



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ

Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837

ΤΜΗΜΑ ΑΓΡΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ, ΑΓΡΟΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ

Αναλυτική Χημεία

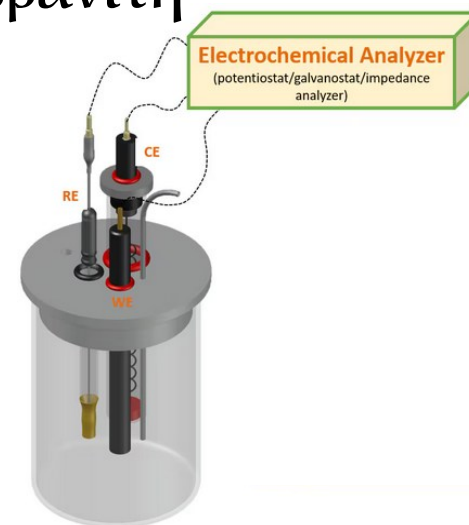
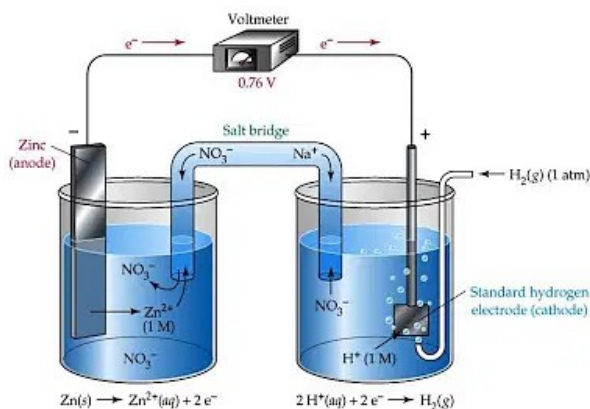
ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

Καθηγητές

Βασίλης Σταθόπουλος

Όλγα Αρβανίτη

Electrochemical Cells



Ψαχνά 2025

Οργάνωση διδασκαλίας του μαθήματος

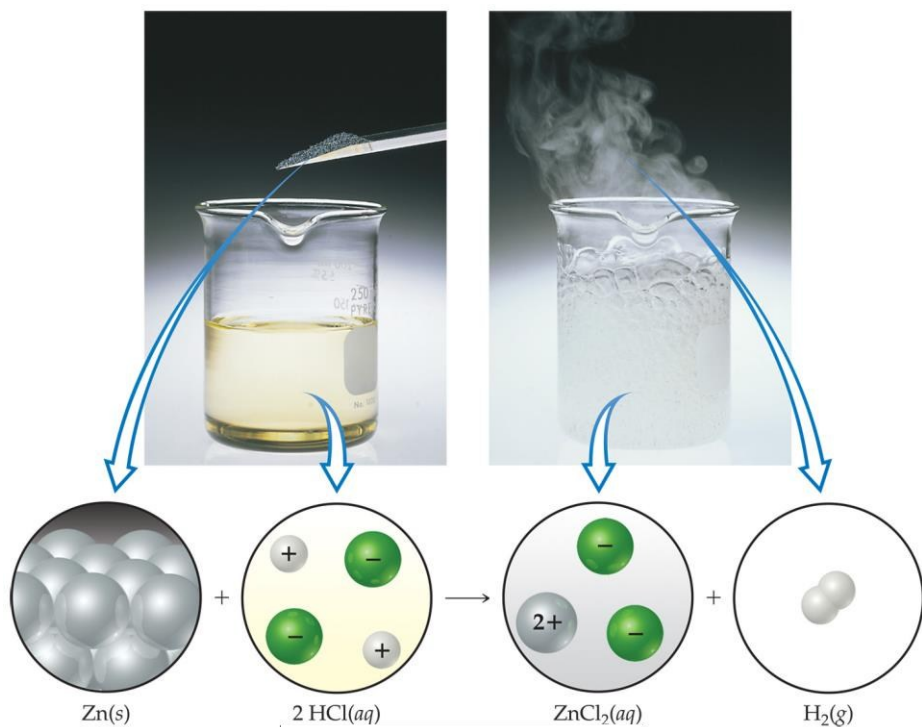
- **Βασικές αρχές ηλεκτροχημείας, Μέτρηση pH, Ηλεκτρόδια και Ποτενσιομετρία**
- Βασικές έννοιες (αριθμός οξείδωσης, φορτίο, ρεύμα, δυναμικό έργο και ελεύθερη ενέργεια), Γαλβανικά στοιχεία, Ο νόμος του Ohm, Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, Ημιαντιδράσεις, Ηλεκτρόδια αναφοράς, Ενδεικτικά ηλεκτρόδια, Εκλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων, Μέτρηση pH, Χημικοί αισθητήρες στερεάς κατάστασης, Ημιαγωγοί, δίοδοι, τρανζίστορ.

