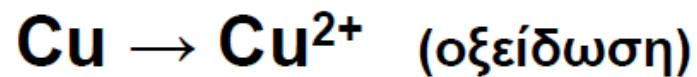


συνέχεια

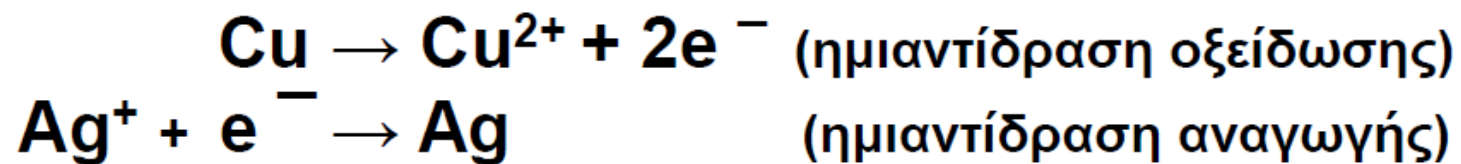
συνέχεια



1. Γράφουμε τις ημιαντιδράσεις σε μη ισοσταθμισμένη μορφή:

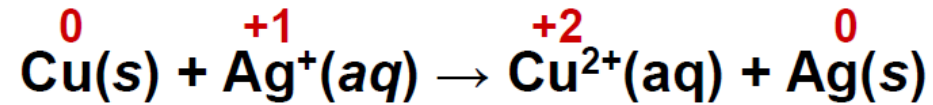


2. Εξισώνουμε τα φορτία προσθέτοντας ηλεκτρόνια δημιουργώντας ισοσταθμισμένες ημιαντιδράσεις

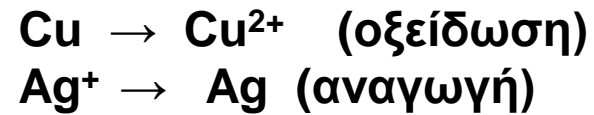


τα ηλεκτρόνια είναι προϊόν  
ηλεκτρόνια είναι αντιδρών

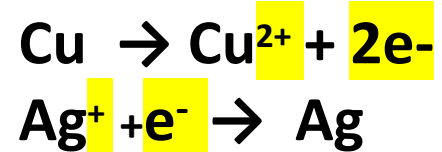
# ΙΣΟΣΤΑΘΜΙΣΗ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΜΕΘΟΔΟ ΗΜΙΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ



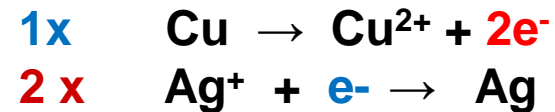
1. Γράφουμε τις ημιαντιδράσεις σε μη ισοσταθμισμένη μορφή:



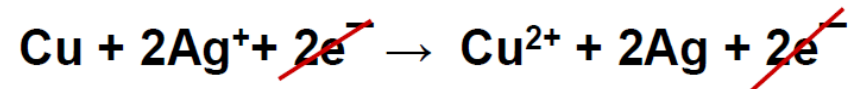
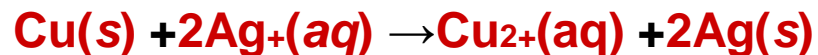
2. Εξισώνουμε τα φορτία προσθέτοντας ηλεκτρόνια δημιουργώντας ισοσταθμισμένες ημιαντιδράσεις



3. Πολλαπλασιάζουμε με τους κατάλληλους αριθμούς (ώστε να απαλείφονται τα ηλεκτρόνια) και προσθέτουμε τις δυο ημιαντιδράσεις:



4. Η τελική ισοσταθμισμένη εξίσωση οξειδοαναγωγής είναι:



Να χρησιμοποιήσετε τη μέθοδο των ημιαντιδράσεων για να ισοσταθμίσετε την εξίσωση:



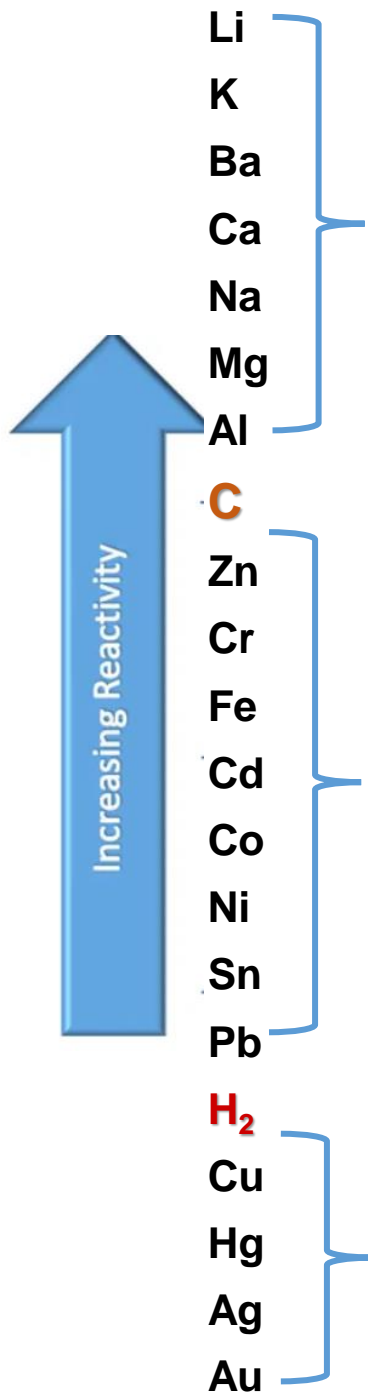
## Σειρά δραστικότητας των συνηθέστερων μετάλλων

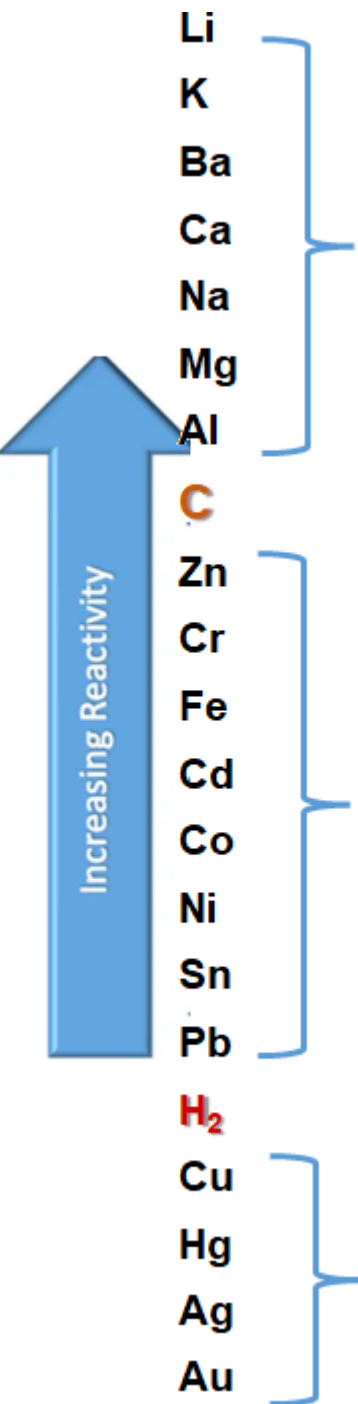
δραστικά στοιχεία σημαίνει ότι αντιδρούν γρήγορα, άρα δεν είναι σταθερή η στοιχειακή τους μορφή: **ΆΡΑ ΟΞΕΙΔΩΝΟΝΤΑΙ:**



**τα πιο δραστικά στοιχεία αντιδρούν με όλα τα από κάτω τους!  
Άρα προκαλούν αναγωγή στα από κάτω τους:**

**Μικρή δραστικότητα: στη φύση απαντώνται ως αυτοφυή.**

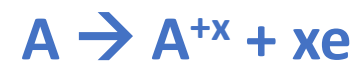




**τα πιο δραστικά στοιχεία αντιδρούν με τα από κάτω τους. Τι σημαίνει αυτό;**

Πρακτικά:

Διαλέγουμε ένα στοιχείο και το θεωρούμε αναγωγικό (δηλ. οξειδώνεται).  
 Ημιαντίδραση οξείδωσης

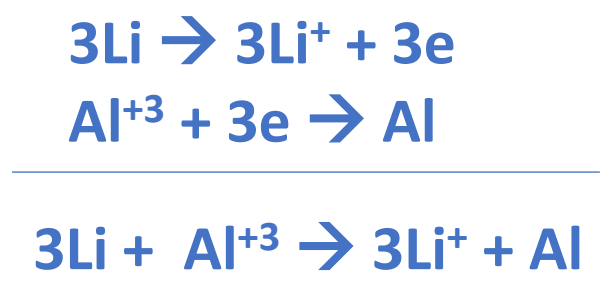
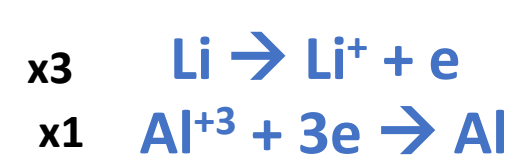


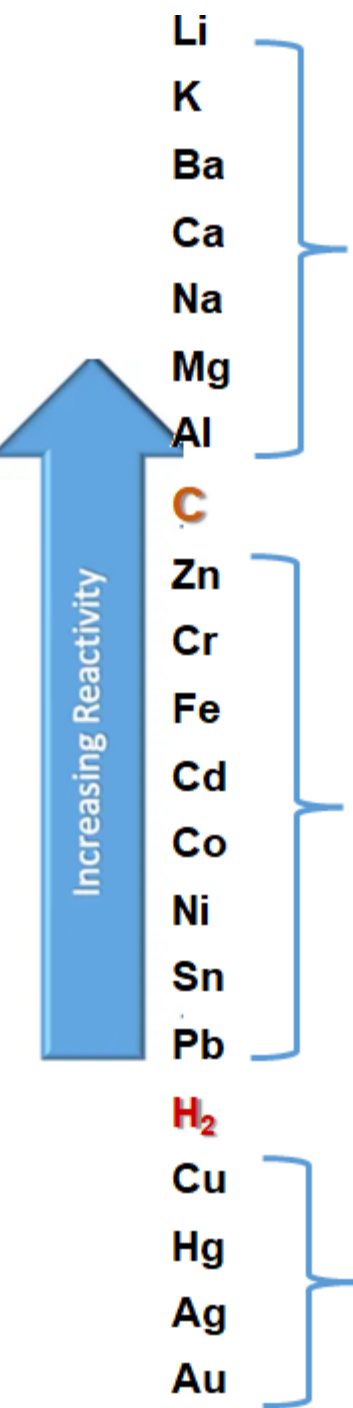
**Αυτό αντιδρά με όλα τα από κάτω του. Πώς;**

Γράφουμε την Ημιαντίδραση αναγωγής ενός κατώτερου στοιχείου:



Παράδειγμα για το ζεύγος Li/Al





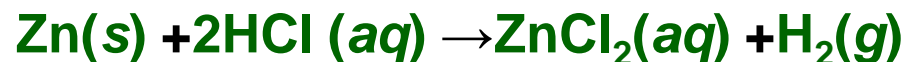
Εξηγήστε γιατί πραγματοποιείται αυτή η αντίδραση:  $\text{Zn}(s) + 2\text{HCl}(aq) \rightarrow \text{ZnCl}_2(aq) + \text{H}_2(g)$  σύμφωνα με τη σειρά δραστηριότητας.

Ο Zn αντιδρά με όλα τα από κάτω του, και το θεωρούμε αναγωγικό .

