

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΙΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΔΡΑΣΕΩΝ

ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΚΑΙ ΑΡΧΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

Ηλεκτρικά παραγόμενη Χημεία

ή

Χημικά παραγόμενος Ηλεκτρισμός

Ηλεκτρισμός:

ροή ηλεκτρικού φορτίου

(ηλεκτρόνια, οπές, ιόντα)

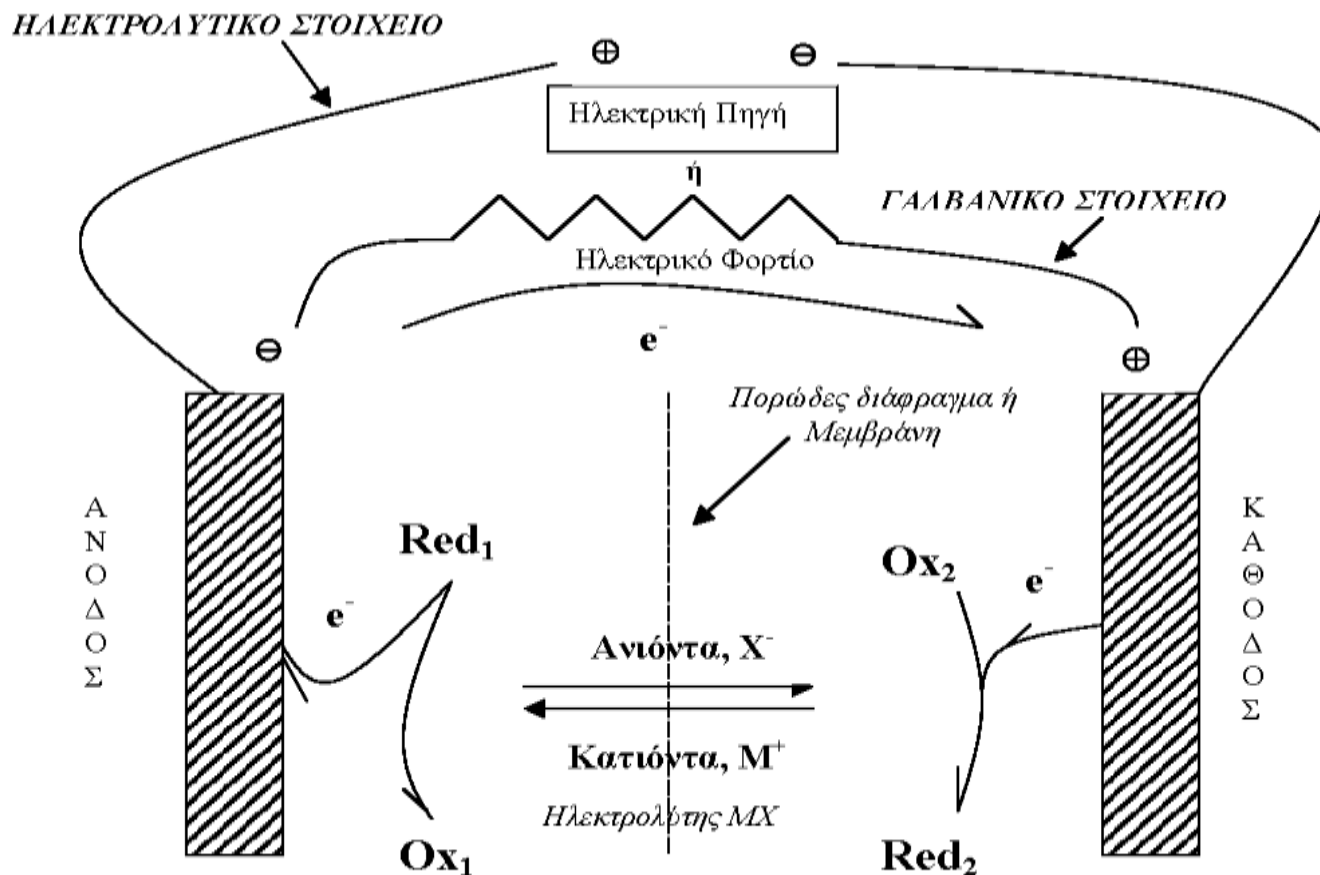
Χημεία (Οξειδοαναγωγής):

αναγωγή = πρόσληψη ηλεκτρονίων

οξείδωση = απώλεια ηλεκτρονίων

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΙΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΔΡΑΣΕΩΝ

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΚΥΨΕΛΗ



ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΙΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΔΡΑΣΕΩΝ

Άνοδος: το ηλεκτρόδιο όπου λαμβάνουν χώρα οξειδώσεις



(Θετικό ηλεκτρόδιο ηλεκτρολυτικού στοιχείου αλλά
αρνητικό ηλεκτρόδιο γαλβανικού στοιχείου)

Κάθοδος: το ηλεκτρόδιο όπου λαμβάνουν χώρα αναγωγές



(Αρνητικό ηλεκτρόδιο ηλεκτρολυτικού στοιχείου αλλά
θετικό ηλεκτρόδιο γαλβανικού στοιχείου)

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ

(Μετατροπή Χημικής Ενέργειας σε Ηλεκτρική)

- **Μπαταρίες**

(π.χ. ηλεκτρονικές συσκευές, αυτοκίνηση κ.ά.)

- **Στοιχεία Καύσης**

(π.χ. αυτοκίνηση, σταθμοί παραγωγής ενέργειας κ.ά.)

- **Ποτεντιομετρικοί και γαλβανικοί αισθητήρες**

(π.χ. εκλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων, ανιχνευτής αέριας αλκοόλης κ.ά.)

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΙΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΔΡΑΣΕΩΝ

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ

(Μετατροπή Ηλεκτρικής Ενέργειας σε Χημική)

- Ηλεκτρόλυση

(π.χ. βιομηχανία χλωρίου/αλκάλεως, παραγωγή υδρογόνου)

- Ηλεκτροσύνθεση

(π.χ. παραγωγή αδιπονιτριλίου → Nylon 66)

- Επιμεταλλώσεις και επεξεργασία μετάλλων

- Αντιδιαβρωτική προστασία μεταλλικών υλικών/δομών

- Επεξεργασία αποβλήτων

(π.χ. ανάκτηση μεταλλοϊόντων, οξείδωση ρύπων)

- Ηλεκτροανάλυση και ηλεκτροχημικοί αισθητήρες

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ-Εργαστήριο Φυσικής Χημείας- Σωτήρης Σωτηρόπουλος



ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΙΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΔΡΑΣΕΩΝ

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΕΣ ΔΡΑΣΕΙΣ

- $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ (έκλυση οξυγόνου, ουδέτερα/όξινα μέσα)
- $4\text{OH}^- \leftrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ (έκλυση οξυγόνου, αλκαλικά μέσα)
- $3\text{H}_2\text{O} - 6\text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_3 + 6\text{H}^+$ (παραγωγή όζοντος)
- $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cl}_2$
 $\text{Cl}_2 + \text{NaOH} \leftrightarrow \text{NaClO} + \text{HCl}$ (παραγωγή χλωρίου/υποχλωρίτη)
- $2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} - 6\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+$ (ανακύκλωση διχρωμικών)
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 11\text{H}_2\text{O} - 28\text{e}^- \leftrightarrow 6\text{CO}_2 + 28 \text{H}^+$ (οξειδωση οργανικών)

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΕΣ ΔΡΑΣΕΙΣ

- $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (έκλυση υδρογόνου, ουδέτερα/αλκαλικά)
 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$ (έκλυση υδρογόνου, όξινα μέσα)
- $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$ (καθοδική παραγωγή υπεροξειδίου του υδρογόνου)
- $\text{M}^{\text{n}+} + \text{ne}^- \leftrightarrow \text{M}$ (ηλεκτροαπόθεση μετάλλων)

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ

- Δυναμικό κυψέλης (ή ηλεκτροδίων): E
- Ρεύμα ή επιφανειακή πυκνότητα ρεύματος: I ή $i=I/A$
- Συγκέντρωση ηλεκτροενεργής ουσίας
στο ομογενές διάλυμα: C_b
- Χρόνος: t


$$i=f(E) \quad \text{ή} \quad E=g(i)$$

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΙΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΔΡΑΣΕΩΝ

- Δυναμικό κυψέλης :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{C}} - E_{\text{A}} - IR_{\text{cell}}$$

- Δυναμικά ηλεκτροδίων (καθόδου/ανόδου):

$$E_{\text{C}} = (E_{\text{C}})_{\text{eq}} - |\eta_{\text{C}}|$$
$$E_{\text{A}} = (E_{\text{A}})_{\text{eq}} + |\eta_{\text{A}}|$$