Βασικές έννοιες

Αριθμοί οξείδωσης



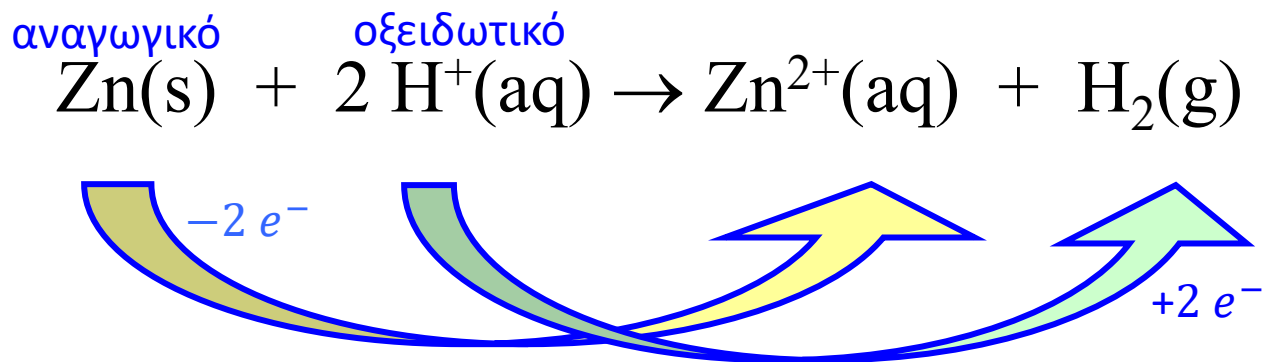
Για την κατανόηση των μεταβολών – μετακινήσεων ηλεκτρονίων έχουμε συμφωνήσει – ορίσει τους **αριθμούς οξείδωσης**.



Βασικές έννοιες

Μεταφορά Ηλεκτρονίων

Στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις υπάρχει ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ των αντιδραστηρίων:



- Αναγωγικό μέσο (ψευδάργυρος): δίνει ηλεκτρόνια και οξειδώνεται:
(Loss of Electrons = Oxidation, LEO)
- Οξειδωτικό μέσο (υδρογόνο): παίρνει ηλεκτρόνια και ανάγεται:
(Gain of Electrons = Reduction, GER)
- Οξείδωση: **απώλεια** ηλεκτρονίων, **αύξηση** του αριθμού οξείδωσης ($\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$)
- Αναγωγή: **κέρδος** ηλεκτρονίων, **μείωση** του αριθμού οξείδωσης ($\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$)
- Ηλεκτρικό φορτίο: σε Coulomb (C)
- Ηλεκτρικό ρεύμα: σε Ampère (A), ποσότητα φορτίου ανά δευτερόλεπτο

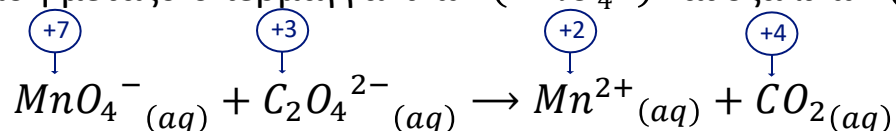
Πώς ισοσταθμίζουμε μια οξειδοαναγωγική αντίδραση

1. Γράφουμε τους αριθμούς οξείδωσης για να καθορίσουμε ποιο είναι το οξειδωτικό και ποιο το αναγωγικό
2. Γράφουμε τις ημιαντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής
3. Ισοσταθμίζουμε κάθε μια από τις αντιδράσεις:
 - a) Ισοσταθμίζουμε τη μάζα κάθε στοιχείου εκτός από το H και το O
 - b) Ισοσταθμίζουμε τη μάζα του O προσθέτοντας H_2O
 - c) Ισοσταθμίζουμε τη μάζα του H προσθέτοντας H^+
 - d) Ισοσταθμίζουμε το φορτίο προσθέτοντας ηλεκτρόνια
4. Πολλαπλασιάζουμε τις ημιαντιδράσεις με κατάλληλους συντελεστές, ώστε τα ηλεκτρόνια που χάνονται και αυτά που κερδίζονται να είναι ίσα
5. Προσθέτουμε τις ημιαντιδράσεις και διαγράφουμε τα μέρη που είναι ίδια και στις δύο μεριές
6. Ελέγχουμε την ισοστάθμιση της μάζας στην αντίδραση
7. Ελέγχουμε την ισοστάθμιση του φορτίου στην αντίδραση