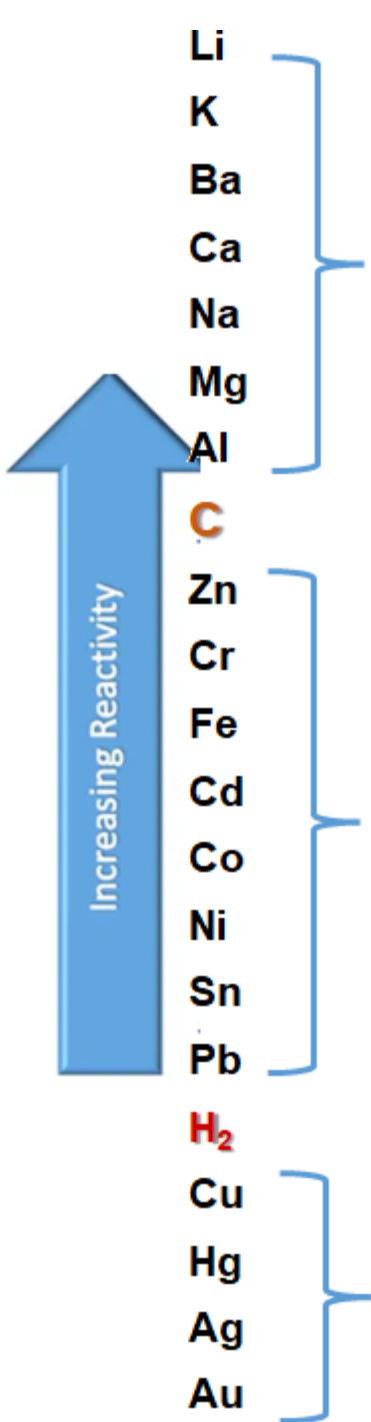
Το H<sub>2</sub> είναι κάτω από τον Zn άρα θα ανάγεται .



Ή ως μοριακή εξίσωση χρησιμοποιώντας τα ιόντα Cl<sup>-</sup> ως αντισταθμιστικά:







- Να γραφεί η αντίδραση CuO με Mg.

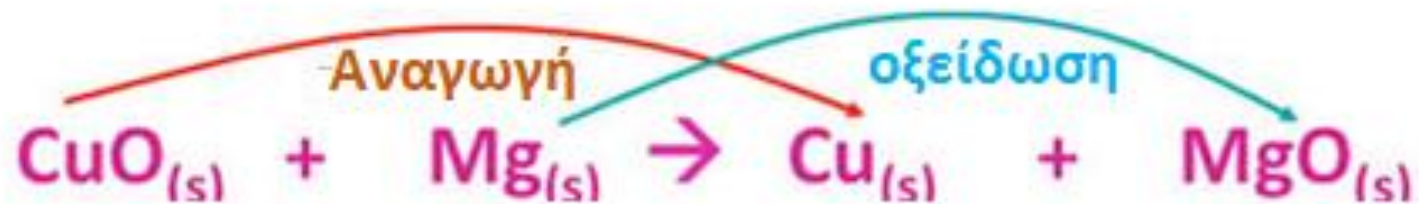
Το Mg είναι πιο ψηλά από το Cu άρα:

Το πιο δραστικό:  $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e$

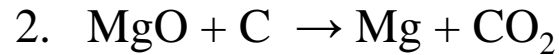
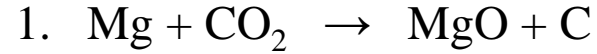
$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$

οξείδωση

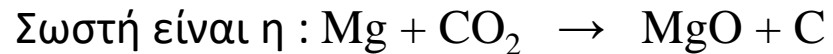
αναγωγική



**. Επιλέξτε τη σωστή αντίδραση και δικαιολογήστε σύμφωνα με τη σειρά δραστηριότητας των στοιχείων.**



**Απ.**



Το στοιχείο που είναι αναγωγικό (δηλ. οξειδώνεται) αντιδρά με όλα τα από κάτω του. Παρατηρώ ότι το Mg είναι πιο ψηλά από τον C. Άρα το Mg είναι αντιδρών και ο C προϊόν.

---

*Ή με άλλον τρόπο διατύπωσης*

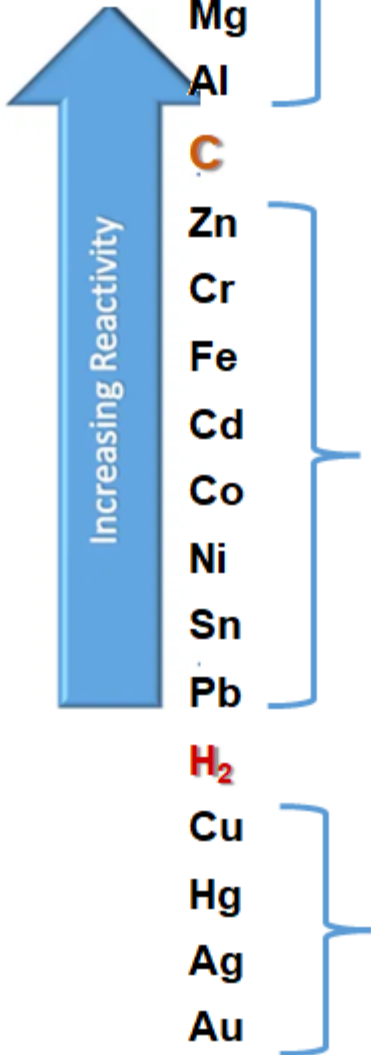
- Μπορεί το MgO να αναχθεί από τον C;**

**Όχι.** Ο C δρα αναγωγικά μόνο στα στοιχεία που βρίσκονται από κάτω του

Άρα  $\text{MgO} + \text{C} \rightarrow \text{Mg} + \text{CO}_2$  αδύνατη

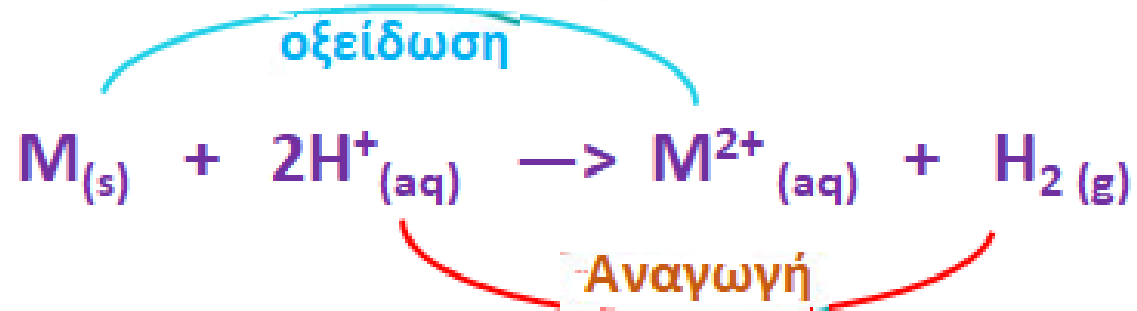
Ενώ π.χ.  $\text{ZnO} + \text{C} \rightarrow \text{Zn} + \text{CO}_2$  δυνατή

---



- Μπορούν όλα τα M να οξειδωθούν από οξέα;

Η αντίδραση μετάλλου με οξύ θα είναι:



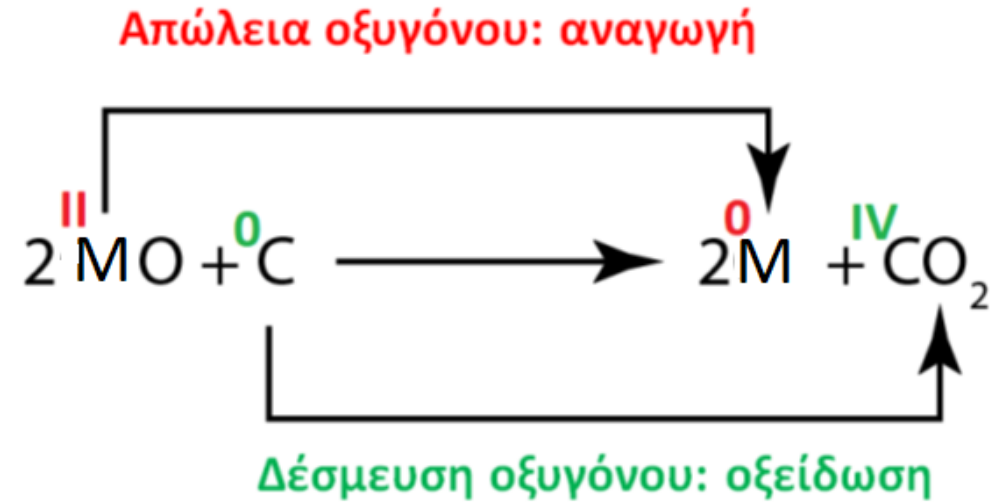
Την αντίδραση αυτή μπορούν να την δώσουν μόνο τα M που είναι πιο δραστικά (πιο ψηλά) από το υδρογόνο

Μικρή δραστικότητα: στη φύση απαντώνται ως αυτοφυή.

# Αναγωγή οξειδίων vs Οξείδωση μετάλλων

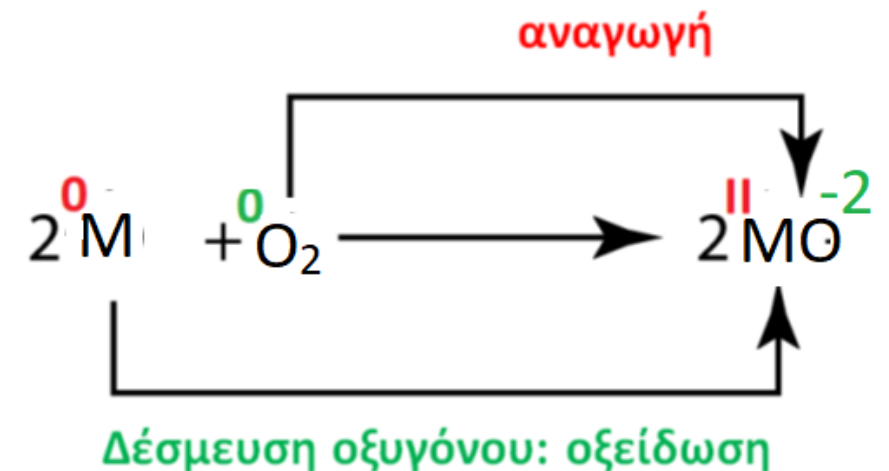
Εάν ένα μέταλλο είναι λιγότερο δραστικό από τον άνθρακα, μπορεί να εξαχθεί από το οξείδιο του με **ανθρακοθερμική αναγωγή**.

Τα οξείδια μετάλλων MO μετά την απώλεια οξυγόνου ανάγονται άρα προκαλούν οξείδωση ή είναι οξειδωτικά αντιδραστήρια. Ο C οξειδώνεται παρουσία οξυγόνου



Η αντίδραση αυτή πρέπει να γίνεται σε κλειστό δοχείο ώστε να μην έρχεται σε επαφή με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας .

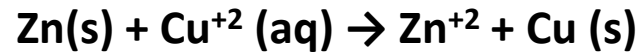
Τα M μπορεί να οξειδωθούν παρουσία οξυγόνου προς οξείδια.



# ΟΞΕΙΔΟ - ΑΝΑΓΩΓΗ

Η οξείδωση και η αναγωγή συμβαίνουν παράλληλα.

Σε μία αντίδραση μια ένωση οξειδώνεται (δότης e), και μία άλλη ανάγεται (δέκτης e).



Για να διατηρηθεί η ισοστάθμιση των φορτίων, χρησιμοποιείται μία γέφυρα άλατος – συνήθως, ένας σωλήνας σχήματος U που περιέχει διάλυμα κατάλληλου ηλεκτρολύτη, όπως το  $\text{NaNO}_3(\text{aq})$ .

