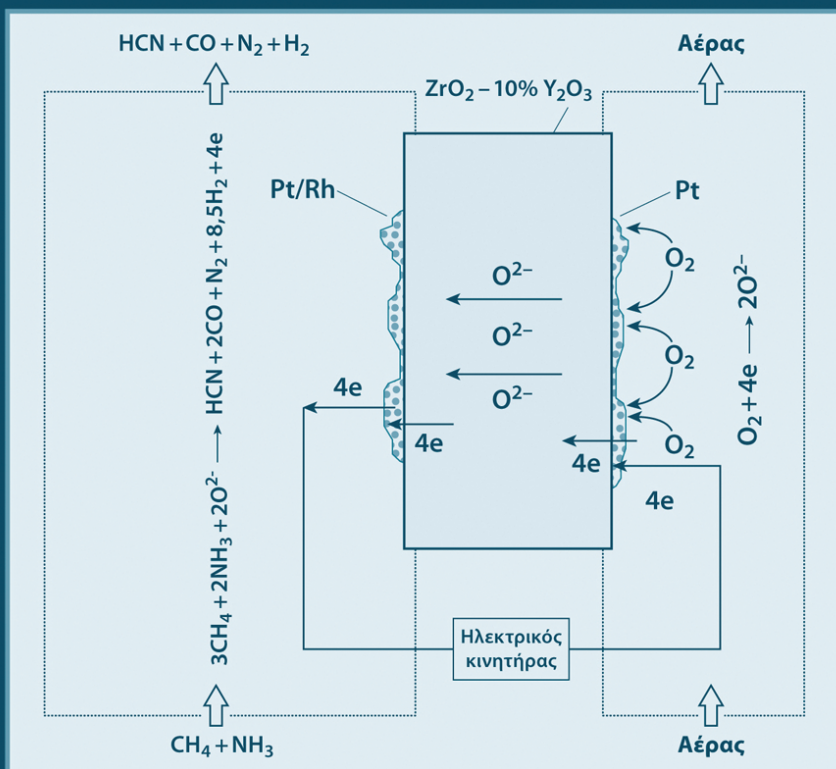


Νικόλαος - Ευριπίδης Κυρατζής

Καθηγητής Ηλεκτροχημείας
Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ



ISBN 960-431-953-1

© Copyright: Κυρατζής Νικόλαος Ευριπίδης, Εκδόσεις Ζήτη, Μάρτιος 2005,
Διορθωμένη Ανατύπωση: Σεπτέμβριος 2019, Θεσσαλονίκη

Το παρόν έργο πνευματικής ιδιοκτησίας προστατεύεται κατά τις διατάξεις του Ελληνικού νόμου (Ν.2121/1993 όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει σήμερα) και τις διεθνείς συμβάσεις περί πνευματικής ιδιοκτησίας. Απαγορεύεται απολύτως η άνευ γραπτής άδειας του εκδότη και συγγραφέα κατά οποιοδήποτε τρόπο ή μέσο αντιγραφή, φωτοανατύπωση και εν γένει αναπαραγωγή, εκμίσθωση ή δανεισμός, μετάφραση, διασκευή, αναμετάδοση στο κοινό σε οποιαδήποτε μορφή (ηλεκτρονική, μηχανική ή άλλη) και η εν γένει εκμετάλλευση του συνόλου ή μέρους του έργου.

Φωτοστοιχειοθεσία

Εκτύπωση

Βιβλιοδεσία

Π. ΖΗΤΗ & Σια Ι.Κ.Ε.

18^ο χλμ Θεσσαλονίκης - Περαιάς

Τ.Θ. 4171 • Περαιά Θεσσαλονίκης • Τ.Κ. 570 19

Τηλ.: 2392.072.222 - Fax: 2392.072.229 • e-mail: info@ziti.gr



www.ziti.gr

ΒΙΒΛΙΟΠΩΛΕΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ:

Αρμενοπούλου 27 - 546 35 Θεσσαλονίκη • Τηλ.: 2310-203.720

Fax 2310-211.305 • e-mail: sales@ziti.gr

ΒΙΒΛΙΟΠΩΛΕΙΟ ΑΘΗΝΩΝ:

Χαριλάου Τρικούπη 22 - Τ.Κ. 106 79, Αθήνα • Τηλ.-Fax: 210-3816.650

e-mail: athina@ziti.gr

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΒΙΒΛΙΟΠΩΛΕΙΟ: www.ziti.gr

Πρόλογος

Το βιβλίο αυτό αποτελεί εξέλιξη των σημειώσεων που γράφτηκαν για τη διδασκαλία του μαθήματος της Ηλεκτροχημείας στους σπουδαστές Ηλεκτρολογίας του Α' Εξαμήνου του πρώην ΤΕΙ Δ. Μακεδονίας. Η πρόκληση στη συγγραφή ενός τέτοιου βιβλίου έγκειται στο ότι προορίζεται σε πρωτοετείς φοιτητές που δεν έχουν εκπαιδευθεί ή εκπαιδεύονται παράλληλα στις «κλασσικές» μεθόδους της Φυσικοχημείας. Η Ηλεκτροχημεία, βέβαια, σύμφωνα με την σύγχρονη θεώρησή της ως επιστήμης που μελετά τα φαινόμενα μεταφοράς φορτίου δια μέσου διεπιφανειών, άπτεται πολλών επιστημονικών πεδίων εκτός της Χημείας, όπως της Φυσικής, Βιολογίας, Επιστήμης των Υλικών, Εμπλουτισμού μεταλλευμάτων και Ηλεκτρομεταλλουργίας διάβρωσης και απόθεσης .

Η πιο προφανής εφαρμογή ηλεκτροχημικών μεθόδων, βρίσκεται βέβαια στο πεδίο της ενεργειακής μετατροπής όπου η ηλεκτροχημική παραγωγή ενέργειας με βάση τις κυψέλες καυσίμου αποτελεί σήμερα την πιο πρακτική λύση στα προβλήματα της ενεργειακής απόδοσης και μόλυνσης του περιβάλλοντος.

Επιπλέον, τα τελευταία χρόνια όλο και περισσότερα τμήματα Πολυτεχνικών Σχολών αναμορφώνουν το πρόγραμμά τους προς γνωστικές περιοχές τεχνολογιών αιχμής όπως παραγωγή ημιαγωγών και υπεραγωγών και άλλων υλικών με εξαιρετικές ιδιότητες. Οι μελλοντικοί μηχανικοί αναμένεται να εμπλακούν και να συνεισφέρουν μαζί με άλλες ειδικότητες στα παραπάνω γνωστικά πεδία.

Τέλος, πολλές αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου (ηλεκτροχημικές) υπεισέρχονται σε βιολογικές διεργασίες αλλά και καθορίζουν την απόδοση πολλών φυσικοχημικών διεργασιών χημικής μεταλλουργίας όπως εμπλουτισμού μεταλλευμάτων και διάβρωσης , απόθεσης και εξευγενισμού μετάλλων.

Ο σκοπός του παρόντος βιβλίου είναι να εισαγάγει τους πρωτοετείς φοιτητές του τμήματος μηχανικών Ορυκτών Πόρων στις βασικές έννοιες των παραπάνω επιστημονικών περιοχών αναπτύσσοντας τον επιστημονικό τρόπο σκέψης. Έτσι έμφαση δίνεται στην κατανόηση των βασικών εννοιών που είναι απαραίτητες για περαιτέρω εξειδίκευση των σπουδαστών σε εφαρμοσμένες ηλεκτροχημικές διεργασίες.

Για το σκοπό αυτό στηρίχθηκα κυρίως στην ανάπτυξη που ακολουθείται σε

δύο αγαπημένα μου βιβλία που διδάχθηκα σε προπτυχιακό και μεταπτυχιακό επίπεδο αντίστοιχα: «Φυσικοχημεία» του Ν. Κατσάνου και «Modern Electrochemistry 1» των J. O'M. Bockris και A.K.N. Reddy.

Για την καλύτερη εμπέδωση των εννοιών και την αποφυγή απομνημόνευσης δίνεται έμφαση στη λύση ασκήσεων που παρατίθενται στο τέλος κατά ομάδες που αντιστοιχούν σε διάφορα κεφάλαια ή θεματικές ενότητες.