Πώς ισοσταθμίζουμε μια οξειδοαναγωγική αντίδραση



Έστω η αντίδραση μεταξύ υπερμαγγανικών (MnO_4^-) και οξαλικών ($C_2O_4^{2-}$) ιόντων:



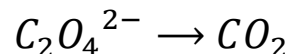
Βρίσκουμε τους αριθμούς οξείδωσης για να καθορίσουμε ποιο είναι το οξειδωτικό και ποιο το αναγωγικό

Το Mn πάει από +7 σε +2, άρα ανάγεται (είναι το οξειδωτικό)

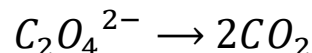
Ο C πάει από +3 σε +4, άρα οξειδώνεται (είναι το αναγωγικό)

Πώς ισοσταθμίζουμε μια οξειδοαναγωγική αντίδραση

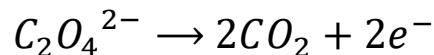
Γράφουμε την ημιαντίδραση της οξείδωσης:



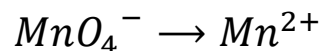
Ισοσταθμίζουμε τη μάζα του C (x2):



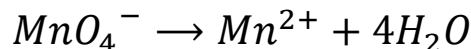
Ισοσταθμίζουμε το φορτίο: Αριστερά έχουμε -2, άρα προσθέτουμε δεξιά $2e^-$



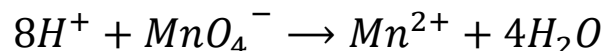
Γράφουμε την ημιαντίδραση της αναγωγής:



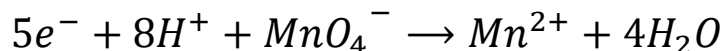
Για να ισοσταθμίσουμε τη μάζα του O προσθέτουμε $4H_2O$ δεξιά:



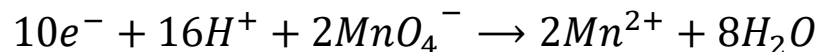
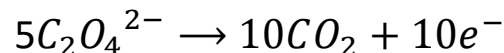
Για να ισοσταθμίσουμε τη μάζα του H προσθέτουμε $8H^+$ αριστερά:



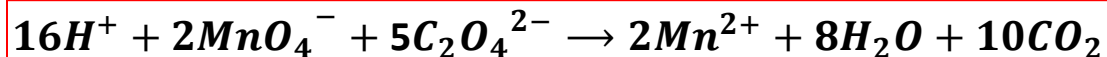
Για να ισοσταθμίσουμε το φορτίο προσθέτουμε $5e^-$ αριστερά:



Για να έχουν οι δύο ημιαντιδράσεις ίσα φορτία, πολλαπλασιάζουμε x5 την πρώτη και x2 τη δεύτερη:



Προσθέτουμε κατά μέλη και έχουμε:



Ηλεκτροχημικές τεχνικές

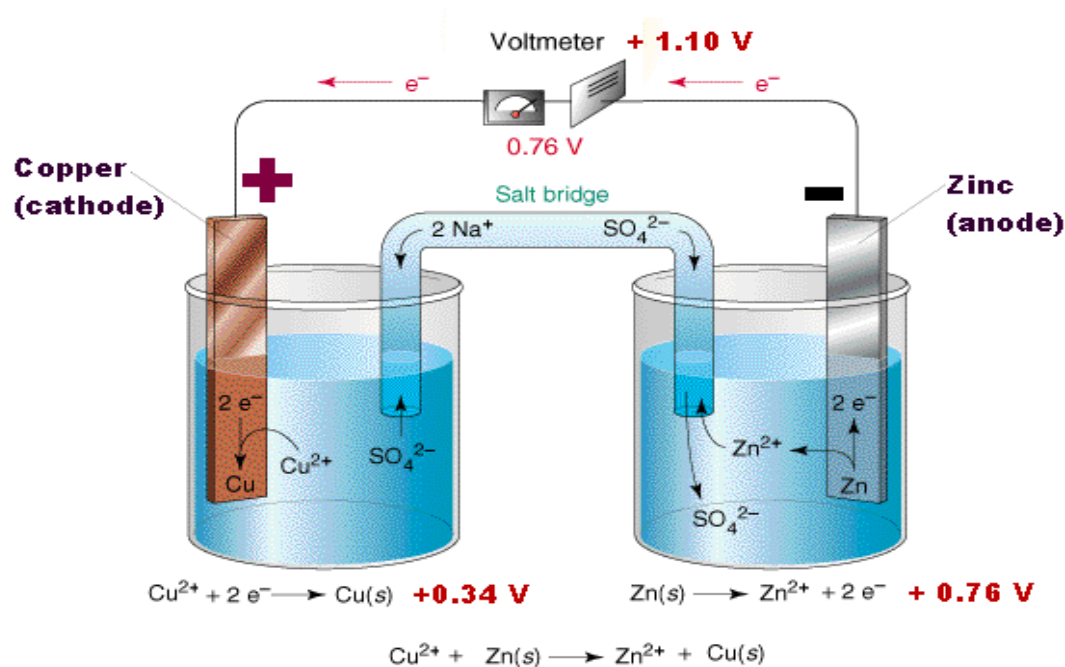
Βασικά πλεονεκτήματα:

- Μικρό κόστος απαιτούμενης οργανολογίας
- Μηδαμινό κόστος μετρήσεων
- Πολύ χαμηλά όρια μετρήσεων
- Μεγάλη ποικιλία προσδιοριζόμενων ενώσεων (ευρεία εφαρμοσιμότητα)
- Δυνατότητα μη καταστροφικών μετρήσεων

Βασικά μειονεκτήματα:

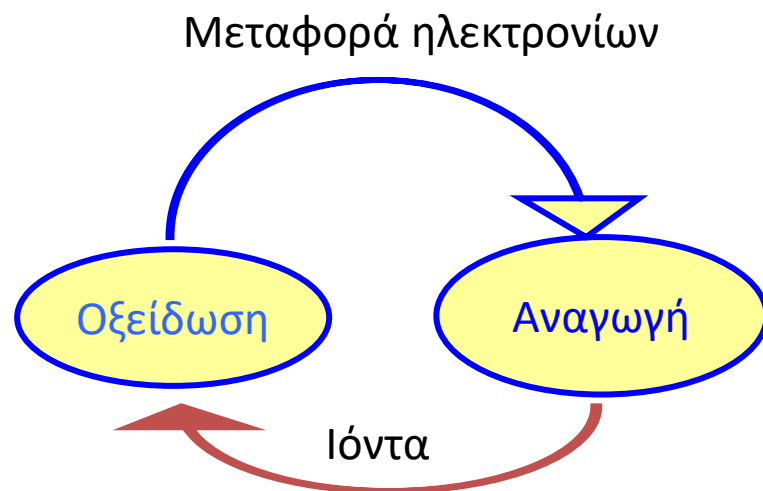
- Παρεμποδίσσεις σημαντικές (για ορισμένες τεχνικές)
- Συχνά παρατηρούμενη αστάθεια αναλυτικού σήματος
- Συχνά σύνθετη / πολύπλοκη θεωρία

Ηλεκτροχημικό κελί (Γαλβανικό)