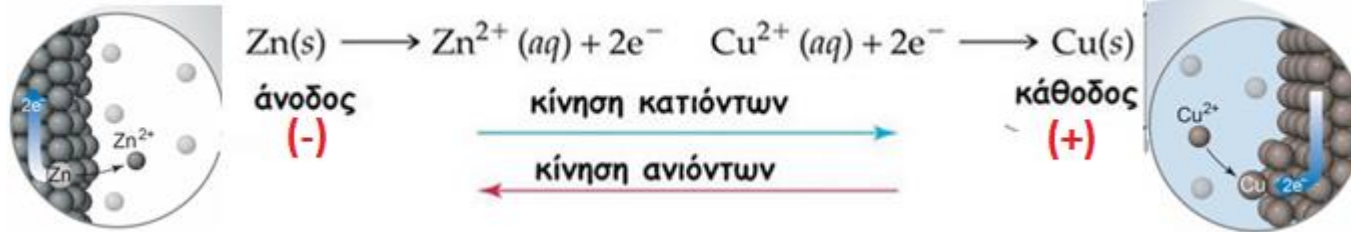
## Βολταϊκά στοιχεία



# Βολταϊκά στοιχεία

ενημερω  
τικά

- Κατά τη διάρκεια αυθόρμητων οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, συμβαίνει μεταφορά ηλεκτρονίων και έκλυση ενέργειας.
- Η ενέργεια αυτή μπορεί να παράγει έργο, εάν η ροή ηλεκτρικού φορτίου γίνεται διαμέσου μιας εξωτερικής διάταξης.
- Η διάταξη αυτή αναφέρεται ως **βολταϊκό στοιχείο** ή **βολταϊκό κύτταρο**.

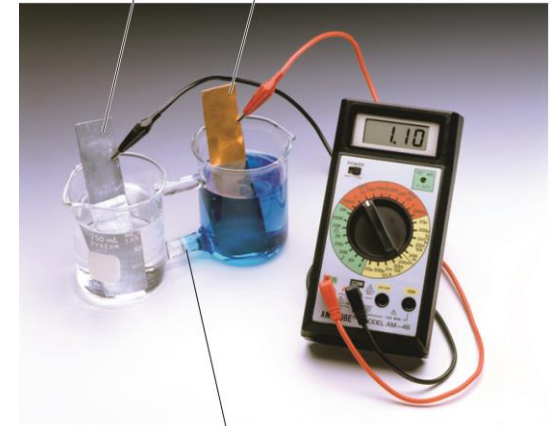


τα  $e^{-}$  κινούνται από την άνοδο, μέσω του εξωτερικού κυκλώματος, προς την κάθοδο.

Στο τμήμα της ανόδου σχηματίζονται κατιόντα.

Καθώς τα ηλεκτρόνια φτάνουν στην κάθοδο, αυτή γίνεται αρνητική και έλκει τα κατιόντα του διαλύματος.

Τα κατιόντα προσλαμβάνουν  $e^{-}$  και εναποτίθενται ως μέταλλο στην κάθοδο.



Τα διαλύματα είναι σε επαφή μεταξύ τους μέσω πορώδους γυάλινου δίσκου

# Ηλεκτρεγερτική δύναμη (emf)



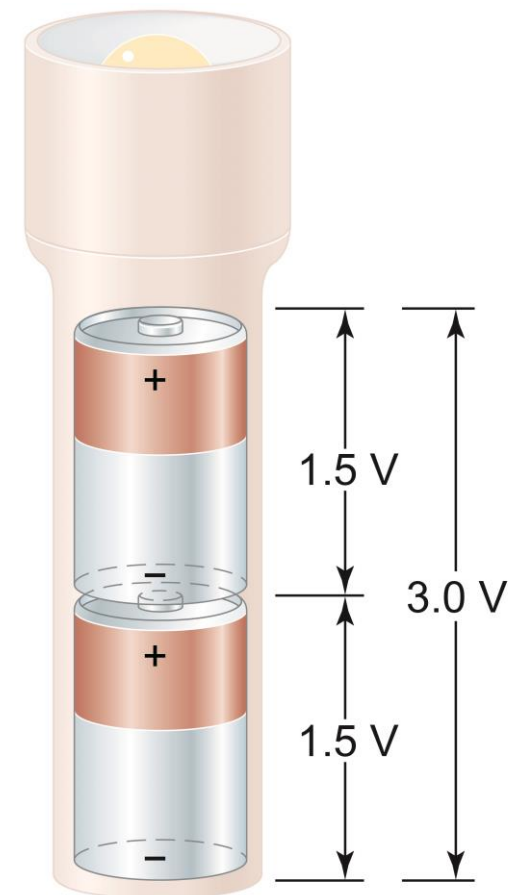
ενημερω  
τικά

- Η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια ενός βολταϊκού στοιχείου αποκαλείται **ηλεκτρεγερτική δύναμη (emf)**.
- Αποκαλείται επίσης **δυναμικό στοιχείου** και συμβολίζεται ως  $E_{\text{στοιχείου}}$ .
- Μετριέται σε volt (V).
- Ένα volt ισούται με ένα joule ανά coulomb ( $1 \text{ V} = 1 \text{ J/C}$ ).

# Εφαρμογές βολταϊκών στοιχείων

ενημερω  
τικά

- ❖ Μπαταρίες: φορητή, αυτοδύναμη πηγή ηλεκτροχημικής ενέργειας που αποτελείται από ένα ή περισσότερα βολταϊκά στοιχεία.
  - Οι μπαταρίες που δεν μπορούν να επαναφορτιστούν χαρακτηρίζονται ως πρωτεύοντα στοιχεία. Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες χαρακτηρίζονται ως δευτερεύοντα στοιχεία).
- ❖ Αποτροπή διάβρωσης
- ❖ Ηλεκτρόλυση

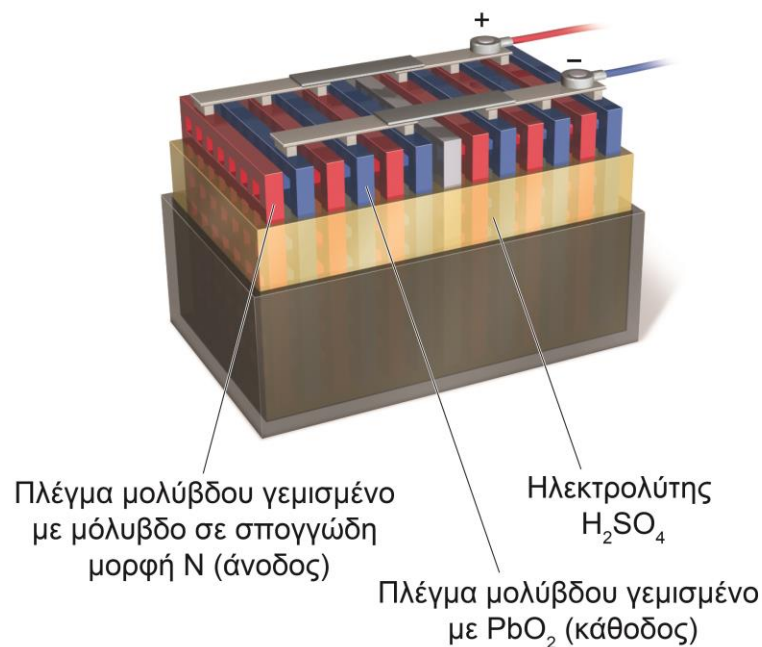




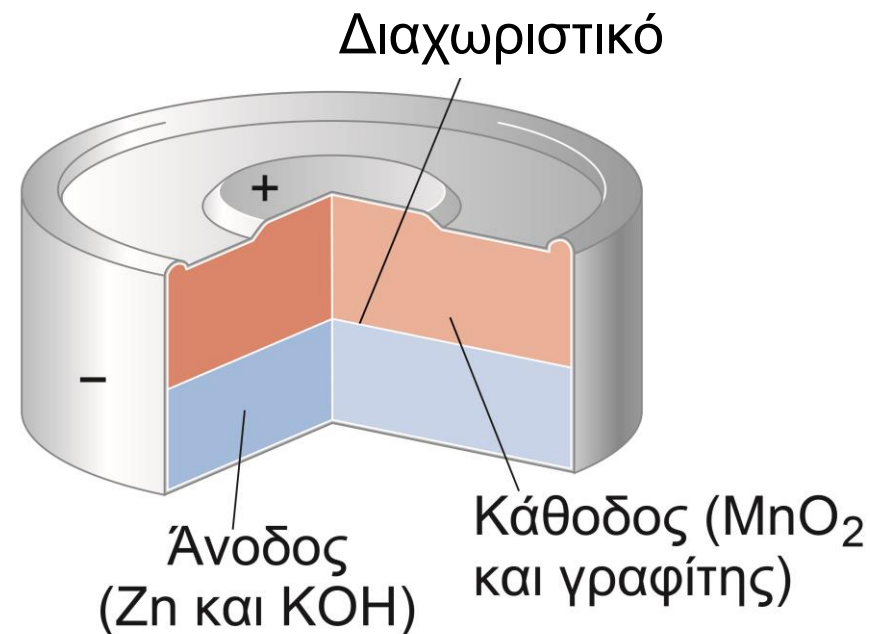
# Παραδείγματα μπαταριών . . .



## Μπαταρία μολύβδου-οξέος



## Αλκαλική μπαταρία



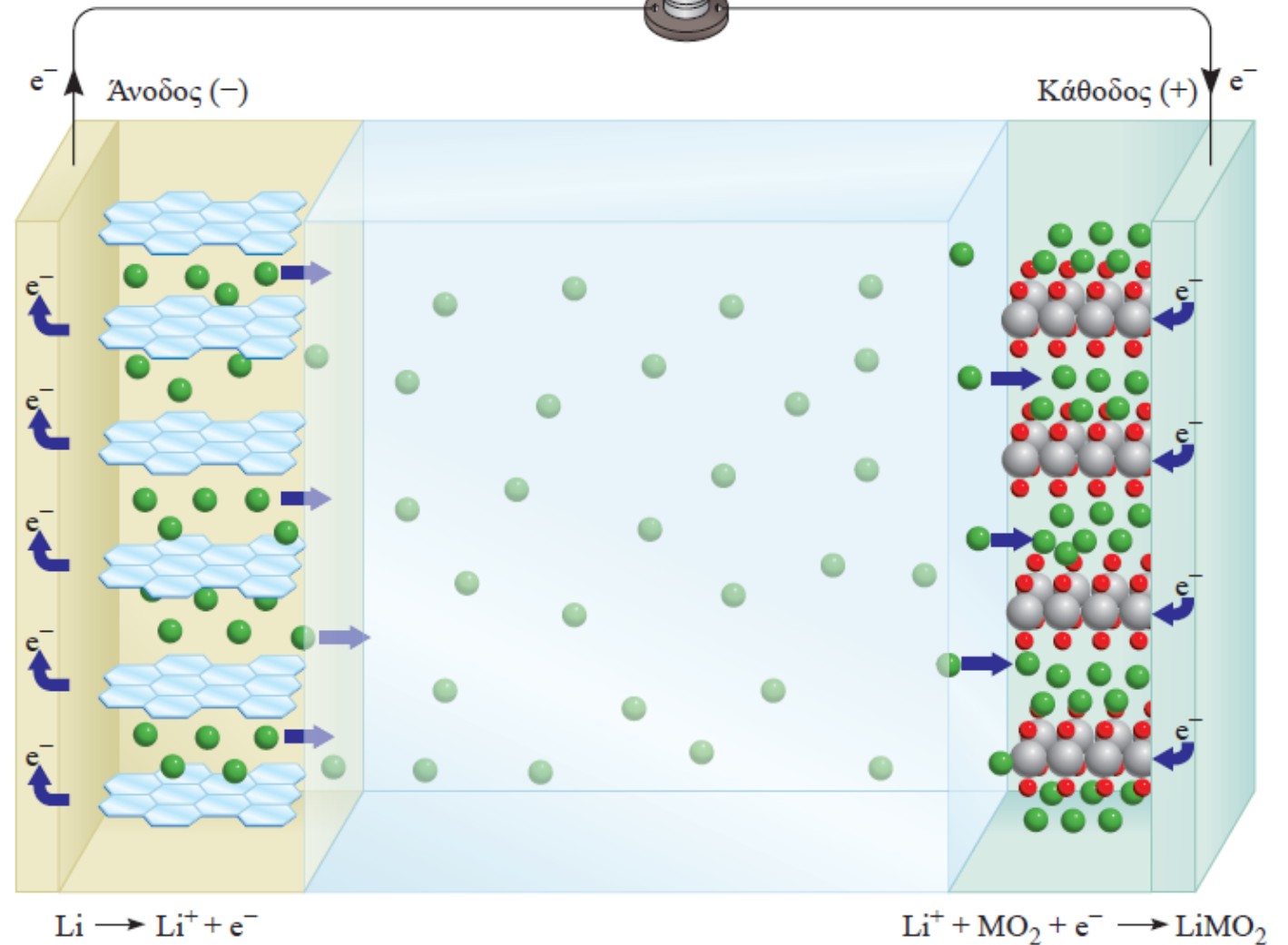
# Μπαταρία ιόντων λιθίου

ενημερω  
τικά



Μια μπαταρία ιόντων λιθίου. Τα άτομα λιθίου (που αντιπροσωπεύονται από πράσινες σφαίρες) είναι ενσωματωμένα μεταξύ των φύλλων του γραφενίου (ένα μόνο στρώμα γραφίτη), τα οποία χρησιμεύουν ως άνοδος.