Το βιβλίο προαπαιτεί βασικές γνώσεις ολοκληρωτικού λογισμού ενώ συγχρόνως εισαγάγει τα βασικά ενεργειακά θερμοδυναμικά μεγέθη. Θα μπορούσε να φανεί χρήσιμο και να διαβασθεί ίσως πιο άνετα και από σπουδαστές μεγαλύτερων ετών πολυτεχνικών σχολών που επιδιώκουν μια εισαγωγή στις ηλεκτροχημικές μεθόδους.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω του φοιτητές του Τμήματος Ηλεκτρολογίας του πρώην ΤΕΙ Δ. Μακεδονίας για τις άπειρες συζητήσεις και προβληματισμούς σχετικά με το περιεχόμενο του βιβλίου. Επί πλέον, δεδομένης της διεπιστημονικότητας της Ηλεκτροχημείας θα ήταν ευχής έργο με τη νέα αναμόρφωση σπουδών διαφόρων τμημάτων πολυτεχνικών σχολών, η προσθήκη εξειδικευμένων μαθημάτων ή/και ερευνητικών τομέων σε θέματα ηλεκτροχημικής μηχανικής που υπεισέρχονται σε ένα ευρύ φάσμα φαινομένων που επηρεάζουν την λειτουργία ποικίλων τεχνολογικών συσκευών, διεργασιών και υλικών και προϊόντων με εξειδικευμένες ηλεκτροχημικές ιδιότητες.

Κοζάνη, 2019

Ν.Ε.Κυρατζής

Περιεχόμενα

1^ο Κεφάλαιο: *Εισαγωγή*

1.1	Το περιεχόμενο της Ηλεκτροχημείας	13
1.2	Παραδείγματα.....	16
1.3	Η σχέση της Ηλεκτροχημείας με άλλες επιστήμες	21
1.4	Συμπέρασμα	23

2^ο Κεφάλαιο: *Διαλύματα Ηλεκτρολυτών*

2.1	Κλασσική θεωρία ηλεκτρολυτικής διάστασης κατά Arrhenious	26
2.2	Ιονισμός οξέων και βάσεων.....	28
2.3	Υδρόλυση αλάτων	32
2.3.1	Άλας από ισχυρό οξύ και ασθενή βάση	32
2.3.2	Άλας από ασθενές οξύ και ισχυρή βάση.....	34
2.3.3	Άλατα από ασθενή βάση και ασθενές οξύ	35
2.3.4	Ρυθμιστικά διαλύματα (buffer solutions).....	36
2.3.5	Δείκτες.....	38
2.3.6	Δυσδιάλυτοι ηλεκτρολύτες	39
2.4	Συντελεστής ενεργότητας.....	40

3^ο Κεφάλαιο: *Αγωγιμότητα Ηλεκτρολυτικών Διαλυμάτων*

3.1	Γενικά	43
3.2	Ο νόμος του Ohm στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα	44
3.3	Μοριακή και ισοδύναμη αγωγιμότητα	47
3.4	Μεταβολή της ισοδύναμης αγωγιμότητας με τη συγκέντρωση	51
3.5	Ο νόμος του Kohlrausch.....	54
3.6	Ο νόμος του Kohlrausch για την ανεξάρτητη κίνηση των ιόντων	56
3.7	Μια απλή εικόνα της ιοντικής μετατόπισης σε ατομιστικό επίπεδο	58
3.8	Ειδική και Ισοδύναμη αγωγιμότητα συναρτήσει της ιονικής ευκινησίας	66
3.9	Η σχέση μεταξύ της απόλυτης ευκινησίας και του συντελεστή διάχυσης (σχέση του Einstein)	67

3.10	Δύναμη τριβών σε ιόντα διαλύματος	70
3.11	Η σχέση Stokes - Einstein	71
3.12	Η εξίσωση των Nernst - Einstein.....	74
3.13	Αλληλεξάρτηση των ιοντικών κινήσεων	76
3.14	Η περίπτωση των ασθενών ηλεκτρολυτών.....	79

4^ο Κεφάλαιο: Ηλεκτροχημικές Δράσεις στις Διαφασικές Περιοχές και Δυναμικά Ηλεκτροδίων

4.1	Ηλεκτρισμένες Διεπιφάνειες	83
4.2	Ηλεκτροχημικοί αντιδραστήρες	86
4.2.1	Οι νόμοι του Faraday	90
4.2.2	Διάβρωση των μετάλλων	91
4.3	Ηλεκτρική διπλοστοιβάδα	92
4.3.1	Η δομή της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας	93
4.3.2	Μεταβολή του δυναμικού κατά το πλάτος της διπλοστοιβάδας.....	94
4.4	Δυναμικά ηλεκτροδίων και ηλεκτροχημικών στοιχείων	96
4.4.1	Μέτρηση της μεταβολής του δυναμικού των ηλεκτροδίων.....	97
4.4.2	Παραδείγματα πολώσιμου και μη πολώσιμου ηλεκτροδίου.....	98
4.4.3	Σχετικά δυναμικά ηλεκτροδίων	100

5^ο Κεφάλαιο: Ηλεκτροχημική Ισορροπία

5.1	Κινητική ανάλυση της Ηλεκτροχημικής Ισορροπίας.....	103
5.1.1	Δυναμικά ισορροπίας.....	105
5.1.2	Μέτρηση των δυναμικών ισορροπίας	106
5.1.3	Είδη δυναμικών ισορροπίας.....	109
5.2	Θερμοδυναμική ανάλυση του δυναμικού ισορροπίας.....	110
5.2.1	Το ηλεκτροχημικό δυναμικό.....	110
5.2.2	Σχέση δυναμικού ισορροπίας και ΔG της αντίδρασης	112
5.2.3	Παραδείγματα	116
5.2.4	Μεταβολή του δυναμικού ισορροπίας με τη θερμοκρασία	118

6^ο Κεφάλαιο: Επίδραση της Ενεργότητας των Ουσιών στα Δυναμικά Οξειδοαναγωγής

6.1	Η εξίσωση του Nernst	125
6.2	Η σημασία του κανονικού δυναμικού	129
6.3	Το τυπικό δυναμικό	132
6.4	Προσδιορισμός του pH των διαλυμάτων	132

7^ο Κεφάλαιο: Η εξίσωση του Nernst για Ηλεκτρόδια Μεταλλοϊόντων

7.1	Ηλεκτρόδια πρώτου είδους	137
7.2	Ηλεκτρόδια δευτέρου είδους	141

8^ο Κεφάλαιο: Δυναμικά Donnan

8.1	Δυναμικά Donnan.....	146
8.2	Το ηλεκτρόδιο υάλου	147

9^ο Κεφάλαιο: Είδη Ηλεκτροχημικών Στοιχείων

9.1	Χημικά γαλβανικά στοιχεία χωρίς δυναμικό διάχυσης.....	151
9.2	Χημικά γαλβανικά στοιχεία με δυναμικό διάχυσης.....	152
9.3	Γαλβανικά στοιχεία συγκέντρωσης.....	154

Βιβλιογραφία	157
--------------------	-----

Ασκήσεις.....	159
---------------	-----

Ευρετήριο όρων.....	171
---------------------	-----

1^ο Κεφάλαιο

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η Ηλεκτροχημεία γεννήθηκε απο το πάντρεμα Βιοχημείας και Ηλεκτρισμού όταν το 1791 ο Luigi Galvani παρατήρησε την σύσπαση των μυών των κάτω άκρων ενός βατράχου όταν κατά τύχη ένας απο τους συνεργάτες του άγγιξε με το νυστέρι του το κατάλληλο νεύρο δημιουργώντας βραχυκύκλωμα από μια ηλεκτρική μηχανή που βρισκόταν εκεί κοντά.

Εννιά χρόνια αργότερα ο συμπατριώτης του Volta έγραφε προς την Βασιλική Επιστημονική Κοινότητα στο Λονδίνο τα εξής: Εάν χρησιμοποιήσουμε μια χάρτινη μεμβράνη μεταξύ μιας πλάκας ασημένιας και μιας από ψευδάργυρο και κατόπιν βυθίσουμε το όλο σύστημα σε αλμυρό νερό, θα παρατηρήσουμε τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος. Αυτή τη συσκευή που είναι παρόμοια με το φυσικό ηλεκτρισμό του χελιού θα ήθελα να ονομάσω ‘Τεχνητό Ηλεκτρικό Όργανο’.

Από τότε βέβαια η Ηλεκτροχημεία έχει αναπτυχθεί πολύ ιδίως τα τελευταία πενήντα χρόνια και είναι η βασική επιστήμη στην οποία θα στηριχθούμε στο μέλλον για να ξεφύγουμε από την ενεργειακή εξάρτησή μας από το πετρέλαιο ή άλλες ορυκτές πρώτες ύλες βασισμένες στον άνθρακα. Ήδη από το 2002 η πολιτεία της Καλιφόρνιας έχει επιβάλλει τον περιορισμό των πωλήσεων ρυπαντικών αυτοκινήτων με σχεδιάγραμμα την απόλυτη εξάλειψή τους ως το 2017. Όλα τα συμβατικά αυτοκίνητα ως τότε θα πρέπει να αντικατασταθούν με αυτοκίνητα μηδενικών εκπομπών (zero emission vehicles) που θα κινούνται με ενέργεια παραγόμενη ηλεκτροχημικά.