- Δυναμικά ισοροπίας ηλεκτροδίων (καθόδου/ανόδου):

$$(E_{\text{C}})_{\text{eq}} = E_{\text{C}}^0 + (RT/nF) \ln[(C_{\text{Ox}_1})_{\text{s}} / (C_{\text{Red}_1})_{\text{s}}]$$

$$(E_{\text{A}})_{\text{eq}} = E_{\text{A}}^0 + (RT/nF) \ln[(C_{\text{Ox}_2})_{\text{s}} / (C_{\text{Red}_2})_{\text{s}}]$$

- Υπερτάσεις καθοδικής/ανοδικής δράσης:

$$\eta_{\text{C}} = f(i)$$

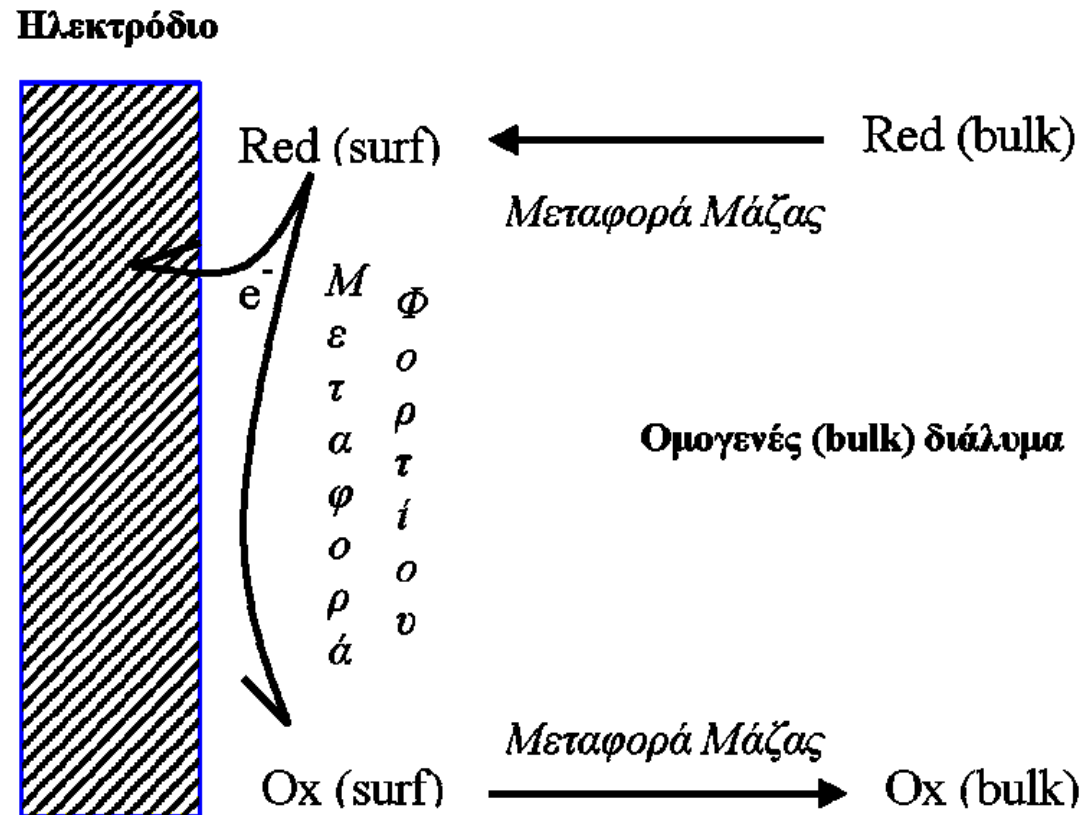
$$\eta_{\text{A}} = g(i)$$

ΒΑΣΙΚΑ ΣΤΑΔΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ

- *Μεταφορά μάζας* του ηλεκτροενεργού αντιδρώντος/προϊόντος
- *Επιφανειακές δράσεις* (π.χ. προσρόφηση, φασικές μεταβολές κ.α.)
- *Μεταφορά φορτίου* (ετερογενής ανταλλαγή ηλεκτρονίων ή οπών) στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια.
- *Ομογενείς χημικές δράσεις* στο ομογενές-bulk διάλυμα

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΙΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΔΡΑΣΕΩΝ

ΣΤΟΙΧΕΙΩΔΗ ΣΤΑΔΙΑ (ΑΠΛΗΣ) ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ



ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΙΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΔΡΑΣΕΩΝ

ΡΕΥΜΑ-ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ

$$i = \frac{dQ}{A dt} = \frac{nF dN}{A dt} \propto \text{ταχύτητα δράσης}$$

Για απλή ηλεκτροδιακή δράση (μόνον μεταφορά φορτίου και μάζας):

$$i = f(k_m, k_e, C)$$

όπου:

- k_m = συντελεστής μεταφοράς μάζας
= $f(\text{συνθηκών διάχυσης/ροής και γεωμετρίας κυψέλης})$
- k_e = συντελεστής μεταφοράς φορτίου (ηλεκτρονίου)
= $f(\text{δράσης, ηλεκτροδιακού υλικού, δυναμικού})$

$$k_e = k_{ch} \exp\left(\frac{\alpha n F |E - E_{eq}|}{RT}\right)$$

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΙΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΔΡΑΣΕΩΝ

ΡΕΥΜΑ-ΤΑΧΥΤΗΤΑ (ΑΠΛΗΣ) ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ

$$i = \frac{nFC_b}{\frac{1}{k_e} + \frac{1}{k_m}}$$

«Πολυσταδιακή» δράση \Rightarrow βραδύτερο στάδιο καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης (*rds*)

- βραδεία μεταφορά φορτίου + μικρή υπέρταση \Rightarrow

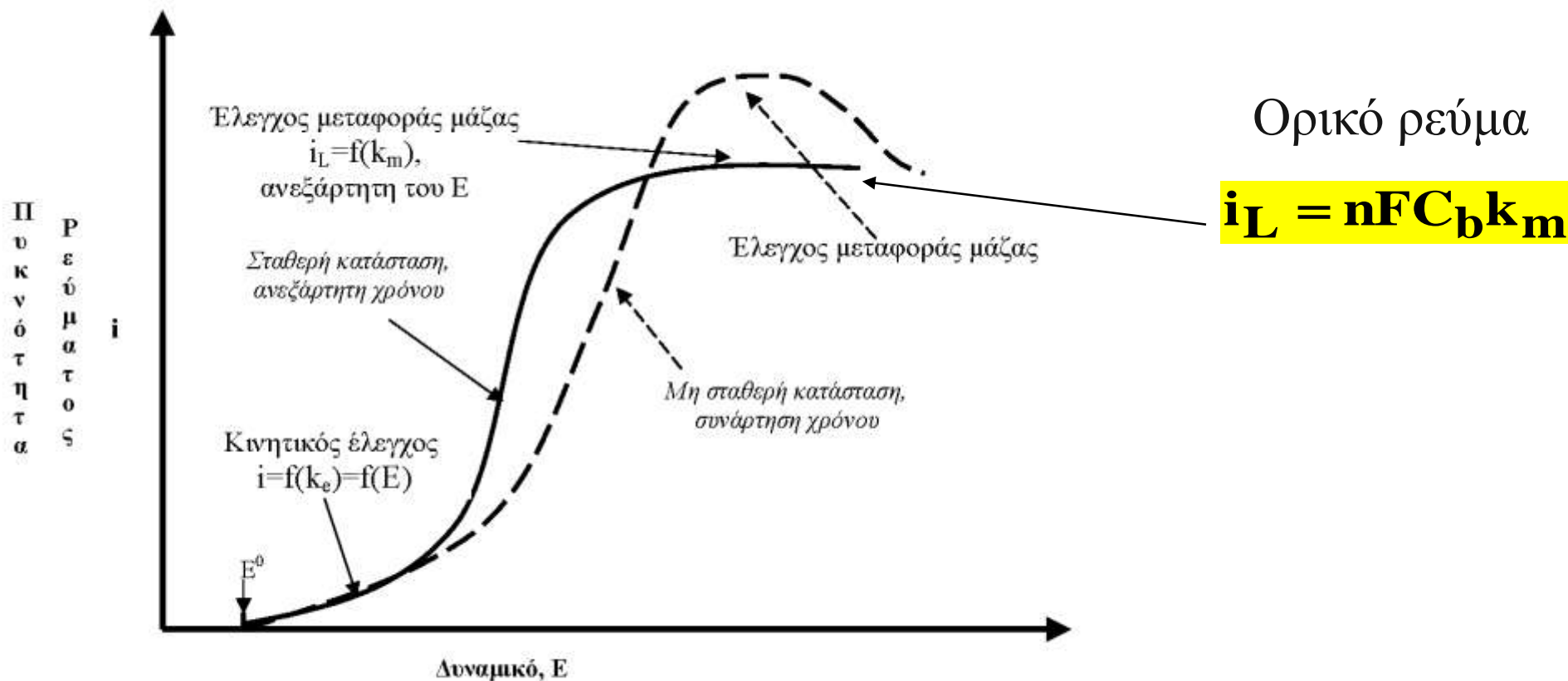
$$k_e \ll k_m \Rightarrow i = nFC_b k_e \Rightarrow \text{κινητικός έλεγχος}$$