Ένα μεταλλικό οξείδιο (γκρι και κόκκινα σφαιρίδια) είναι η κάθοδος. Κατά τη λειτουργία, τα ιόντα  $\text{Li}^+$  μεταναστεύουν μέσω ενός διαλύματος ηλεκτρολύτη από την άνοδο στην κάθοδο ενώ τα ηλεκτρόνια ρέουν εξωτερικά μέσω του σύρματος από την άνοδο στην κάθοδο για να ολοκληρωθεί το κύκλωμα.



# Τυπικά δυναμικά αναγωγής

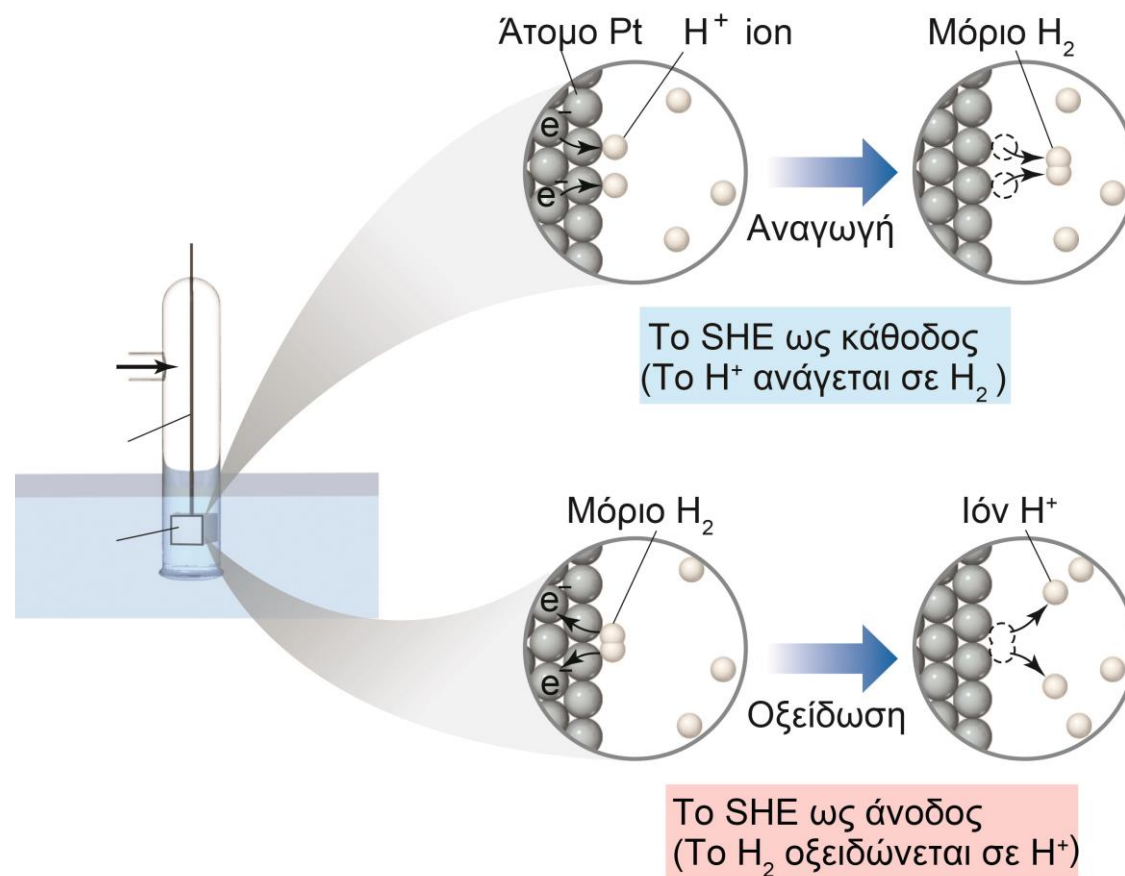
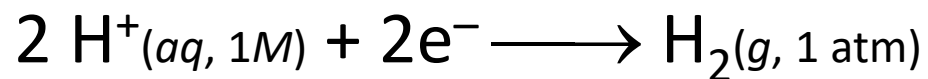
- Έχουν μετρηθεί (και παρατίθενται σε πίνακες) δυναμικά αναγωγής για πολλούς τύπους ηλεκτροδίων.
- Οι τιμές συγκρίνονται με το δυναμικό αναγωγής υδρογόνου (0 volt) που χρησιμοποιείται ως αναφορά.

## διαλύματα υδατικά 1M, 25°C

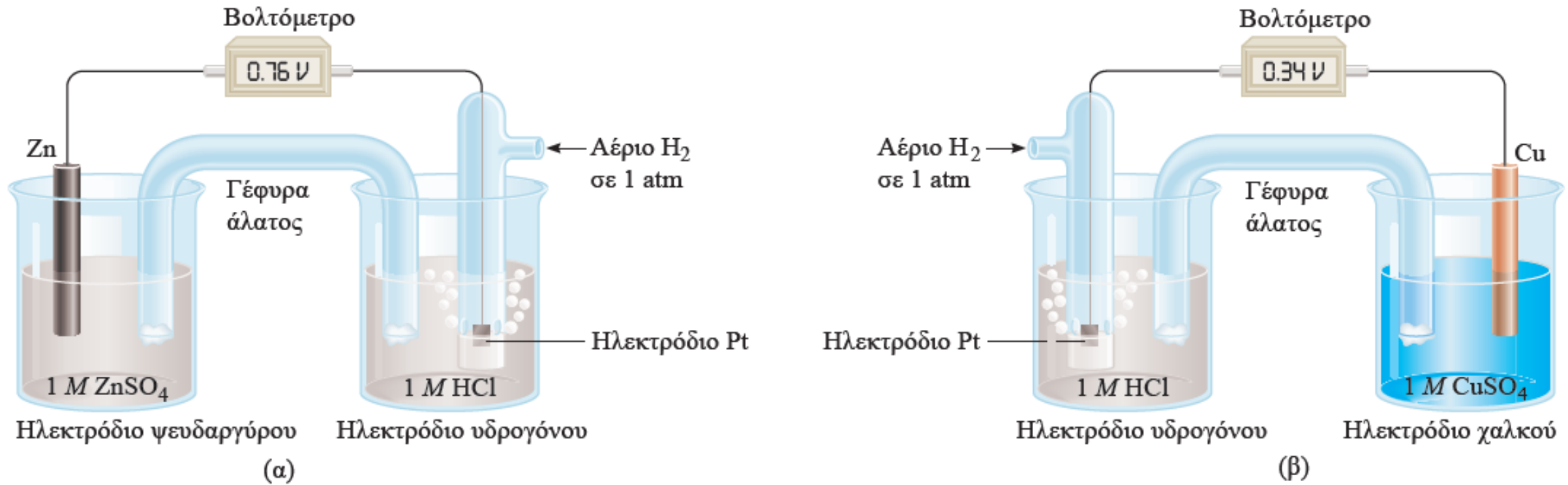
$E^{\circ}_{\text{red}}$ (V)	Ημιαντίδραση Αναγωγής
+2,87	$F_2(g) + 2 e^- \rightarrow 2 F^-(aq)$
+1,51	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$
+1,36	$Cl_2(g) + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-(aq)$
+1,33	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \rightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$
+1,23	$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O(l)$
+1,07	$Br_2(l) + 2 e^- \rightarrow 2 Br^-(aq)$
+0,96	$NO_3^-(aq) + 4 H^+(aq) + 3 e^- \rightarrow NO(g) + 2 H_2O(l)$
+0,80	$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$
+0,77	$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$
+0,68	$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow H_2O_2(aq)$
+0,59	$MnO_4^-(aq) + 2 H_2O(l) + 3 e^- \rightarrow MnO_2(s) + 4 OH^-(aq)$
+0,54	$I_2(s) + 2 e^- \rightarrow 2 I^-(aq)$
+0,40	$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-(aq)$
+0,34	$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Cu(s)$
0,00	$2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow H_2(g)$
-0,28	$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Ni(s)$
-0,44	$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Fe(s)$
-0,76	$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Zn(s)$
-0,83	$2 H_2O(l) + 2 e^- \rightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$
-1,66	$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \rightarrow Al(s)$
-2,37	$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Mg(s)$
-2,71	$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$
-3,05	$Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$

# Τυπικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου

- Το τυπικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (SHE) χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο αναφοράς.
- Εξ ορισμού, το δυναμικό αναγωγής για το υδρογόνο είναι 0 V:



**Εικόνα 18.4** Και τα δύο στοιχεία λειτουργούν υπό συνθήκες πρότυπης καταστάσεως



Στοιχείο αποτελούμενο από ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου και ηλεκτρόδιο υδρογόνου SHE

Στοιχείο αποτελούμενο από ένα ηλεκτρόδιο χαλκού και ηλεκτρόδιο υδρογόνου SHE

**Εξηγήστε ότι στο (α) το SHE δρα ως κάθοδος, αλλά στο (β) δρα ως άνοδος.**

# Τυπικό δυναμικό στοιχείου

Το δυναμικό ενός στοιχείου υπό τυπικές συνθήκες μπορεί να βρεθεί μέσω της ακόλουθης εξίσωσης:

$$E_{\text{στοιχείου}}^{\circ} = E_{\text{αναγ}}^{\circ} (\text{καθόδου}) - E_{\text{οξειδ}}^{\circ} (\text{ανόδου})$$

το δυναμικό στοιχείου βασίζεται στη δυναμική ενέργεια ανά μονάδα φορτίου, άρα είναι μία εντατική ιδιότητα.

# Πρότυπο ή κανονικό δυναμικό στοιχείου

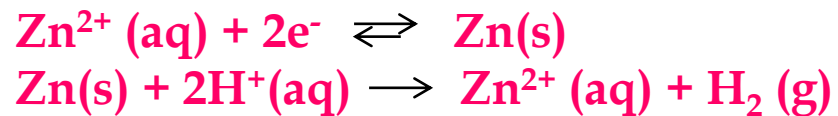
Δυναμικό στοιχείου ( $E_{\text{στοιχείου}}$ ): Η διαφορά δυναμικού στα άκρα των ηλεκτροδίων του γαλβανικού στοιχείου, όταν αυτό δε διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα.

Το πρότυπο ή κανονικό δυναμικό του στοιχείου ( $E^{\circ}_{\text{στοιχείου}}$ ) αναφέρεται σε πρότυπες (κανονικές) συνθήκες ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $C = 1\text{M}$ ).