Στην ιστορική αναδρομή μας θα πρέπει να σταθούμε επίσης στην μεγάλη ανακάλυψη του Michael Faraday στο Λονδίνο το 1834 της σχέσης που υπάρχει μεταξύ της καταναλωμένης ποσότητας ηλεκτρισμού και της αποτιθέμενης μάζας μετάλλου σε στερεά μορφή από τα αόρατα σωματίδια που υπάρχουν στο ηλε-

κτρολυτικό διάλυμα. Από τότε έχουμε προχωρήσει σήμερα στην παρασκευή σχεδόν οποιουδήποτε μετάλλου από τα ιόντα του σε διάλυμα με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης (electroforming) σε οτιδήποτε σχήμα μπορεί να φαντασθεί κανείς. Ακόμη η παραγωγή λεπτών υμένων ημιαγωγών (πάχους της τάξης μεγέθους του νανομέτρου, $1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$) βασίζεται στην ίδια τεχνική. Η αντίστροφη διεργασία της ηλεκτροαπόθεσης είναι η ηλεκτροδιάλυση (electrodissolution) η οποία χρησιμοποιείται στην μορφοποίηση μεταλλικών εξαρτημάτων αυτοκινήτων από την Rolls Royce.

Το 1923 οι Debye και Hückel δημοσίευσαν την πρώτη αξιόπιστη θεωρία για τις ιδιότητες των διαλυμάτων ιοντικών αγωγών. Αυτή αποτέλεσε τη βάση για σύγχρονες εξελίξεις στην περιοχή αυτή. Έτσι σήμερα μιλάμε για χλωροαργλικές οργανικές ενώσεις που αποτελούν τη βάση για τήγματα αλάτων σε θερμοκρασία δωματίου που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή συσσωρευτών υψηλής ενέργειας (Mamantov, Poron: "Solution Chemistry: A cutting Edge in Modern Technology", 1994). Μιλούμε επίσης για την εφαρμογή τεχνικών μοριακής δυναμικής (molecular dynamics) στη μελέτη των ιοντικών διαλυμάτων.

Το 1905 ο Julius Tafel έδωσε ακόμη μια σημαντική ώθηση ανακαλύπτοντας ότι το ρεύμα που διαπερνά μια διεπιφάνεια μετάλλου-διαλύματος μπορεί να αυξηθεί εκθετικά μεταβάλλοντας το ηλεκτρικό δυναμικό του μετάλλου (ηλεκτροδίου). Έτσι κατά κάποιο τρόπο συμπλήρωσε τη θεωρία του Arrhenius για το ρυθμό (ταχύτητα) μιας χημικής αντίδρασης. Η εξίσωση του Arrhenius μας λέει πως μεταβάλλεται η ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης με τη θερμοκρασία

$$Ta_{\chi} \propto A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad 1.1$$

όπου A και E_a είναι σταθερές και η E_a παριστάνει την ενέργεια ενεργοποίησης.

Αντίστοιχα ο Tafel έδειξε ότι

$$Ta_{\chi, \text{ηλεκτροχ.}} \propto B \exp\left(-\frac{\alpha VF}{RT}\right) \quad 1.2$$

όπου εδώ τα B , α , και F είναι σταθερές. Ο όρος αVF (η σταθερά α πολλαπλασιασμένη με το δυναμικό V επί τη ποσότητα ηλεκτρισμού F) έχει διαστάσεις ενέργειας όπως στην εξίσωση του Arrhenius.

Με την ανακάλυψη του Tafel άρχισε η ανάπτυξη των συσκευών που είναι γνωστές με το όνομα κυψέλες καυσίμου (fuel cells) όπου γίνεται παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από χημική ενέργεια. Αυτό έγινε πρώτα από τον Groves το

1939. Μάλιστα έγινε γρήγορα αντιληπτό ότι αυτές οι συσκευές μετατρέπουν χημική ενέργεια σε ηλεκτρική ενέργεια με μεγάλη απόδοση σε αντίθεση με τις θερμικές μηχανές που υπόκεινται στους περιορισμούς του κύκλου του Carnot. Γι' αυτό τον λόγο η NASA χρησιμοποίησε ηλεκτροχημικές κυψέλες καυσίμου σαν πηγή ηλεκτρικής ενέργειας στο διαστημόπλοιο Απόλλων κατά την προσγείωση στο φεγγάρι το 1969. Αυτές οι κυψέλες θα αποτελέσουν και την πηγή ενέργειας στη μαζική παραγωγή ηλεκτρικών αυτοκινήτων στο μέλλον.

Η αρχή λειτουργίας τέτοιου είδους συσκευών έχει ήδη αποδειχθεί με τη χρήση είτε υγρών είτε στερεών ηλεκτρολυτών για πολλές χημικές αντιδράσεις. Οι στερεοί ηλεκτρολύτες είναι διαλύματα οξειδίων των μετάλλων (συνήθως ενός οξειδίου τετρασθενούς μετάλλου με οξείδιο δι- ή τρισθενούς μετάλλου της ομάδας των αλκαλικών ή σπανίων γαιών π.χ. $ZrO_2-10\% Y_2O_3$) και τα οποία παρουσιάζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα υπό την μορφή συνήθως ιόντων οξυγόνου σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες ($> 500\text{ }^\circ\text{C}$). Το πλεονέκτημα των στερεών ηλεκτρολυτών είναι ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ηλεκτροχημική επίτευση σημαντικών βιομηχανικών αντιδράσεων. Για παράδειγμα η παραγωγή υδροκυανίου (HCN) η μονοοξειδίου του αζώτου (NO), σημαντικών ενδιάμεσων στη χημική βιομηχανία, έχει επιτελεσθεί σε τέτοιες κυψέλες καυσίμου βασισμένες σε στερεό ηλεκτρολύτη με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (Δείτε: Kiratzis, Stoukides: Journal of Electrochemical Society, 1987 και Farr, Vayenas: Journal of Electrochemical Society, 1980).

Η έρευνα βεβαίως για καινούργιους ηλεκτρολύτες και ηλεκτρόδια συνεχίζεται και η περιοχή αυτή συνιστά ένα από τα ευρύτερα ερευνητικά πεδία σήμερα. Στο ίδιο πεδίο εντάσσεται η ερευνητική προσπάθεια για την ηλεκτροχημική καύση των οικιακών απορριμμάτων χωρίς την παραγωγή μολυσματικών ουσιών για το περιβάλλον.

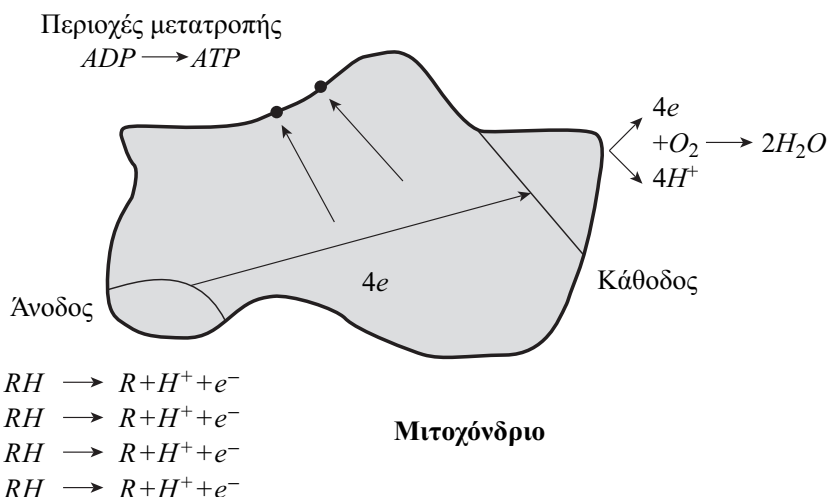
Η αρχή των κυψελών καυσίμου έχει χρησιμοποιηθεί και για την εξήγηση της βιολογικής διεργασίας του μεταβολισμού αν και δεν έχει ακόμη υιοθετηθεί από τους παραδοσιακούς βιολόγους. Ο μεταβολισμός σε απλή γλώσσα είναι η μετατροπή χημικής ενέργειας από την οξείδωση της τροφής σε μηχανική ενέργεια για την κίνηση των μυών. Έχει παρατηρηθεί ότι αυτή η μετατροπή επιτυγχάνεται με μεγάλη αποδοτικότητα της τάξης του 50% ενώ μια συνήθους θερμική μηχανή έχει αποδοτικότητα μόλις 25%. Αυτό γιατί οι θερμικές μηχανές (για παράδειγμα οι μηχανές εσωτερικής καύσης στα αυτοκίνητα) περιορίζονται σε μια μέγιστη απο-

δοτικότητα που δίνεται από τον τύπο του Carnot $\left(1 - \frac{T_{\chi\alpha\mu}}{T_{\upsilon\psi\eta\lambda}}\right)$ όπου $T_{\chi\alpha\mu}$ παρι-