- ταχεία μεταφορά φορτίου + μεγάλη υπέρταση \Rightarrow έλεγχος

$$k_e \gg k_m \Rightarrow i = nFC_b k_m \Rightarrow \text{μεταφοράς μάζας}$$

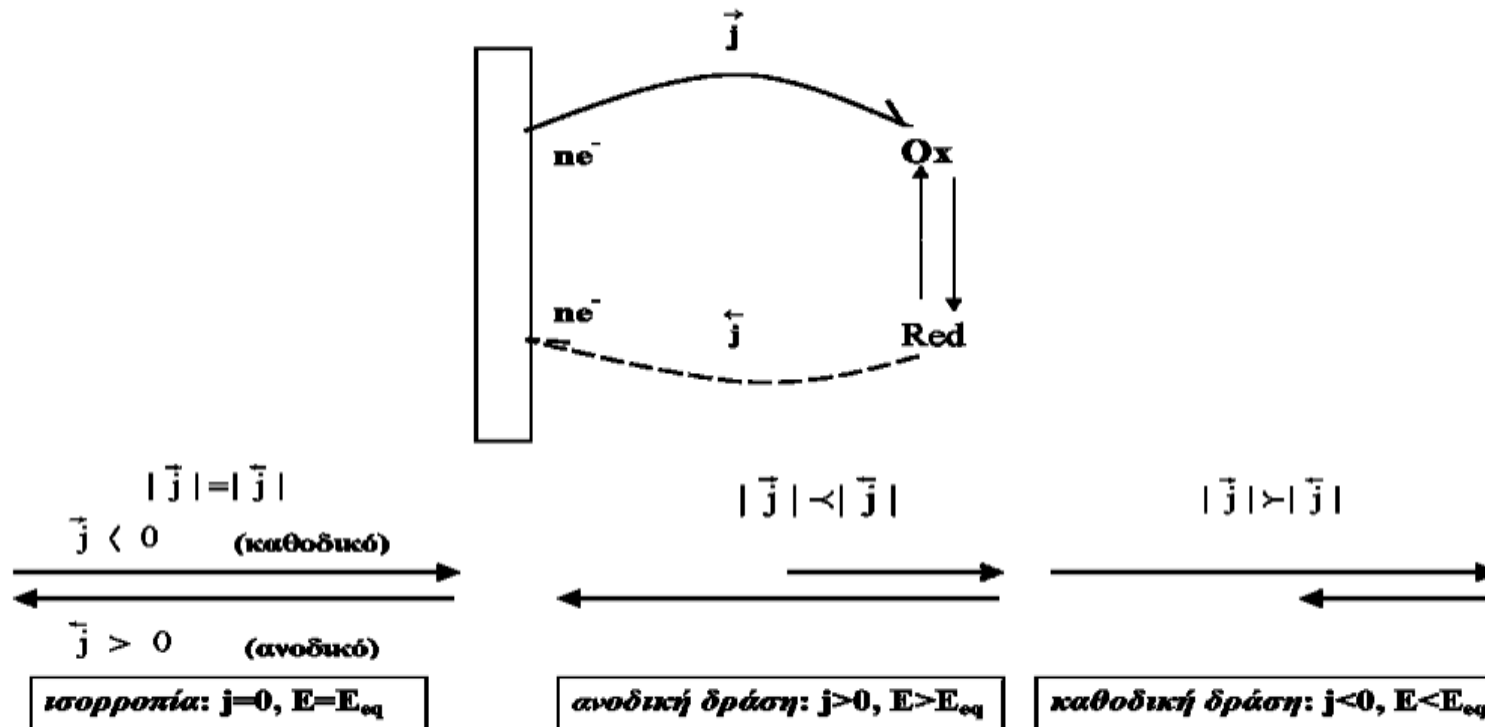
ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΙΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΔΡΑΣΕΩΝ

ΚΑΜΠΥΛΗ ΡΕΥΜΑΤΟΣ-ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ



ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΙΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΔΡΑΣΕΩΝ

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΔΡΑΣΕΩΝ



$$\vec{i} = \vec{j} + \vec{j}$$

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΙΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΔΡΑΣΕΩΝ

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ

- Ολικό ρεύμα ηλεκτροδίου: **$i = 0$**
- Δυναμικό ισορροπίας (αναγωγής) καθόδου: $\text{Ox}_2 + ne^- \leftrightarrow \text{Red}_2$
$$(E_{\text{eq}})_C = (E_{\text{eq}}^0)_C + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[(C_{\text{Ox}})_s]_2}{[(C_{\text{Red}})_s]_2}$$
- Δυναμικό ισορροπίας (αναγωγής) ανόδου: $\text{Ox}_1 + ne^- \leftrightarrow \text{Red}_1$
$$(E_{\text{eq}})_A = (E_{\text{eq}}^0)_A + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[(C_{\text{Ox}})_s]_1}{[(C_{\text{Red}})_s]_1}$$
- Δυναμικό ισορροπίας κυψέλης: $\text{Ox}_2 + \text{Red}_1 \leftrightarrow \text{Red}_2 + \text{Ox}_1$

$$(E_{\text{eq}})_{\text{cell}} = [(E_{\text{eq}}^0)_C - (E_{\text{eq}}^0)_A] + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[(C_{\text{Ox}})_s]_1 [(C_{\text{Red}})_s]_2}{[(C_{\text{Red}})_s]_1 [(C_{\text{Ox}})_s]_2}$$

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ

Ελεύθερη ενέργεια Gibbs

(συνολικής χημικής αντίδρασης $\text{Ox}_2 + \text{Red}_1 \leftrightarrow \text{Red}_2 + \text{Ox}_1$

σε ηλεκτροχημική κυψέλη):

$$\Delta G = -nF(E_{\text{eq}})_{\text{cell}}$$

- $(E_{\text{eq}})_{\text{cell}} > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$
 \Rightarrow αυθόρμητη διεργασία (γαλβανικό στοιχείο)
- $(E_{\text{eq}})_{\text{cell}} < 0 \Rightarrow \Delta G > 0$
 \Rightarrow μη αυθόρμητη διεργασία (ηλεκτρολυτικό στοιχείο)

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΙΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΔΡΑΣΕΩΝ

ΚΙΝΗΤΙΚΗ

ΜΗ ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΗΣ (ΑΠΛΗΣ) ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ

- βραδεία μεταφορά φορτίου:

$$\mathbf{k_e} \ll \mathbf{k_m} \Rightarrow$$
$$\mathbf{i} = \mathbf{nFC_b k_e}$$

- κινητικά ελεγχόμενο ρεύμα:

$$\mathbf{i} = \bar{\mathbf{j}}(\mathbf{A}) - \bar{\mathbf{j}}(\mathbf{C}) \Rightarrow$$
$$\mathbf{i} = \mathbf{i_0} e^{\frac{\alpha_a n_a F}{RT} \eta} - \mathbf{i_0} e^{\frac{-\alpha_c n_c F}{RT} \eta}$$

εξίσωση Butler-Volmer

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΙΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΔΡΑΣΕΩΝ

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ

η : εφαρμοζόμενη υπέρταση, $\eta = E - E_{eq}$, στο ηλεκτρόδιο

n_a : αριθμός των ηλεκτρονίων του βραδύτερου σταδίου μεταφοράς φορτίου (*rds* της ηλεκτροδιακής δράσης)

α_a, α_c : ανοδικός και καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου (charge/electron transfer coefficient)