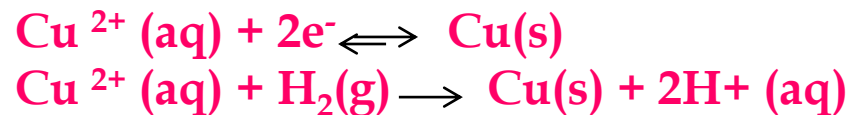
Με βάση τα κανονικά δυναμικά των δύο ηλεκτροδίων (ημιστοιχείων) από τα οποία απαρτίζεται το γαλβανικό στοιχείο έχουμε:

$$E^{\circ}_{\text{στοιχείου}} = E^{\circ}_{\text{καθόδου}} - E^{\circ}_{\text{ανόδου}}$$

Κάθοδος: ημιαντίδραση αναγωγής  
Άνοδος: ημιαντίδραση οξείδωσης



$$E^{\circ} \text{H}_2 = 0 \text{ V}$$



Στην περίπτωση αυτή έχουμε:

$$E^{\circ}_{\text{στοιχ.}} = E^{\circ}_{\text{καθόδου}} - E^{\circ}_{\text{ανόδου}}$$

$$0,76 \text{ V} = 0 - E_{\text{Zn/Zn}^{2+}} \rightarrow E_{\text{Zn/Zn}^{2+}} = -0,76 \text{ V}$$

Στην περίπτωση αυτή έχουμε:

$$E^{\circ}_{\text{στοιχείου}} = E^{\circ}_{\text{καθόδου}} - E^{\circ}_{\text{ανόδου}} \text{ ή}$$

$$0,34 \text{ V} = E^{\circ}_{\text{Cu/Cu}^{2+}} - 0 \rightarrow E^{\circ}_{\text{Cu/Cu}^{2+}} = 0,34 \text{ V}$$

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή  $E^\circ$  μιας ουσίας, τόσο ισχυρότερα οξειδωτική είναι

Με βάση τις τιμές των πρότυπων δυναμικών ηλεκτροδίων, προκύπτει η σειρά οξειδωτικής και αναγωγικής ισχύος των διαφόρων ουσιών.

Με βάση τη τιμή του δυναμικού  $E^\circ$  στοιχείου, του γαλβανικού στοιχείου που αντιστοιχεί στην αντίδραση, μπορεί κανείς να προβλέψει αν μπορεί να πραγματοποιηθεί αυθόρμητα η αντίδραση οξειδοαναγωγής:

Αν  $E^\circ_{\text{στοιχείου}} = E^\circ_{\text{καθόδου(αναγ)}} - E^\circ_{\text{ανόδου(οξειδ)}} > 0$ ,  
η αντίδραση συμβαίνει αυθόρμητα προς τα δεξιά.

Κάθodos: ημιαντίδραση αναγωγής  
Άνοδος: ημιαντίδραση οξείδωσης

Αν  $E^\circ_{\text{στοιχείου}} = E^\circ_{\text{καθόδου}} - E^\circ_{\text{ανόδου}} < 0$ ,  
η αντίδραση οξειδοαναγωγής δε συμβαίνει αυθόρμητα.

Αν  $E^\circ_{\text{στοιχείου}} = E^\circ_{\text{καθόδου}} - E^\circ_{\text{ανόδου}} = 0$ ,  
το σύστημα είναι σε χημική ισορροπία.



Η εξίσωση που συσχετίζει το δυναμικό ενός ημιστοιχείου με τη συγκέντρωση των συστατικών του και τη θερμοκρασία είναι γνωστή ως **ΕΞΙΣΩΣΗ NERNST**



$$E = E^{\circ} - 0,05916/n \ln[\text{Αναγ}]^{\lambda}/[\text{Οξειδ}]^{\kappa}$$

$$0,05916 = RT/F$$



$E^{\circ}$ : το πρότυπο δυναμικό της ημιαντίδρασης

R: η παγκόσμια σταθερά των αερίων,  $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,

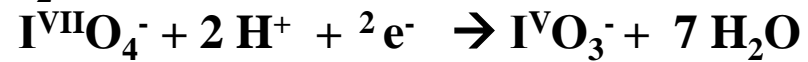
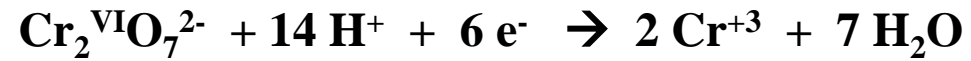
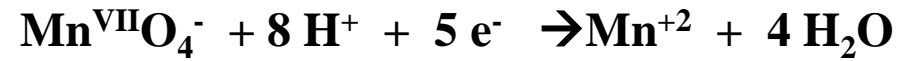
T : η απόλυτη θερμοκρασία, K

F : η σταθερά Faraday,  $96\,485 \text{ coulombs/eq}$  και

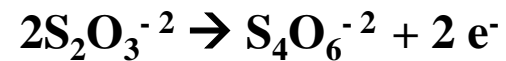
n : ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην ημιαντίδραση

ln : ο νεπέριος λογάριθμος =  $2,303 \log$

### Συνηθέστερα οξειδωτικά



### Συνηθέστερα αναγωγικά



Half-Reaction	$E^\circ(V)$
$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-(aq)$	+2.87
$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow O_2(g) + H_2O$	+2.07
$Co^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Co^{2+}(aq)$	+1.82
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.77
$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O$	+1.70
$Ce^{4+}(aq) + e^- \rightarrow Ce^{3+}(aq)$	+1.61
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$	+1.51
$Au^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Au(s)$	+1.50
$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O$	+1.33
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 2H_2O$	+1.23
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.23
$Br_2(l) + 2e^- \rightarrow 2Br^-(aq)$	+1.07
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightarrow NO(g) + 2H_2O$	+0.96
$2Hg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}(aq)$	+0.92
$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l)$	+0.85
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2O_2(aq)$	+0.68
$MnO_4^-(aq) + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$	+0.59
$I_2(s) + 2e^- \rightarrow 2I^-(aq)$	+0.53
$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$	+0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0.34
$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0.22
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightarrow SO_2(g) + 2H_2O$	+0.20
$Cu^{2+}(aq) + e^- \rightarrow Cu^+(aq)$	+0.15
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0.13
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0.00
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Pb(s)$	-0.13
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn(s)$	-0.14
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0.25
$Co^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Co(s)$	-0.28
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	-0.31
$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cd(s)$	-0.40
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$	-0.44
$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Cr(s)$	-0.74
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	-0.76
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0.83
$Mn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mn(s)$	-1.18
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Al(s)$	-1.66
$Be^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Be(s)$	-1.85
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mg(s)$	-2.37
$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$	-2.71
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ca(s)$	-2.87
$Sr^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sr(s)$	-2.89
$Ba^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ba(s)$	-2.90
$K^+(aq) + e^- \rightarrow K(s)$	-2.93
$Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$	-3.05

Ο πίνακας των τυπικών δυναμικών αναγωγής παραθέτει ημιαντιδράσεις και τα αντίστοιχα δυναμικά αναγωγής τους,  $E^\circ$

Μας βοηθά να βρούμε ποιες ενώσεις είναι αναγωγικές και ποιες οξειδωτικές

- όσο υψηλότερο το  $E^\circ$ , τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση των αντιδρώντων να δέχονται ηλεκτρόνια. Δηλ. να δίνουν την αντίδραση αναγωγής ή να ανάγονται και άρα να προκαλούν οξείδωση δηλ. να είναι οξειδωτικοί παράγοντες

- Όταν επιλέξουμε τον συνδυασμό 2 ημιαντιδράσεων:
- Η ημιαντίδραση με το μεγαλύτερο  $E^\circ$  είναι η αναγωγή και η άλλη θα γραφεί αντίστροφα οπότε θα γίνει αντίδραση οξείδωσης

σε κανονικές συνθήκες ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $C = 1 \text{ M}$ ).

# Πίνακας 18.1 α

Κανονικά δυναμικά αναγωγής στους 25°C\*

Ημιαντίδραση	E°(V)
$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-(aq)$	+2,87
$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow O_2(g) + H_2O$	+2,07
$Co^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Co^{2+}(aq)$	+1,82
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,77
$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O$	+1,70
$Ce^{4+}(aq) + e^- \rightarrow Ce^{3+}(aq)$	+1,61
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$	+1,51
$Au^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Au(s)$	+1,50
$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$	+1,36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O$	+1,33
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 2H_2O$	+1,23
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,23
$Br_2(l) + 2e^- \rightarrow 2Br^-(aq)$	+1,07
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightarrow NO(g) + 2H_2O$	+0,96
$2Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}(aq)$	+0,92
$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l)$	+0,85
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0,80
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0,77
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2O_2(aq)$	+0,68
$MnO_4^-(aq) + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$	+0,59
$I_2(s) + 2e^- \rightarrow 2I^-(aq)$	+0,53
$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$	+0,40
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0,34

Αύξηση οξειδωτικής ισχύος

Αύξηση αναγωγικής ισχύος

Ημιαντίδραση	E°(V)
$Cu^{2+}(aq) + e^- \rightarrow Cu^+(aq)$	+0,15
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0,13
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0,00
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Pb(s)$	-0,13
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn(s)$	-0,14
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0,25
$Co^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Co(s)$	-0,28
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	-0,31
$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cd(s)$	-0,40
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$	-0,44
$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Cr(s)$	-0,74
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	-0,76
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0,83
$Mn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mn(s)$	-1,18
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Al(s)$	-1,66
$Be^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Be(s)$	-1,85
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mg(s)$	-2,37
$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$	-2,71
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ca(s)$	-2,87
$Sr^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sr(s)$	-2,89
$Ba^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ba(s)$	-2,90
$K^+(aq) + e^- \rightarrow K(s)$	-2,93
$Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$	-3,05

Αύξηση οξειδωτικής ισχύος

Αύξηση αναγωγικής ισχύος

\*Για όλες τις ημιαντιδράσεις η συγκέντρωση είναι 1 M για τα διαλυμένα είδη και η πίεση είναι 1 atm για τα αέρια. Αυτές είναι οι τιμές της κανονικής καταστάσεως.

Half-Reaction	$E^\circ$ (V)
$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-(aq)$	+2.87
$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow O_2(g) + H_2O$	+2.07
$Co^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Co^{2+}(aq)$	+1.82
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.77
$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O$	+1.70
$Ce^{4+}(aq) + e^- \rightarrow Ce^{3+}(aq)$	+1.61
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$	+1.51
$Au^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Au(s)$	+1.50
$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O$	+1.33
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 2H_2O$	+1.23
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.23
$Br_2(l) + 2e^- \rightarrow 2Br^-(aq)$	+1.07
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightarrow NO(g) + 2H_2O$	+0.96
$2Hg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}(aq)$	+0.92
$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l)$	+0.85
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2O_2(aq)$	+0.68
$MnO_4^-(aq) + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$	+0.59
$I_2(s) + 2e^- \rightarrow 2I^-(aq)$	+0.53
$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$	+0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0.34
$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0.22
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightarrow SO_2(g) + 2H_2O$	+0.20
$Cu^{2+}(aq) + e^- \rightarrow Cu^+(aq)$	+0.15
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0.13
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0.00
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Pb(s)$	-0.13
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn(s)$	-0.14
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0.25
$Co^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Co(s)$	-0.28
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	-0.31
$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cd(s)$	-0.40
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$	-0.44
$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Cr(s)$	-0.74
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	-0.76
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0.83
$Mn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mn(s)$	-1.18
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Al(s)$	-1.66
$Be^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Be(s)$	-1.85
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mg(s)$	-2.37
$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$	-2.71
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ca(s)$	-2.87
$Sr^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sr(s)$	-2.89
$Ba^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ba(s)$	-2.90
$K^+(aq) + e^- \rightarrow K(s)$	-2.93
$Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$	-3.05

Η ημιαντίδραση με το **μεγαλύτερο  $E^\circ$**  είναι η αναγωγή και η άλλη θα γραφεί αντίστροφα οπότε θα γίνει αντίδραση οξείδωσης

Οι ημιαντιδράσεις με θετικό δυναμικό αναγωγής περιλαμβάνουν αντιδρώντα που ανάγονται πιο εύκολα από το  $H^+$ .