στάνει τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος και $T_{\upsilon\psi\eta\lambda}$ είναι η θερμοκρασία της μηχανής σε βαθμούς Kelvin. Αν πούμε ότι $T_{\chi\alpha\mu} = 310\text{ K}$ ($= 37\text{ }^\circ\text{C}$), η θερμοκρα-

σία του σώματος, η μεταβολική θερμοκρασία θα έπρεπε να ήταν γύρω στους 337°C για να έχουμε την απόδοση του 50% που παρατηρείται στον μεταβολισμό που δεν είναι εφικτό. Η τιμή όμως αυτή της απόδοσης μπορεί εύκολα να επιτευχθεί αν το σώμα μας βασιζόταν σε μια ηλεκτροχημική μετατροπή της ενέργειας καύσης όπου όπως είπαμε δεν υπάρχει ο περιορισμός του Carnot αλλά οι μέγιστες αποδοτικότητες μπορεί να φτάσουν τα 90%. Άρα για να εξηγήσουμε την μεγάλη απόδοση του μεταβολισμού οδηγούμαστε σε μια ηλεκτροχημική εξήγηση και πράγματι μια τέτοια έχει προταθεί από τον Felix Gutmann το 1985. Πολύ χονδρικά σύμφωνα με την πρότασή του στα μιτοχόνδρια που είναι τα κέντρα ενεργειακών διεργασιών του κυττάρου υπάρχουν οργανικής φύσης κέντρα που ενεργούν σαν δωρητές ηλεκτρονίων και άλλα που είναι δέκτες ηλεκτρονίων. Αυτά δηλαδή ενεργούν σαν μικροηλεκτρόδια. Η γλυκόζη οξειδώνεται στα κέντρα που ενεργούν σαν ηλεκτρονικοί δέκτες (άνοδος). Στους ηλεκτρονικούς δωρητές το O_2 ανάγεται (κάθοδος) παίρνοντας τα ηλεκτρόνια της γλυκόζης. Το μιτοχόνδριο αποτελείται από εκατομμύρια τέτοιες μικροσκοπικές κυψέλες καυσίμου από τις οποίες παράγεται ηλεκτρική ενέργεια με μεγάλη απόδοση. Στην πραγματικότητα μια τυπική τιμή απόδοσης κυψελών καυσίμου είναι γύρω στα 50%.

Επί πλέον ερωτήσεις όπως ποίος ο μηχανισμός αποθήκευσης ενέργειας σε ζωντανούς οργανισμούς και ποίος ο μηχανισμός μεταφοράς της στα διάφορα μέρη του σώματος προσεγγίζονται από ηλεκτροχημική σκοπιά.



Σχήμα 1.1: Αρχή της βιολογικής κυψέλης καυσίμου. R και RH παριστάνουν την οξειδωμένη και αναγώμενη μορφή αντίστοιχα ενός βιομορίου. ADP είναι η διφωσφορική αδενοσίνη ενώ ATP η τριφωσφορική αδενοσίνη. (Πηγή: Bockris, Reddy, "Modern Electrochemistry, Vol 1" Plenum Press 1998)

Άλλες ερευνητικές περιοχές της ηλεκτροχημείας επεκτείνονται στην ανάπτυξη παρεμποδιστών της διάβρωσης και ηλεκτροχημικών αισθητήρων κατάλληλους για ιατρικές, περιβαλλοντικές και βιομηχανικές εφαρμογές. Παράδειγμα η ανάπτυξη ενός αισθητήρα γλυκόζης που θα εφαρμόζεται στο χέρι των διαβητικών και θα μετρά τη συγκέντρωσή της στο αίμα βασίζεται σε ηλεκτροχημικές αρχές. Σε πολύ γενικές γραμμές το πρώτο βήμα είναι η "ακινητοποίηση" του ενζύμου οξειδάση της γλυκόζης (απαραίτητου για την οξείδωση της γλυκόζης) πάνω σε κατάλληλο οργανικό αγωγίμο υπόστρωμα που με τη σειρά του εφάπτεται κατάλληλου μεταλλικού ηλεκτροδίου πάνε στο βραχίονα του ασθενή. Τα ηλεκτρόνια που προκύπτουν από την οξείδωση της γλυκόζης στο αίμα θα μεταφέρονται δια μέσου του ενζύμου στο ηλεκτρόδιο το οποίο θα είναι συνδεδεμένο με μετρητικό όργανο που μπορεί απ' ευθείας να δίνει τη συγκέντρωση της γλυκόζης στο αίμα του ασθενή.

1.1 Το περιεχόμενο της Ηλεκτροχημείας

Παραδοσιακά η Ηλεκτροχημεία χωρίζεται σε δύο τομείς:

- τον τομέα που έχει σαν αντικείμενο τη Φυσικοχημεία των ιοντικών διαλυμάτων ή αγωγών και
- τον τομέα που διαπραγματεύεται τις φυσικοχημικές διεργασίες των ηλεκτρικά φορτισμένων διεπιφανειών (μελέτη ηλεκτροδίων). Αυτό φαίνεται καλύτερα στο παρακάτω σχήμα:

<i>Ιοντικοί Αγωγοί</i>	<i>Ηλεκτρόδια – Διεπιφάνειες</i>
Μελέτη των ιόντων σε διαλύματα και και σε τήγματα	Μελέτη της διεπιφάνειας μεταξύ ιοντικού και ηλεκτρονικού αγωγού και της μεταφοράς φορτίων δια μέσου αυτής

Σχήμα 1.2: Κλασσικός διαχωρισμός του πεδίου της Ηλεκτροχημείας

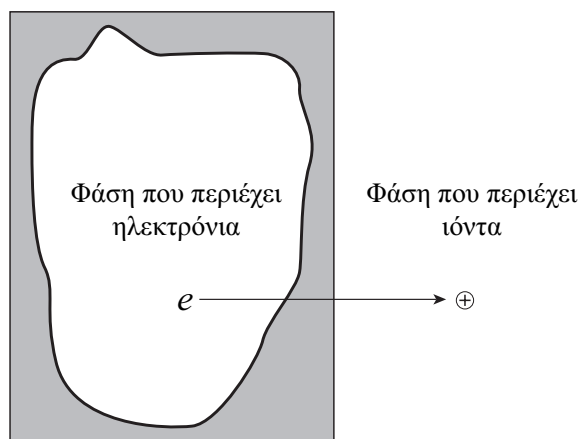
Σύμφωνα με σύγχρονες όμως τάσεις η Ηλεκτροχημεία ορίζεται αποκλειστικά σαν η επιστήμη της μελέτης των διεπιφανειών και το πεδίο των ιοντικών αγωγών υφίσταται απλώς σαν απαραίτητο συγγενικό πεδίο.

Η μελέτη των ιοντικών αγωγών περιλαμβάνει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ιόντων και διαλύτη αλλά και ιόντων μεταξύ τους. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές έχουν σημασία σε διάφορες σύγχρονες τεχνικές όπως σκέδαση νετρονίων, υπέρυ-

θη φασματοσκοπία. Επίσης εδώ περιλαμβάνεται και η μελέτη της μεταφοράς των ιόντων σε διαλύματα και καλύπτει τη διάχυση και αγωγιμότητα των διαλυμάτων φαινομενολογικά. Επί πλέον η μελέτη καθαρών ηλεκτρολυτών εμπίπτει σε αυτό το πεδίο. Τέτοια όπως ήδη αναφέραμε είναι τα τήγματα αλάτων που έχουν συντεθεί και σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος εδώ εντάσσεται και η μελέτη των μηχανισμών μεταφοράς φορτίου σε στερεούς ηλεκτρολύτη ή ηλεκτρολύτες συνιστάμενους από πολυμερικές μεμβράνες.

Το πεδίο των ηλεκτροδίων έχει αναπτυχθεί πολύ περισσότερο με εφαρμογές όπως είπαμε στη κατασκευή κυψελών καυσίμου που μπορεί να αποτελούν την βάση της αυτοκινητοβιομηχανίας του μέλλοντος δια μέσου των οποίων θα επιτευχθεί η απεξάρτηση από τις μηχανές εσωτερικής καύσης που αποτελούν την κύρια αιτία του φαινομένου του θερμοκηπίου λόγω των εκπομπών CO_2 που συνεπάγεται η χρήση τους.