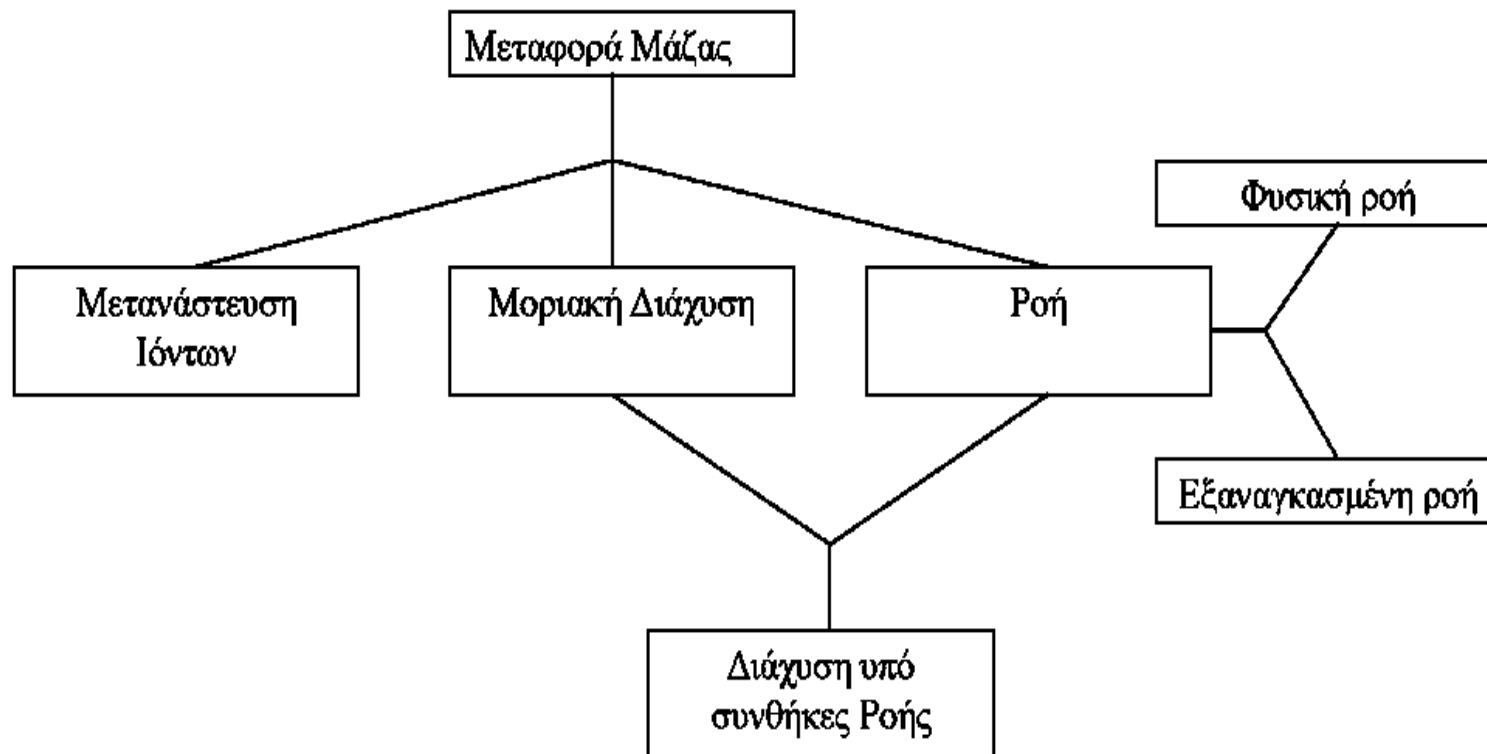
- ισχύει $\alpha_a + \alpha_c = 1$

- τυπικές τιμές των α είναι από 0.3 έως 0.7

i_0 : πυκνότητα ρεύματος μεταφοράς φορτίου (*exchange current density*)

- μέτρο της ταχύτητας μεταφοράς φορτίου άρα και ηλεκτροκαταλυτικής ικανότητας του ηλεκτροδίου

ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΜΑΖΑΣ



ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΙΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΔΡΑΣΕΩΝ

ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ

- Ροή μάζας:

$$\frac{d\vec{N}}{A dt} = -D \text{grad} C - u C \text{grad} \Psi + C \vec{u}$$

διάχυση

ιονική
μεταφορά

ροή

Επίπεδο ηλεκτρόδιο,
περίσσεια φέροντα ηλεκτρολύτη,
στατικό διάλυμα.

$$\frac{d\vec{N}}{A dt} = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

- Μεταβολή συγκέντρωσης:

$$\frac{dC}{dt} = D \nabla^2 C - u \text{grad} \Psi \text{grad} C + \vec{u} \text{grad} C$$

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΙΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΔΡΑΣΕΩΝ

ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΔΙΑΧΥΣΗ

ΠΡΟΣ ΕΠΙΠΕΔΟ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΑΠΟ ΣΤΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ

ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΔΙΑΧΥΣΗ ΣΕ ΕΠΙΠΕΔΟ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ