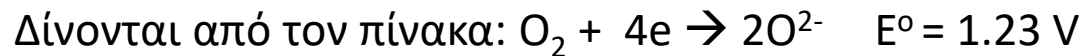
η αναγωγή των ιόντων υδρογόνου ( $H^+$ ) σε αέριο υδρογόνο ( $H_2$ ) λαμβάνει αυθαίρετα την τιμή 0 βολτ

Οι ημιαντιδράσεις με αρνητικά δυναμικά περιλαμβάνουν αντιδρώντα που είναι πιο δύσκολο να αναχθούν από τα ιόντα υδρογόνου.

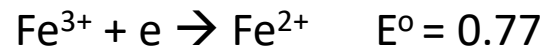
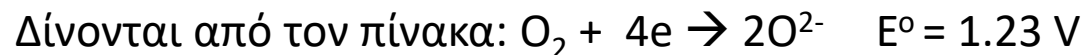
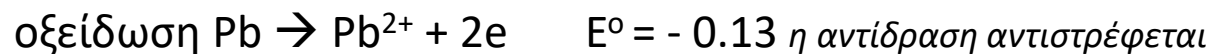
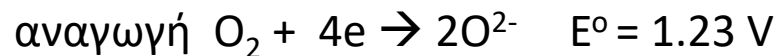
Από τα  $E^\circ$  του πίνακα των κανονικών δυναμικών αναγωγής ποια ημι-αντίδραση θα είναι η αναγωγική και ποια η οξειδωτική στα ζεύγη:

A) Οξυγόνο / μόλυβδος

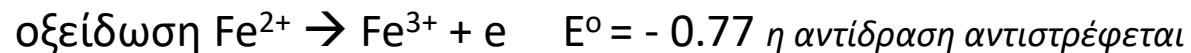
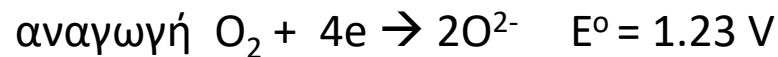
β) Οξυγόνο / ιόντα σιδήρου



$E^\circ\text{O}_2 = 1.23 > E^\circ\text{Pb}^{2+} = 0.13$  άρα:



$E^\circ\text{O}_2 = 1.23 > E^\circ\text{Fe}^{3+} = 0.77$  άρα:



**Μόνοι σας ισοσταθμίστε τις αντιδράσεις και δώστε τη τελική αντίδραση οξειδοαναγωγής**

**Τι είναι οξειδωτική και τι αναγωγική ουσία, τι προκαλεί τι παθαίνει;**

**Οξειδωτική ουσία: Προκαλεί οξείδωση και η ίδια ανάγεται, προσλαμβάνει  $e$  και μειώνεται ο Αριθμού Οξείδωσης**

**Αναγωγική ουσία: Προκαλεί αναγωγή και η ίδια οξειδώνεται αποβάλλει  $e$  και αυξάνεται ο Αριθμού Οξείδωσης**

---

**Επιλέξτε Σ/Λ**

Η οξείδωση και η αναγωγή συμβαίνουν παράλληλα. Σ

Η ένωση που οξειδώνεται είναι δότης  $e$  Σ

Η ένωση που οξειδώνεται είναι δέκτης  $e$  Λ

Η ένωση που ανάγεται είναι δότης  $e$  Λ

Η ένωση που ανάγεται είναι δέκτης  $e$  Σ

Η οξειδωτική ένωση προκαλεί αναγωγή Λ

Στην κάθοδο επειδή καταλήγουν τα  $e$  γίνεται η ημιαντίδραση οξείδωσης Σ

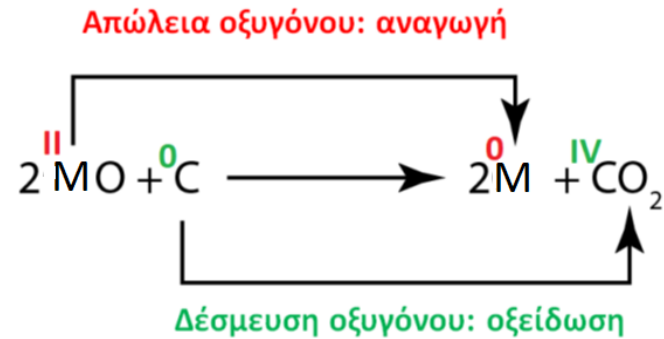
Η ημιαντίδραση  $A^{+x} + xe \rightarrow A$  είναι ημιαντίδραση οξείδωσης Λ

Η ημιαντίδραση  $A \rightarrow A^{+x} + xe$  είναι ημιαντίδραση οξείδωσης Σ

- Να γραφεί η αντίδραση ζεύγους οξειδίου Μετάλλου (MO) και C, για ένα μέταλλο που είναι λιγότερο δραστικό από τον άνθρακα. Ποιο είναι το οξειδωτικό;

Το στοιχείο που είναι αναγωγικό (δηλ. οξειδώνεται) αντιδρά με όλα τα από κάτω του. Άρα για M που είναι πιο χαμηλά από τον C: ο C είναι αντιδρών και το M προϊόν.

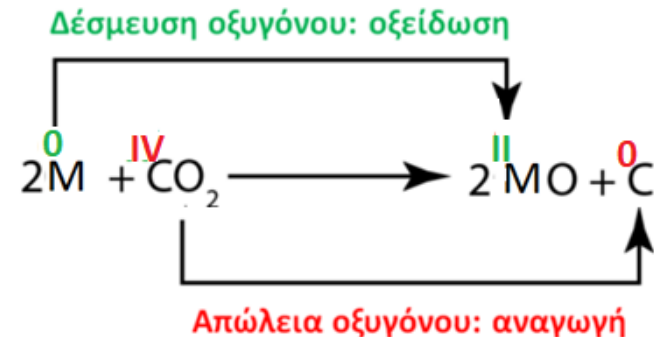
Τα οξείδια μετάλλων MO μετά την απώλεια οξυγόνου ανάγονται άρα προκαλούν οξείδωση ή είναι οξειδωτικά αντιδραστήρια.



- Να γραφεί η αντίδραση ζεύγους οξειδίου Μετάλλου (MO) και C , για ένα μέταλλο που είναι πιο δραστικό από τον άνθρακα. Ποιο είναι το οξειδωτικό;

Το στοιχείο που είναι αναγωγικό (δηλ. οξειδώνεται) αντιδρά με όλα τα από κάτω του. Άρα για M που είναι πιο ψηλά από τον C: το M είναι αντιδρών και ο C προϊόν.

Το διοξείδιο του άνθρακα μετά την απώλεια οξυγόνου ανάγεται άρα προκαλεί οξείδωση ή είναι οξειδωτικό αντιδραστήριο.



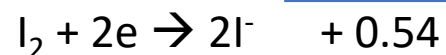


Πρότυπα Δυναμικά Ηλεκτροδίων	
Ημιαντίδραση	E° (Volts)
$\text{Li}^+_{(aq)} + e^- \rightarrow \text{Li}_{(s)}$	-3,04
$\text{K}^+_{(aq)} + e^- \rightarrow \text{K}_{(s)}$	-2,92
$\text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}_{(s)}$	-2,76
$\text{Na}^+_{(aq)} + e^- \rightarrow \text{Na}_{(s)}$	-2,71
$\text{Mg}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}_{(s)}$	-2,38
$\text{Al}^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightarrow \text{Al}_{(s)}$	-1,66
$2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2e^- \rightarrow \text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}^-_{(aq)}$	-0,83
$\text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}_{(s)}$	-0,76
$\text{Cr}^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}_{(s)}$	-0,74
$\text{S}_{(s)} + 2e^- \rightarrow \text{S}^{2-}_{(aq)}$	-0,45
$\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}_{(s)}$	-0,41
$\text{Cd}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}_{(s)}$	-0,40
$\text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}_{(s)}$	-0,23
$\text{Sn}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}_{(s)}$	-0,14
$\text{Pb}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}_{(s)}$	-0,13
$\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightarrow \text{Fe}_{(s)}$	-0,04
$2\text{H}^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{H}_{2(g)}$	0,00
$\text{Sn}^{4+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}_{(aq)}$	+0,15
$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+_{(aq)}$	+0,16
$\text{ClO}_4^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2e^- \rightarrow \text{ClO}_3^-_{(aq)} + 2\text{OH}^-_{(aq)}$	+0,17
$\text{AgCl}_{(s)} + e^- \rightarrow \text{Ag}_{(s)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$	+0,22
$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$	+0,34
$\text{ClO}_3^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2e^- \rightarrow \text{ClO}_2^-_{(aq)} + 2\text{OH}^-_{(aq)}$	+0,35
$\text{IO}^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2e^- \rightarrow \text{I}^-_{(aq)} + 2\text{OH}^-_{(aq)}$	+0,49
$\text{Cu}^+_{(aq)} + e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$	+0,52
$\text{I}_2_{(s)} + 2e^- \rightarrow 2\text{I}^-_{(aq)}$	+0,54
$\text{ClO}_2^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2e^- \rightarrow \text{ClO}^-_{(aq)} + 2\text{OH}^-_{(aq)}$	+0,59
$\text{O}_2_{(g)} + 2\text{H}^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$	+0,69
$\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$	+0,77
$\text{Ag}^+_{(aq)} + e^- \rightarrow \text{Ag}_{(s)}$	+0,80
$\text{Hg}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}_{(l)}$	+0,85
$\text{ClO}^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2e^- \rightarrow \text{Cl}^-_{(aq)} + 2\text{OH}^-_{(aq)}$	+0,90
$\text{NO}_3^-_{(aq)} + 4\text{H}^+_{(aq)} + 3e^- \rightarrow \text{NO}_{(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	+0,96
$\text{Br}_2_{(l)} + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-_{(aq)}$	+1,07
$\text{O}_2_{(g)} + 4\text{H}^+_{(aq)} + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	+1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(aq)} + 14\text{H}^+_{(aq)} + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}_{(aq)} + 7\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	+1,33
$\text{Cl}_2_{(g)} + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-_{(aq)}$	+1,36
$\text{Ce}^{4+}_{(aq)} + e^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}_{(aq)}$	+1,44
$\text{MnO}_4^-_{(aq)} + 8\text{H}^+_{(aq)} + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}_{(aq)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	+1,49
$\text{H}_2\text{O}_2_{(aq)} + 2\text{H}^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	+1,78
$\text{Co}^{3+}_{(aq)} + e^- \rightarrow \text{Co}^{2+}_{(aq)}$	+1,82
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$	+2,01
$\text{O}_3_{(g)} + 2\text{H}^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{O}_2_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	+2,07
$\text{F}_2_{(g)} + 2e^- \rightarrow 2\text{F}^-_{(aq)}$	+2,87

4. Από τα E° ποια ημι-αντίδραση θα είναι η αναγωγή και ποια η οξείδωση στα ζεύγη:

Zn / Cu, Al/Mg, Pb/I<sub>2</sub>, Zn / Fe και Zn / (Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup>)

Η ημιαντίδραση με το μεγαλύτερο E° είναι η αναγωγική και η άλλη θα γραφεί αντίστροφα οπότε θα γίνει αντίδραση οξείδωσης





?