Παρ' όλο που οι παραπάνω δύο τομείς φαίνονται ξεκομμένοι μεταξύ τους, στην πραγματικότητα είναι στενά συνδεδεμένοι. Οι διαφασικές περιοχές στα ηλεκτρόδια περιβάλλονται από ιόντα του γύρω διαλύματος και επομένως πρέπει να γνωρίζουμε όσο το δυνατόν περισσότερα για τις αλληλεπιδράσεις τους. Μεταφορικά μπορούμε να πούμε ότι τα ηλεκτρόδια είναι η σκηνή του θεάτρου όπου λαμβάνει χώρα η δράση ενώ το διάλυμα είναι το θέατρο και το ακροατήριο. Είναι επίσης η πηγή που παρέχει τους ηθοποιούς δηλαδή τα ιόντα και τον διαλύτη ενώ τα ηλεκτρόνια παρέχονται από τις "πόρτες" πάνω στη σκηνή. Σημειώστε επίσης ότι όταν μιλούμε για διεπιφάνεια δεν είναι απαραίτητο να έχουμε κάποιο μέταλλο βυθισμένο σε κάποιο διάλυμα αλλά και σε ένα στερεό στην ατμόσφαιρα καλυμμένο με λεπτό στρώμα υγρασίας δημιουργείται μια διεπιφάνεια στερεού-υγρού. Στην πραγματικότητα η ύπαρξη αυτών των λεπτών υμένων υγρασίας πά-

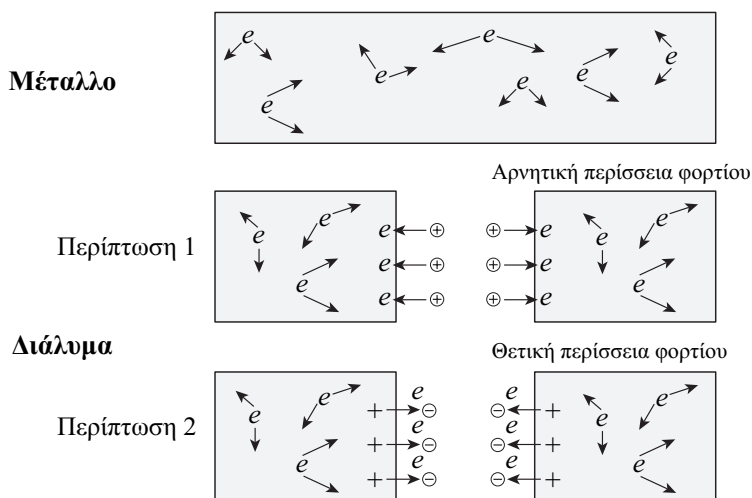


Σχήμα 1.3: Η βασική διεργασία στην Ηλεκτροχημεία

νω σε μέταλλα αποτελεί την αιτία της διάβρωσής τους. Μια απολύτως ξηρή επιφάνεια μακριά από επαφή με την ατμόσφαιρα δεν διαβρώνεται.

Η μεταφορά ηλεκτρονίων από τη μία φάση στην άλλη είναι η βασική διεργασία της Ηλεκτροχημείας και λαμβάνει χώρα κατά κόρον και στη φύση.

Αυτό φαίνεται καλύτερα στο παραπάνω σχήμα 1.3. Η μία φάση μπορεί να είναι κάποιο μέταλλο και η άλλη ένα ιοντικό διάλυμα. Αλλά μπορεί επίσης να είναι ένας ημιαγωγός ή μονωτής σε επαφή με κάποιο υγρό που περιέχει ιόντα. Δηλαδή η έννοια της μεταφοράς φορτίου δια μέσου της διεπιφάνειας είναι γενική. Μπορεί επίσης να είναι μια πρωτεΐνη η οποία ανταλλάσσει ηλεκτρόνια όταν έλθει σε επαφή με τη γλυκόζη σε κάποιο διάλυμα.



Σχήμα 1.4: Επιφάνειες σε διάλυμα φέρουν πάντα περίσσεια φορτίου

Κάθε διεπιφάνεια σε επαφή με κάποιο διάλυμα είναι πάντα φορτισμένη με μια περίσσεια φορτίου. Αυτό φαίνεται διαγραμματικά στο παραπάνω σχήμα. Στην πρώτη περίπτωση έχουμε κάποιο μέταλλο που όπως είναι γνωστό αποτελείται από το πλέγμα των μεταλλικών ιόντων βυθισμένο σε μια θάλασσα ηλεκτρονίων (ή ακριβέστερα ανάμεσα σε ηλεκτρόνια σε κατάσταση πλάσματος) τα οποία κινούνται ελεύθερα με ταχύτητες της τάξης των 1000 Km/s . Στη δεύτερη περίπτωση υποθέτουμε ότι με ένα κοφτερό μαχαίρι κόβουμε στα δύο αυτή τη μεταλλική πλάκα που είναι επί πλέον βυθισμένη σε διάλυμα. Αμέσως τα ηλεκτρόνια κοντά στη νέα επιφάνεια που δημιουργείται 'βλέπουν' πλέον κάποιο όριο στη κίνησή τους. Μέσα σε περίπου 10^{-9} s και τα ιόντα του διαλύματος ευθυγραμμίζονται με τη διεπιφάνεια ακριβώς απέναντι από τα ηλεκτρόνια. Έχουμε τώρα δύο περιπτώσεις ανάλογα με το είδος των ιόντων: στην περίπτωση 1 τα ιόντα δωρίζουν ηλεκτρόνια στο μέταλλο οπότε το φορτίζουν αρνητικά ενώ στη περίπτωση 2

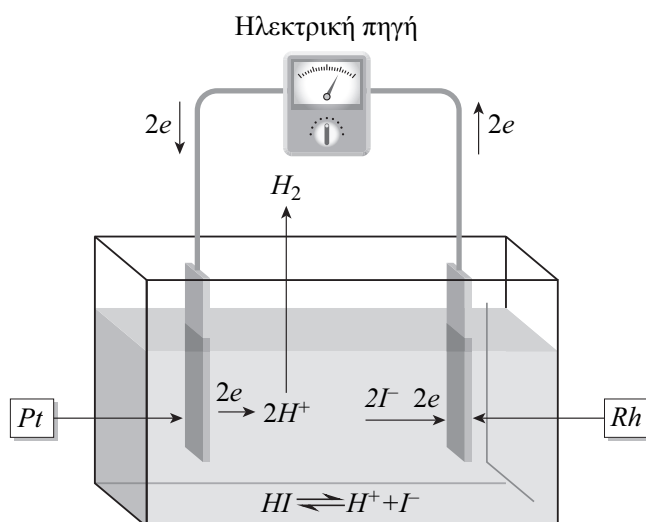
ηλεκτρόνια αφήνουν το μέταλλο και εισέρχονται στο διάλυμα όπου αντιδρούν με τα ιόντα ενώ το μέταλλο φορτίζεται θετικά. Το μέταλλο δηλαδή παρουσιάζει μια περίσσεια φορτίου στην επιφάνειά του που είναι είτε θετική είτε αρνητική. Μέσα το εσωτερικό του παραμένει ηλεκτρικά ουδέτερο. Το ηλεκτρικό πεδίο που σχηματίζεται μάλιστα μεταξύ της φορτισμένης μεταλλικής επιφάνειας και του στρώματος των ιόντων απέναντί της είναι γιγαντιαίο της τάξης των GV/m ($1\text{ GV} = 10^9\text{ V}$). Το πεδίο αυτό επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες και της διεπιφάνειας αλλά και του μετάλλου κάτω από την διεπιφάνεια.

Ένα άλλο σημαντικό στοιχείο που πρέπει να τονισθεί είναι ότι παρ' όλο που η διεπιφάνεια στο παραπάνω σχήμα φαίνεται να βρίσκεται σε μακροσκοπική ισορροπία, εν τούτοις μικροσκοπικά ηλεκτρόνια κινούνται συνεχώς από το μέταλλο στο διάλυμα και αντιστρόφως με ίσες όμως ταχύτητες.

1.2 Παραδείγματα

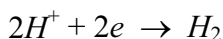
Υποθέτουμε τώρα ότι συνδέουμε τη μεταλλική πλάκα που σε αυτή την περίπτωση είναι λευκόχρυσος (Pt) με μια εξωτερική πηγή. Ο λευκόχρυσος στην περίπτωση αυτή είναι βυθισμένος σε υδατικό διάλυμα υδροϊωδίου (HI) (Σχήμα 1.5).