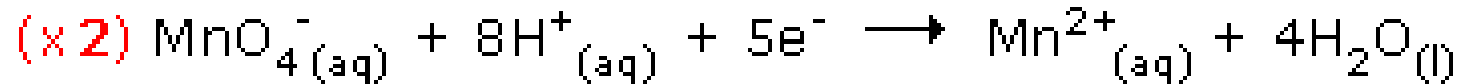
**Υπολογισμός των συντελεστών μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης με τη μέθοδο των ημιαντιδράσεων**

**Όξινο διάλυμα**

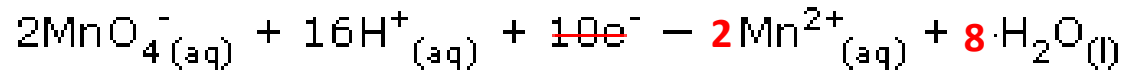
Βήματα	Παραδείγματα
1. Γράφουμε το προϊόν στο δεύτερο σκέλος της κάθε ημιαντιδράσης.	$\text{H}_2\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{O}_{2(g)}$ $\text{MnO}_4^- \text{(aq)} \rightarrow \text{Mn}^{2+} \text{(aq)}$
2. Ισοσταθμίζουμε όλα τα άτομα εκτός από αυτά του οξυγόνου και του υδρογόνου.	$\text{H}_2\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{O}_{2(g)}$ $\text{MnO}_4^- \text{(aq)} \rightarrow \text{Mn}^{2+} \text{(aq)}$
3. Ισοσταθμίζουμε τα άτομα του οξυγόνου προσθέτοντας μόρια $\text{H}_2\text{O}$ στο κατάλληλο σκέλος της ημιαντιδράσης.	$\text{H}_2\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{O}_{2(g)}$ $\text{MnO}_4^- \text{(aq)} \rightarrow \text{Mn}^{2+} \text{(aq)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
4. Ισοσταθμίζουμε τα άτομα του υδρογόνου προσθέτοντας $\text{H}^+$ στο κατάλληλο σκέλος της κάθε ημιαντιδράσης.	$\text{H}_2\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{O}_{2(g)} + 2\text{H}^+ \text{(aq)}$ $\text{MnO}_4^- \text{(aq)} + 8\text{H}^+ \text{(aq)} \rightarrow \text{Mn}^{2+} \text{(aq)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
5. Ισοσταθμίζουμε τα φορτία προσθέτοντας ηλεκτρόνια στο κατάλληλο σκέλος της κάθε ημιαντιδράσης.	$\text{H}_2\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{O}_{2(g)} + 2\text{H}^+ \text{(aq)} + 2\text{e}^-$ $\text{MnO}_4^- \text{(aq)} + 8\text{H}^+ \text{(aq)} + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} \text{(aq)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(l)}$

## Συνολική εξίσωση

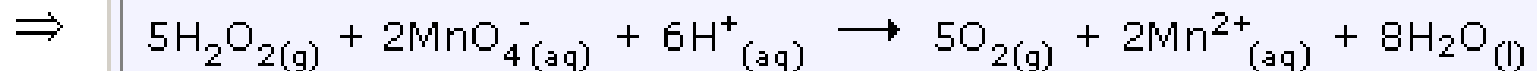
6. Για να βρούμε την τελική ισοσταθμισμένη ιοντική εξίσωση μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης Πολλαπλασιάζουμε κάθε ημιαντίδραση με έναν συντελεστή τέτοιο, ώστε, όταν προσθέτουμε τις ημιαντιδράσεις, να απαλείφονται τα ηλεκτρόνια:



7. Προσθέτουμε τις δύο ημιαντιδράσεις:



8. Απλοποιούμε την εξίσωση που προκύπτει απαλείφοντας τα χημικά είδη, που τυχόν εμφανίζονται και στις δύο πλευρές, και ανάγουμε τους συντελεστές στους μικρότερους δυνατούς ακέραιους (εδώ δε χρειάζεται):



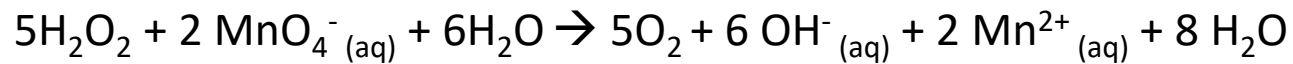
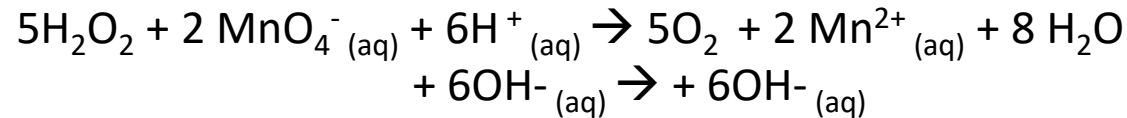
# Βασικό διάλυμα

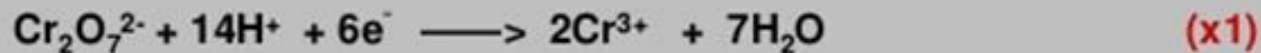
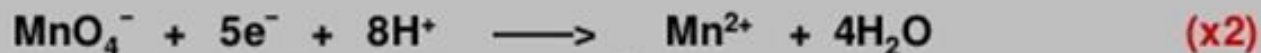
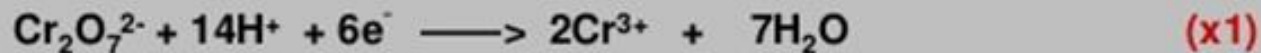
Για την ισοστάθμιση των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων σε βασικό διάλυμα απαιτούνται ορισμένα πρόσθετα βήματα.

Αρχικά ισοσταθμίζουμε την αντίδραση σαν αυτή να γινόταν σε όξινο περιβάλλον (βήματα 1 έως 8) και στη συνέχεια:

Προσθέτουμε σε κάθε πλευρά της αντίδρασης τόσα ανιόντα υδροξειδίου ( $\text{OH}^-$ ) όσα και τα κατιόντα  $\text{H}^+$  στο πρώτο ή δεύτερο σκέλος.

Απλοποιούμε την εξίσωση λαμβάνοντας υπόψη ότι τα ιόντα  $\text{H}^+$  και  $\text{OH}^-$  αντιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας  $\text{H}_2\text{O}$ . Απαλείφουμε τα μόρια  $\text{H}_2\text{O}$  που εμφανίζονται και στα δύο σκέλη της αντίδρασης.





Να συμπληρωθούν σωστά:



Σε όξινο και Σε αλκαλικό περιβάλλον



Γιατί τα άλατα του Fe(II) πρέπει να φυλάσσονται σε Ξηραντήρες κενού και σε αεροστεγή συσκευασία;

Αντίδραση οξείδωσης από το O<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας



Συμπληρώστε σωστά

Ποιο είναι οξειδωτικό;

ενημερω  
τικά

**Διάβρωση** είναι ο όρος που χρησιμοποιείται συνήθως για την αλλοίωση των μετάλλων από μια ηλεκτροχημική διαδικασία.



(a)

Σκουριάζει στο σίδηρο, αμαυρώνει ασήμι, και η πράσινη πατίνα που σχηματίζεται σε χαλκό και ορείχαλκο Η διάβρωση προκαλεί τεράστιες ζημιές σε κτίρια, γέφυρες, πλοία και αυτοκίνητα με κόστος που έχει εκτιμηθεί ότι ξεπερνά τα 200 δισεκατομμύρια το χρόνο

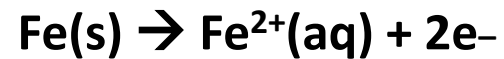


## Μακράν το πιο γνωστό παράδειγμα διάβρωσης είναι ο σχηματισμός σκουριάς στο σίδηρο.

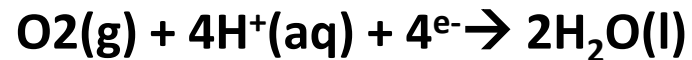
Για να σκουριάσει ο σίδηρος πρέπει να υπάρχουν αέριο οξυγόνο και νερό.

Οι αντιδράσεις που εμπλέκονται είναι αρκετά περίπλοκες και δεν είναι πλήρως κατανοητές, τα κύρια βήματα είναι ως εξής.

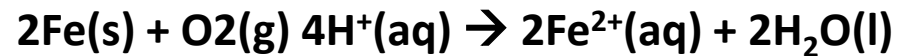
Μια περιοχή της επιφάνειας του μετάλλου χρησιμεύει ως άνοδος, όπου η οξείδωση συμβαίνει:



το ατμοσφαιρικό οξυγόνο ανάγεται σε νερό στην κάθοδο, που είναι μια άλλη περιοχή της επιφάνειας του ίδιου μετάλλου:



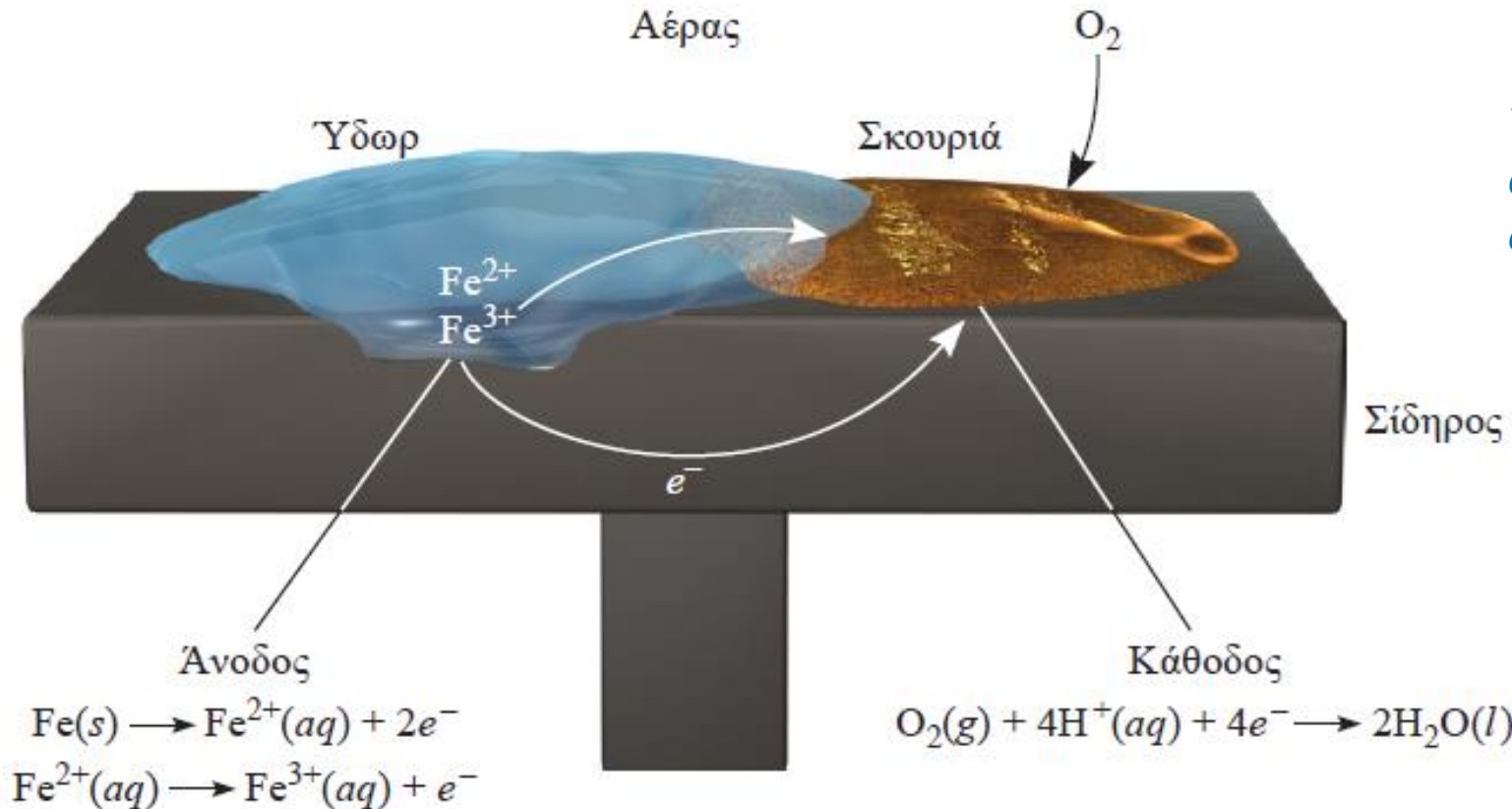
Η συνολική αντίδραση οξειδοαναγωγής είναι