Ενώ πριν στον λευκόχρυσο είχαμε ηλεκτροχημική ισορροπία όπως την περιγράψαμε στο σχήμα 1.4 με περίσσεια φορτίου στο μέταλλο και ίσο και αντίθετο



Σχήμα 1.5: Ο ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας

φορτίο στο διάλυμα, τώρα η πηγή ωθεί ηλεκτρόνια στον λευκόχρυσο και διαταράσσει την ισορροπία. Το τι ακριβώς συμβαίνει είναι αρκετά περίπλοκο αλλά στην ουσία τα ηλεκτρόνια από την πηγή 'κατακλύζουν' το μέταλλο, διαπερνούν τη διεπιφάνεια μετάλλου-διαλύματος και 'χτυπούν' και εξουδετερώνουν τα ιόντα H^+ που υπάρχουν μέσα στο διάλυμα. Δηλαδή τώρα υπάρχουν περισσότερα ηλεκτρόνια που οδεύουν από το μέταλλο στο διάλυμα απ' ό,τι αντιστρόφως και έτσι έχουμε μια καθαρή κίνηση ηλεκτρονίων από το μέταλλο στο διάλυμα. Αυτό γίνεται βεβαίως εξ αιτίας της συνδεόμενης πηγής. Αυτό μπορεί να συνεχίζεται για μεγάλο χρονικό διάστημα γιατί η πηγή παράγει συνεχώς ηλεκτρόνια και συγχρόνως ο διαλύτης διαθέτει πληθώρα ιόντων που θα προσλάβουν τα ηλεκτρόνια. **Γίνεται δηλαδή εδώ μια ηλεκτροχημική αντίδραση που σημαίνει γενικά μια χημική μεταβολή στην οποία λαμβάνει χώρα μεταφορά ηλεκτρονίων δια μέσου μιας διεπιφάνειας.** Η αντίδραση σ' αυτή τη περίπτωση μπορεί να γραφεί ως:



1.3

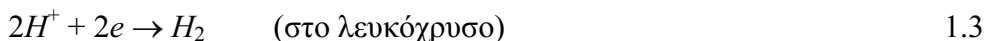
Έχουμε δηλαδή παραγωγή αερίου υδρογόνου.

Το πόσο υδρογόνο θα παραχθεί μπορούμε να το ελέγξουμε εμείς μεταβάλλοντας στη πηγή την ποσότητα των ηλεκτρονίων που θα "στείλουμε" στο λευκόχρυσο. Αυτή η διεργασία αποτελεί μια βασική διεργασία της Ηλεκτροχημείας δηλαδή να προκαλούμε *ελεγχόμενες χημικές μεταβολές με τη βοήθεια μιας ηλεκτρικής πηγής*. Οι συσκευές αυτές είναι γνωστές σαν *ηλεκτροχημικοί αντιδραστήρες ή ηλεκτροχημικά κελιά (ή κυψέλες)*. Υπάρχει βεβαίως όπως θα δούμε παρακάτω και το αντίστροφο δηλαδή η *παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος (άρα ηλεκτρικής ισχύος) που προκαλείται από χημικές μεταβολές*. Αυτές οι συσκευές είναι γνωστές σαν *κυψέλες καυσίμου ή γαλβανικά στοιχεία ή ενεργειακές κυψέλες*.

Αλλά ας συνεχίσουμε την περιγραφή της διεργασίας του σχήματος 1.5. Παρατηρούμε ότι υπάρχει και ένα δεύτερο ηλεκτρόδιο (στην περίπτωση αυτή Ρόδιο, *Rh*) συνδεδεμένο με την πηγή. Κάθε πηγή έχει δύο ακροδέκτες. Έτσι τα ηλεκτρόνια που εισέρχονται στο διάλυμα δια μέσου του λευκόχρυσου, επιστρέφουν στην πηγή δια μέσου του Ροδίου. Η περίπτωση που περιγράψαμε προηγουμένως στην οποία η πηγή ωθεί μόνο ηλεκτρόνια στον λευκόχρυσο είναι υποθετική. Εδώ εμφανίζονται τα ανιόντα Γ τα οποία δίνουν ηλεκτρόνια στο ηλεκτρόδιο του Ροδίου στον ίδιο ρυθμό με τον οποίο "κατέρχονται" στο διάλυμα δια μέσου του ηλεκτροδίου του λευκόχρυσου. Έτσι το σύστημα λειτουργεί ομαλά και με διατήρηση της ηλεκτρο-ουδετερότητας (δεν δημιουργείται δηλαδή στο διάλυμα ούτε περίσσεια ιόντων Γ ούτε ιόντων H^+). Έτσι στο ηλεκτρόδιο του Ροδίου έχουμε:



Όλες οι αντιδράσεις μπορούν να γραφούν ως εξής:

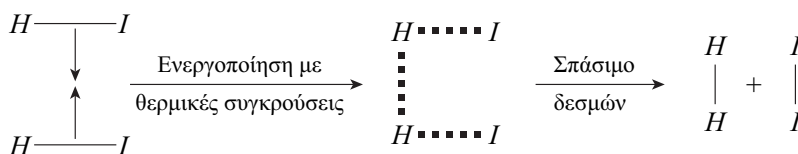


Ολική αντίδραση:

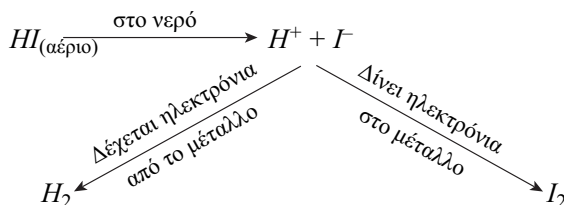


Αν θεωρήσουμε το σύστημα των δύο ηλεκτροδίων, καθαρό "κέρδος" ηλεκτρονίων στο διάλυμα δεν υπάρχει γιατί όπως είπαμε όσα εισέρχονται μέσω του λευκόχρυσου εξέρχονται σε ίσο ρυθμό μέσω του ηλεκτροδίου του Ροδίου. Δηλαδή η "καθαρή" αντίδραση είναι η 1.6. Με άλλα λόγια μια χημική αντίδραση διεξάγεται ηλεκτροχημικά μέσα σε ένα ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα. Η ίδια αντίδραση μπορεί να συντελεσθεί και συμβατικά, όπως λέμε με θερμικές συγκρούσεις. Δύο μόρια HI πρέπει να συγκρουστούν μεταξύ τους και αν έχουν αρκετή ενέργεια τότε έχουμε σπάσιμο και ανακατάταξη δεσμών οπότε πάλι παράγονται I_2 και H_2 (σχήμα 1.6). Η κινητική ενέργεια των μορίων είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία γι' αυτό μιλήσαμε παραπάνω για **θερμικές συγκρούσεις**.

Χημική (ή θερμική) αντίδραση



Ηλεκτροχημική (ή ηλεκτρική) αντίδραση

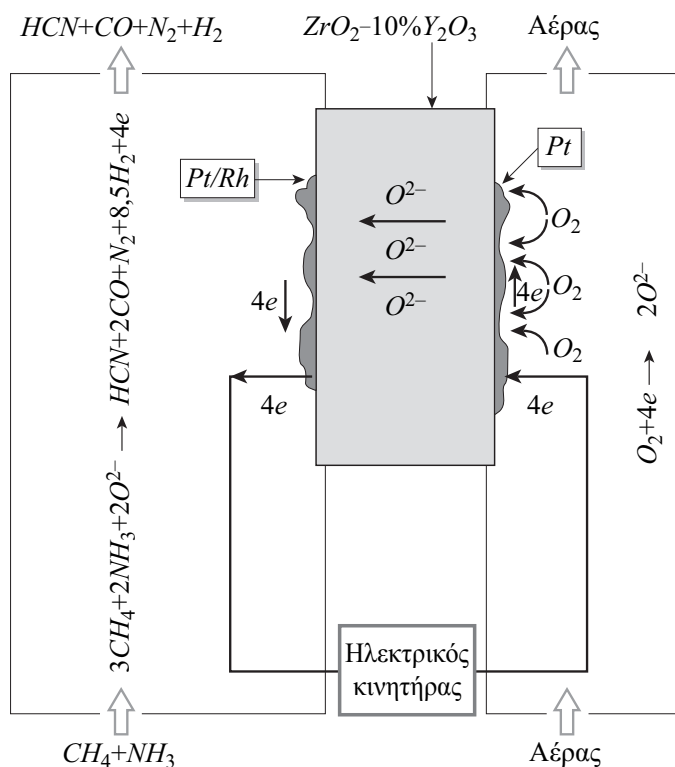


Σχήμα 1.6: Η χημική και η ηλεκτροχημική μέθοδοι διεξαγωγής μιας αντίδρασης

Όπως είναι φανερό υπάρχουν θεμελιώδεις διαφορές μεταξύ του χημικού και του ηλεκτροχημικού τρόπου διεξαγωγής μιας αντίδρασης. Είναι φανερό ότι στον ηλεκτροχημικό τρόπο τα αντιδρώντα δεν συγκρούονται μεταξύ τους αλλά με ξεχωριστούς "καταλύτες μεταφοράς φορτίου" όπως μπορούμε να ονομάσουμε τα δύο ηλεκτρόδια στην επιφάνεια των οποίων λαμβάνει χώρα η ανταλλαγή ηλεκτρονίων. Μια άλλη βασική διαφορά βεβαίως είναι η ευκολία με την οποία μπορεί κανείς να ρυθμίσει τον ρυθμό της αντίδρασης στον ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα απλά ρυθμίζοντας ηλεκτρονικά την ηλεκτρική πηγή. Αυτό γιατί ο ρυθμός της ηλεκτροχημικής αντίδρασης είναι ο ίδιος με τον ρυθμό με τον οποίον η πηγή ωθεί ηλεκτρόνια και τα παίρνει πάλι πίσω.

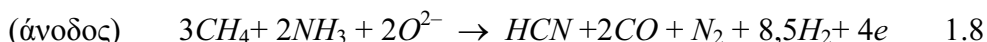
Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται ένα παράδειγμα της αντίστροφης διεργασίας κατά την οποίαν χημικές αντιδράσεις προκαλούν την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος.

Στο σχήμα 1.7 περιγράφεται μια διεργασία που έχει αποδειχθεί πειραματικά με τη χρήση ενός στερεού ηλεκτρολύτη ο οποίος είναι ένα κεραμικό μίγμα ζιρ-

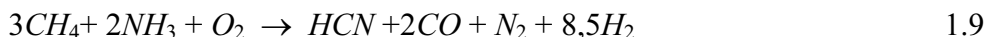


Σχήμα 1.7: Παράδειγμα κυψέλης καυσίμου όπου CH_4 και NH_3 αντιδρούν αυθόρμητα με ηλεκτροχημικά παραγόμενο O^{2-} προς HCN στους 960°C . (Πηγή: Kiratzis, Stoukides: *Journal of the Electrochemical Society*, 1987)

κονίας (ZrO_2) με 10 mole% ύττρια (Y_2O_3). Αυτά τα υλικά γίνονται αγωγοί ιόντων οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες. Η συσκευή αποτελείται από δύο ξεχωριστά διαμερίσματα το ένα από τα οποία διαρρέεται από αέρα ενώ το άλλο από αέριο μίγμα μεθανίου και αμμωνίας. Ο ηλεκτρολύτης περικλείεται από δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια που ενεργούν και σαν καταλύτες. Λόγω του ότι το οξυγόνο στην πλευρά του αέρα έχει μεγαλύτερο χημικό δυναμικό (ή αλλιώς ελεύθερη ενέργεια ανά μόριο) απ' ότι στη πλευρά του καυσίμου *αυθόρμητα* προσλαμβάνει ηλεκτρόνια από τον λευκόχρυσο (αφού βέβαια προσροφηθεί πάνω στην επιφάνειά του) και μεταφέρεται μέσα στον ηλεκτρολύτη υπό μορφή ιόντων O^{2-} (αυτό το ηλεκτρόδιο είναι η κάθοδος όπου συμβαίνει η αναγωγή του οξυγόνου). Στην άλλη πλευρά του ηλεκτρολύτη (άνοδος όπου συμβαίνει αναγωγή) τα ιόντα εκφορτίζονται και αποδίδουν τα ηλεκτρόνια στο μέταλλο Λευκοχρύσου/Ροδίου ενώ συγχρόνως αντιδρούν με το μεθάνιο και την αμμωνία καταλυτικά (αφού βεβαίως και το μεθάνιο και η αμμωνία προσροφηθούν στο καταλυτικό μέταλλο). Τα δύο μέταλλα μπορούν να συνδεθούν με κάποιο εξωτερικό κύκλωμα για παράδειγμα ένα ηλεκτρικό κινητήρα. Έτσι έχουμε σύγχρονη παραγωγή ενός προϊόντος- κλειδιού για τη χημική βιομηχανία (το υδροκυάνιο είναι η κύρια πρώτη ύλη για την παραγωγή πλαστικών και μια σειρά άλλα προϊόντα) και ηλεκτρικής ισχύος. Αν θελήσουμε να γράψουμε την ολική δράση έχουμε:



Ολική αντίδραση



Αν η αντίδραση αυτή διεξαγόταν όχι με ηλεκτροχημικό τρόπο τότε θα παίρναμε θερμότητα που θα μπορούσε επίσης να μετατραπεί σε μηχανικό έργο μέσω μιας θερμικής μηχανής. Στον ηλεκτροχημικό τρόπο όμως όπως είπαμε μεγαλύτερο ποσοστό της ενέργειας της αντίδρασης μετατρέπεται σε μηχανικό έργο και η διεργασία έχει μεγαλύτερη απόδοση. Έτσι αυτή η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια θα μπορούσε στο εργοστάσιο παραγωγής υδροκυανίου να χρησιμοποιηθεί για παράδειγμα για τη λειτουργία του εσωτερικού του μεταφορικού συστήματος.

1.3 Η σχέση της Ηλεκτροχημείας με άλλες επιστήμες

Είπαμε ότι ουσιαστικά το αντικείμενο της Ηλεκτροχημείας είναι η μελέτη των ηλεκτρισμένων διεπιφανειών. Παραδοσιακά έχει ξεκινήσει σαν κλάδος της *Φυσικοχημείας* η οποία με τη σειρά της χρησιμοποιεί βασικές έννοιες της *Θερμοδυναμικής*, *Στατιστικής Μηχανικής* και *Κβαντικής Θεωρίας*. Επίσης δανείζεται έννοιες και θεωρίες από συγγενικές περιοχές της επιστήμης όπως για παράδειγμα την *Χημεία των Επιφανειών* (Surface Chemistry). Από την άλλη πλευρά συμβάλλει στην περαιτέρω ανάπτυξη αυτών των περιοχών. Η περιοχή της *Χημείας των Επιφανειών* περιλαμβάνει μελέτη επιφανειών οι οποίες κάτω από πραγματικές συνθήκες πάντα καλύπτονται από φιλμ υγρασίας οπότε αμέσως έχουμε δημιουργία μιας ηλεκτρισμένης διεπιφάνειας. Η *Φυσικοχημεία* περιλαμβάνει θεωρίες για την *υγρή*, *στερεά* και *αέριο* κατάσταση ως επίσης και για τη *κατάσταση διάλυσης* οι οποίες όπως είναι φανερό χρησιμοποιούνται και στην Ηλεκτροχημεία ειδικά στην περιοχή των διαλυμάτων ιόντων. Επί πλέον η *Χημική Κινητική* η οποία μελετά τις ταχύτητες των χημικών αντιδράσεων υπεισέρχεται στην Ηλεκτροχημεία.

Γενικά πολλές περιοχές της Χημείας έχουν την αρχή τους στην Ηλεκτροχημεία. Για παράδειγμα ο τρίτος νόμος της Θερμοδυναμικής (που λέει ότι η εντροπία ενός καθαρού τέλειου κρυστάλλου είναι μηδέν στη απόλυτη θερμοκρασία του μηδενός δηλαδή στους $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$) έχει εξαχθεί από παρατηρήσεις της μεταβολής του δυναμικού ηλεκτρολυτικών στοιχείων με τη θερμοκρασία. Οι έννοιες το *pH* και της σταθεράς διάστασης K_a που θα δούμε στα επόμενα κεφάλαια έχουν ξεκινήσει από τη μελέτη της Ηλεκτροχημείας των ιοντικών διαλυμάτων. Επίσης η μελέτη της ταχύτητας των αντιδράσεων ιόντων βασίζεται στην ηλεκτροχημική έννοια της "ενεργότητας" των ιόντων μέσα σε διάλυμα. Επί πλέον η *ηλεκτρόλυση*, η *απόθεση μετάλλων* ή *σύνθεση ουσιών στα ηλεκτρόδια*, και *σύγχρονες μέθοδοι χημικής ανάλυσης* βασίζονται σε ηλεκτροχημικά φαινόμενα. Πολλά βιολογικά μόρια υπάρχουν στην κolloειδή κατάσταση (δηλαδή σωματίδια διαμέτρου $0.1\text{--}1\text{ }\mu$) και η σταθερότητά τους στα βιολογικά υγρά εξαρτάται την περίπτωση φορτίου που αναπτύσσεται στην επιφάνεια τους όντας σε επαφή με το περιβάλλον διάλυμα.

Πολλές εφαρμογές υπάρχουν στο πεδίο της Μεταλλουργίας: η παραγωγή μετάλλων από τις ενώσεις τους σε τήγματα αλάτων, ο διαχωρισμός μετάλλων από μίγματά τους σε διαλύματα, και η προστασία τους από τη διάβρωση βασίζονται σε ηλεκτροχημικές διεργασίες.

Πολλές εφαρμογές υπάρχουν στη βιομηχανία όπως η παραγωγή αλουμινίου από ηλεκτρόλυση τήγματος που περιέχει το οξειδίό του. Αυτή η μέθοδος έριξε το κόστος του αλουμινίου από $\approx \$200/\text{Kg}$ στα $\$4/\text{Kg}$. Επίσης η καυστική σόδα και

το χλώριο παράγονται ηλεκτροχημικά. Να μην παραλείψουμε να αναφερθούμε στην πληθώρα μπαταριών μεταξύ των οποίων του μολύβδου στα αυτοκίνητα και του λιθίου στους βηματοδότες. Επί πλέον οι κυψέλες καυσίμου (δηλαδή η μετατροπή χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική με μεγάλη απόδοση) ήδη χρησιμοποιούνται στα διαστημικά οχήματα και θα χρησιμοποιηθούν και στα ηλεκτρικά αυτοκίνητα λόγω των περιβαλλοντικών πιέσεων. Αυτό γιατί όπως είπαμε οι ηλεκτροχημικές διεργασίες δεν μολύνουν το περιβάλλον και παρακάμπτουν και το πρόβλημα εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα που αποτελεί την αιτία του φαινομένου του θερμοκηπίου.

Στη βιολογία έχουμε ήδη αναφέρει ότι μια πιθανή εξήγηση της μεγάλης απόδοσης με την οποία μετατρέπεται η χημική ενέργεια από την καύση της τροφής σε μηχανική κατά τον μεταβολισμό, είναι η τέλεση στο μιτοχόνδριο ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Επί πλέον η διαβίβαση μηνυμάτων δια μέσου των νεύρων γίνεται με την βοήθεια ηλεκτρικών σημάτων, ενώ η σταθερότητα του αίματος το οποίο είναι ένα κolloειδές αιώρημα οφείλεται στο επιφανειακό φορτίο των μακρομορίων που το αποτελούν το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα την αμοιβαία απώθηση των σωματιδίων (αυτό το φαινόμενο είναι γνωστό σαν *ηλεκτροστατική σταθεροποίηση*). Επίσης η δημιουργία θρόμβων του αίματος που προκαλούν καρδιακές προσβολές επηρεάζονται από το ηλεκτρικό φορτίο πάνω στα τοιχώματα των αρτηριών και στην επιφάνεια των κolloειδών σωματιδίων του αίματος.

Υπάρχουν όμως εφαρμογές και στη γεωλογία στην εξήγηση της συμπεριφοράς ορισμένων τύπων εδάφους. Η μετακίνηση γήινων στρωμάτων υπό πίεση οφείλεται στο ιξώδες τους. Αυτά μπορεί να θεωρηθούν σαν υδατικά αιωρήματα στερεών μεγάλου ιξώδους (όπως μια πηχτή κρέμα). Τέτοια αιωρήματα παρουσιάζουν *θιξοτροπία* (*thixotropy*) (ξαφνική μείωση του ιξώδους τους κάτω από ορισμένες συνθήκες) ο βαθμός της οποίας εξαρτάται από την αλληλεπίδραση των επιφανειακών φορτίων των σωματιδίων τους. Αυτά όμως εξαρτώνται από την συγκέντρωση των ιόντων μέσα στο εδαφικό αιώρημα. Άρα ορισμένες φορές η προσθήκη ιοντικών διαλυμάτων στο έδαφος μπορεί να προκαλέσει σημαντική μείωση του ιξώδους τους και άρα τάση προς "ροή" και μετακίνηση.

Τελικά πρέπει να πούμε ότι η Ηλεκτροχημεία έχει πιο στενή σύνδεση με τη *Φυσική* απ' ότι έχει η Χημεία επειδή μελετά ηλεκτρικά πεδία και ρεύματα. Είναι φανερό ότι για τη μελέτη των διεπιφανειών που είναι το αντικείμενο της Ηλεκτροχημείας, είναι απαραίτητο να γνωρίζει κανείς τις βασικές αρχές της *Μεταλλογνωσίας*, *Ηλεκτρονικής Θεωρίας* και *Υδροδυναμικής Θεωρίας*. Επί πλέον όπως είπαμε διεπιφάνειες υπάρχουν σχεδόν παντού και το εύρος των θεμάτων όπου οι ιδιότητες ηλεκτρισμένων διεπιφανειών και η μεταφορά φορτίου δια μέσου αυτών αποτελούν τις κυρίαρχες διεργασίες, είναι πάρα πολύ μεγάλο. Στην πραγματικότητα κανένας άλλος κλάδος της *Φυσικοχημείας* δεν υπεισέρχεται σε τέτοιο εύρος

διαφορετικών επιστημονικών περιοχών. Αυτή ακριβώς η εμπλοκή με τόσο πολλές περιοχές της επιστήμης οδηγήσει στο μέλλον στο να διδάσκεται η Ηλεκτροχημεία σαν ξεχωριστός επιστημονικός κλάδος και όχι σαν κλάδος της *Φυσικοχημείας*. Άλλωστε υπάρχει η σύγχρονη τάση να ξεφύγουμε από τους παραδοσιακούς διαχωρισμούς των επιστημών όπως *Οργανική και Ανόργανη Χημεία* και να δημιουργήσουμε καινούργιους κλάδους όπως για παράδειγμα η *Επιστήμη των Υλικών* που μελετά γενικώς τη στερεά κατάσταση και συνδυάζει τη *Μεταλλουργία, Φυσική και Χημεία*. Το ίδιο γίνεται και με τον καινούργιο κλάδο της *Μετατροπής Ενέργειας* που συνδυάζει τις αρχές της Πυρηνικής, Ηλεκτροχημικής, Φωτοβολταϊκής, Θερμιονικής και Μαγνητικο-υδροδυναμικής μετατροπής ενέργειας. ***Κατ' ανάλογο τρόπο η Ηλεκτροχημεία θα μελετά τα φαινόμενα τα σχετικά με τις ηλεκτρισμένες διεπιφάνειες και τη μεταφορά φορτίου δια μέσου αυτών, που συναντώνται στη Χημεία, Μεταλλουργία, Βιολογία, Μηχανική και σε όλες τις άλλες επιστημονικές περιοχές.***

Από τα παραπάνω είναι φανερό ότι η Ηλεκτροχημεία ίσως είναι η επιστήμη που θα πρέπει να στηριχθούμε τον 21^ο αιώνα για να δημιουργήσουμε ένα αυτάρκη πολιτισμό με πλούσια ενεργητικά αποθέματα και που δεν θα στηρίζεται στην συνεχή χρήση πετρελαίου και ορυκτού άνθρακα για την επιβίωσή του. Αυτό όπως είπαμε μπορεί να επιτευχθεί με την εξάπλωση των κυψελών καυσίμου σαν πηγών ενέργειας που και πιο αποδοτικές είναι από τις θερμικές μηχανές αλλά και δεν μολύνουν το περιβάλλον. Η ενέργεια μπορεί να μεταφέρεται και να αποθηκεύεται υπό μορφή μόνο ηλεκτρική και για να αποφύγουμε περαιτέρω αύξηση του CO_2 ίσως θα πρέπει να στραφούμε σε μια οικονομία βασισμένη στο υδρογόνο. Προς αυτή την κατεύθυνση βέβαια θα βλέπουμε όλο και περισσότερες διεργασίες να έχουν ηλεκτροχημική βάση. Παράλληλα μπορεί να εξαπλωθεί η χρήση άλλων μορφών ενέργειας όπως η ηλιακή ή η πυρηνική σύντηξη. Αλλά και αν ακόμη εξακολουθήσουμε να βασιζόμαστε στα ορυκτά καύσιμα θα είναι και πάλι αναγκαίο να στραφούμε σε μια ηλεκτροχημική μετατροπή της ενέργειας τους σε ηλεκτρισμό λόγω της μεγαλύτερης ενεργειακής απόδοσης όπως ήδη προαναφέρθηκε.

1.4 Συμπέρασμα

Προσπαθήσαμε σ' αυτό το κεφάλαιο να δώσουμε τον ορισμό και το αντικείμενο μελέτης της Ηλεκτροχημείας. Είδαμε πόσο εξαπλώνεται το αντικείμενό της σε ένα μεγάλο εύρος περιοχών της ανθρώπινης γνώσης που δικαιολογημένα θα την καθιστούσε ανεξάρτητο πεδίο με αντικείμενο τη μελέτη των ηλεκτρισμένων

διεπιφανειών και της μεταφοράς φορτίου δια μέσου αυτών. Επί πλέον είδαμε ότι πολλά φαινόμενα επιδέχονται εξηγήσεις με ηλεκτροχημική βάση όπως για παράδειγμα ο μεταβολισμός. Τέλος προβλέψαμε ότι η Ηλεκτροχημεία ίσως διαδραματίσει κυρίαρχο ρόλο στην επιστημονική και τεχνολογική ανάπτυξη του επόμενου αιώνα.

Στα επόμενα κεφάλαια θα αναπτύξουμε σε περισσότερο βάθος και σε ποσοτική βάση τις βασικές ηλεκτροχημικές έννοιες που μόνο ποιοτικά αναπτύξαμε προηγουμένως. Πρώτα θα εξετάσουμε τις ιδιότητες των ιοντικών διαλυμάτων για να συνεχίσουμε κατόπιν με την εξέταση των ηλεκτρισμένων διεπιφανειών.