# Διάβρωση

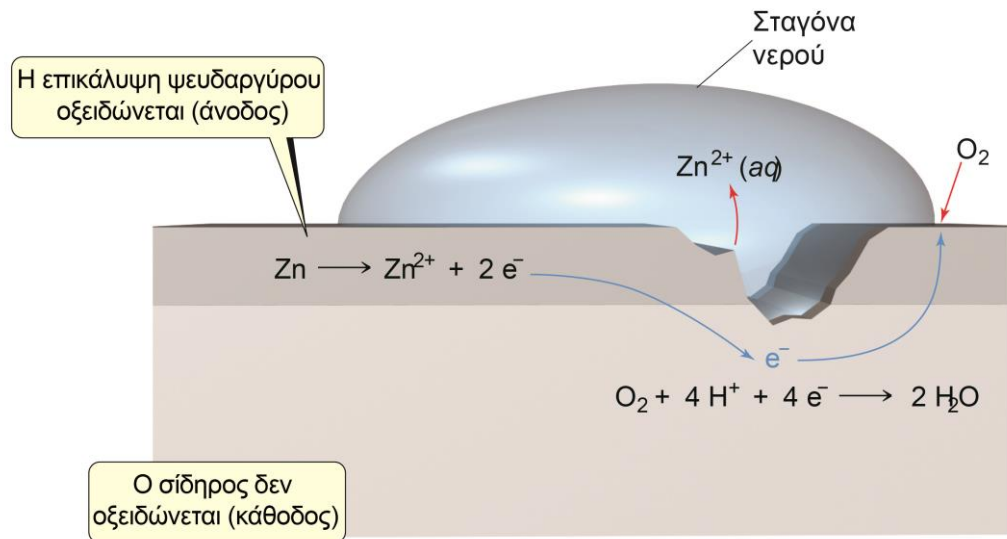
- Οι αντιδράσεις διάβρωσης είναι αυθόρμητες αντιδράσεις οξειδοαναγωγής στις οποίες ένα μέταλλο προσβάλλεται από κάποια ουσία του περιβάλλοντός του και μετατρέπεται σε μια ανεπιθύμητη ένωση.
- Η γνωστή “σκουριά” είναι υδρίτης του οξειδίου του σιδήρου με μεταβλητό αριθμό μορίων νερού.



Τα ιόντα  $H^+$  παρέχονται από το  $H_2CO_3$ , το οποίο σχηματίζεται όταν το  $CO_2$  διαλύεται στο ύδωρ, ή και την όξινη βροχή.

ενημερω  
τικά

# Αποτροπή της διάβρωσης



ενημερω  
τικά

- Για την αποτροπή διάβρωσης, ο σίδηρος επικαλύπτεται με ένα στρώμα μετάλλου το οποίο οξειδώνεται συγκριτικά ευκολότερα.
- **Καθοδική προστασία:** Η προστασία ενός μετάλλου από τη διάβρωση κάνουντάς το κάθοδο σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο. Η άνοδος είναι το μέταλλο που οξειδώνεται (ψευδάργυρος) για την προστασία της καθόδου (σίδηρος).

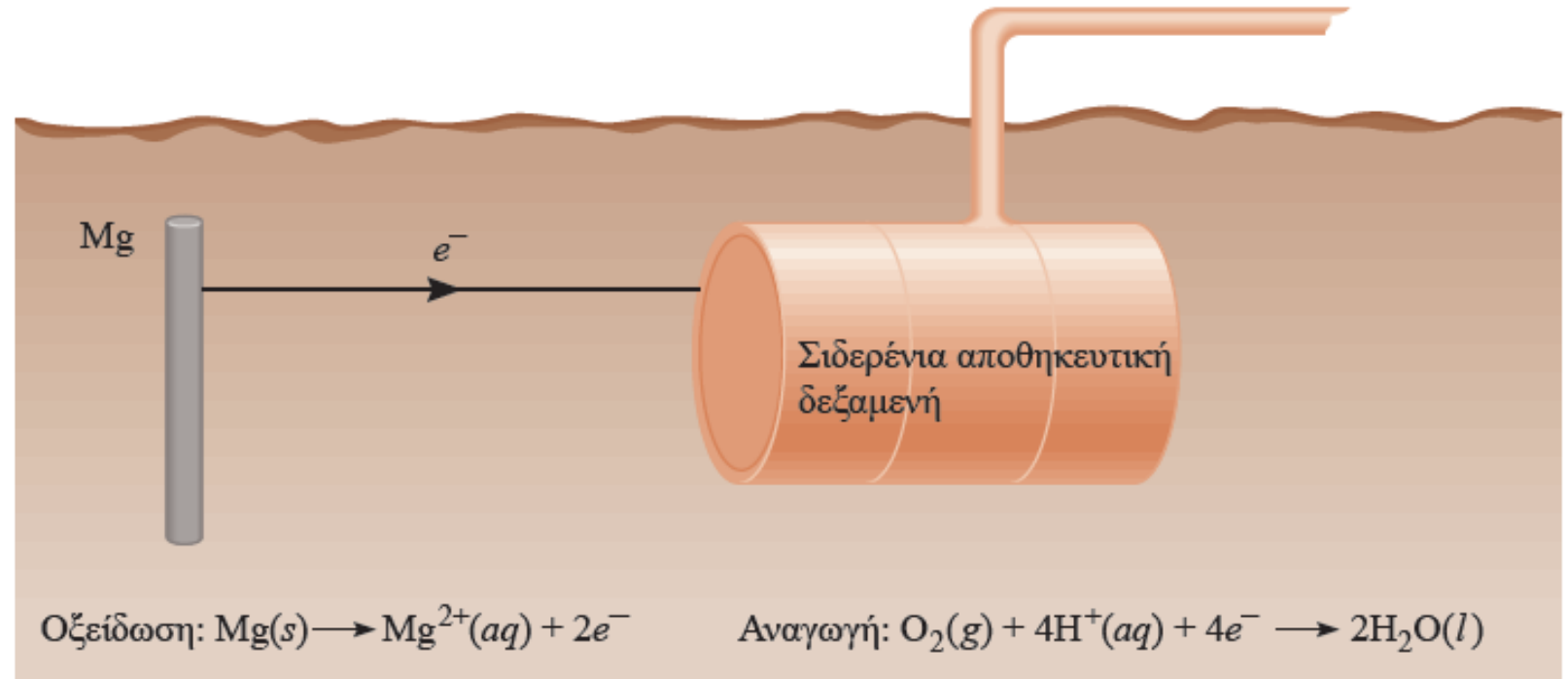
Increasing Reactivity

Li	}	
K		
Ba		
Ca		
Na		
Mg		
Al		
C		
Zn		}
Cr		
Fe		
Cd		
Co		
Ni	}	
Sn		
Pb		
H <sub>2</sub>		
Cu	}	
Hg		
Ag		
Au		

# Αποτροπή της διάβρωσης

## Καθοδική προστασία

σιδερένιας δεξαμενής (κάθοδος) από το μαγνήσιο, ένα περισσότερο ηλεκτροθετικό μέταλλο (άνοδος). Επειδή μόνο το μαγνήσιο εξαντλείται σε αυτήν την ηλεκτροχημική διεργασία, ονομάζεται μερικές φορές θυσιαζόμενη άνοδος.



ενημερω  
τικά

- Η **θυσιαζόμενη άνοδος** είναι μία άλλη μέθοδος αποτροπής της διάβρωσης.
- Χρησιμοποιείται για την προστασία υπόγειων σωλήνων.

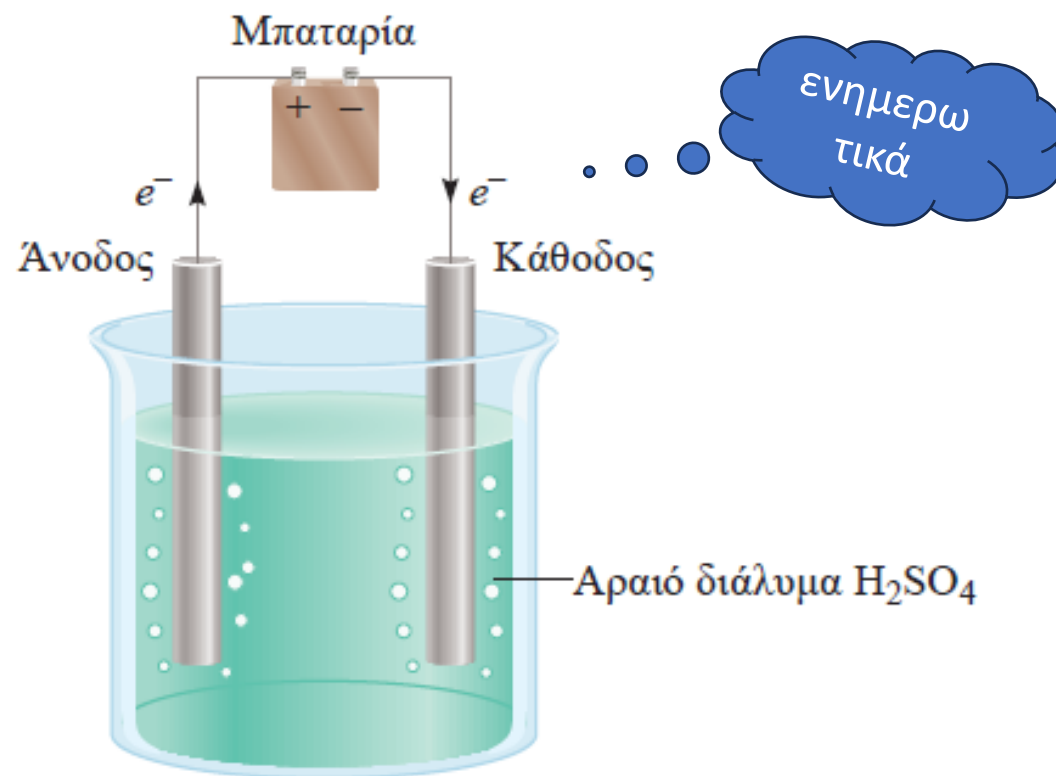
# Ηλεκτρόλυση

- Στην ηλεκτροχημεία, είναι δυνατό να **πραγματοποιούνται μη-αυθόρμητες** αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, μέσω εξωτερικά παρεχόμενης ηλεκτρικής ενέργειας.
- Η χρήση ηλεκτρικής ενέργειας για την πρόκληση χημικών αντιδράσεων αποκαλείται **ηλεκτρόλυση**.

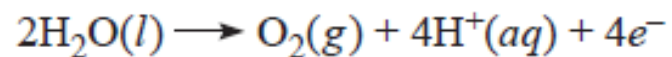
*Οι αντιδράσεις ηλεκτροδίων κατά την ηλεκτρόλυση του ύδατος.*

*Σημειώσατε ότι τα πρόσημα των ηλεκτροδίων είναι αντίθετα από αυτά ενός γαλβανικού στοιχείου.*

*Σε ένα γαλβανικό στοιχείο, η άνοδος είναι αρνητική επειδή τροφοδοτεί ηλεκτρόνια στο εξωτερικ κύκλωμα. Σε ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο, η άνοδος είναι θετική επειδή τα ηλεκτρόνια αποσύρονται από αυτήν από την μπαταρία.*



Οξείδωση



Αναγωγή