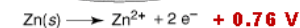
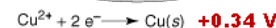
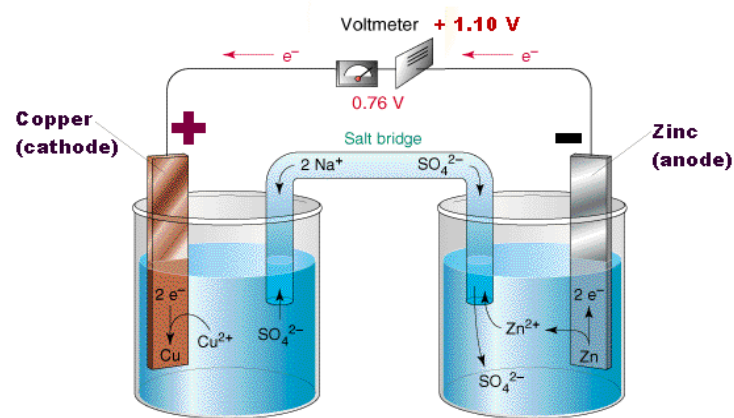
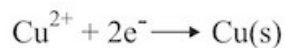
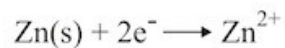
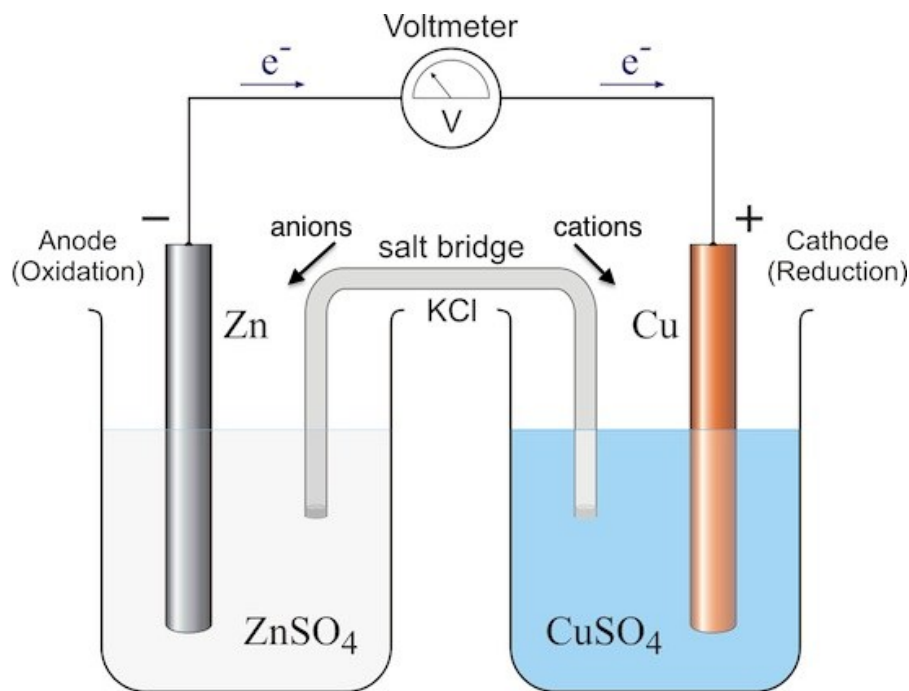


Για παραγωγή ρεύματος, διαχωρίζουμε τους οξειδωτικούς και αναγωγικούς παράγοντες έτσι ώστε η μεταφορά ηλεκτρονίων να γίνεται μέσω ενός εξωτερικού σύρματος.

- ❑ Αυθόρμητη
- ❑ Παράγει ενέργεια
- ❑ Τάση κελιού > 0



Ηλεκτροχημικό κελί (Ηλεκτρολυτικό)



Γαλβανικό κελί (για σύγκριση)

Τα ηλεκτρόνια μετακινούνται από την άνοδο στην κάθοδο στο σύρμα. Τα ανιόντα και τα κατιόντα κινούνται μέσω της γέφυρας αλατιού.

- ❖ Όχι αυθόρμητο
- ❖ Καταναλώνει ενέργεια
- ❖ Τάση κελιού < 0

- ❑ Εκφόρτιση μπαταρίας: γαλβανικό κελί
- ❑ Φόρτιση μπαταρίας: ηλεκτρολυτικό κελί

- Ως **ηλεκτρόδιο** μπορεί να θεωρηθεί μια επιφάνεια επαφής δύο φάσεων, στη μια από τις οποίες η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος πραγματοποιείται με κίνηση ηλεκτρονίων και στην άλλη με κίνηση ιόντων.
- Η μετάβαση από τον ένα τύπο αγωγιμότητας στον άλλο πραγματοποιείται στη **μεσόφαση (interphase)**. Η μεσόφαση δεν είναι απλά μια ενδιάμεση επιφάνεια επαφής αλλά μια ετερογενής περιοχή που αποτελείται από δύο επιμέρους περιοχές σε επαφή.
- Η μια περιοχή της μεσόφασης επεκτείνεται από το ηλεκτρόδιο προς τον ηλεκτρολύτη. Δεν έχει τις ίδιες ιδιότητες και σύνθεση με εκείνες της κύριας μάζας του ηλεκτρολύτη.
- Η άλλη επεκτείνεται από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου προς το εσωτερικό του ηλεκτροδίου. Δεν έχει τις ίδιες ιδιότητες και σύνθεση με εκείνες της κύριας μάζας του ηλεκτροδίου.

- Στη μεσόφαση αναμένεται η ύπαρξη έντονου ηλεκτρικού πεδίου και εξ ορισμού είναι ο χώρος στον οποίο πραγματοποιείται κάθε **ηλεκτροδιακή ημιαντίδραση**, δηλαδή μια αντίδραση στην οποία συμμετέχουν ηλεκτρόνια ως αντιδρώντα ή προϊόντα.
- Το ηλεκτρόδιο από το οποίο εξέρχονται ηλεκτρόνια προς τον ηλεκτρολύτη για να προκαλέσουν αναγωγή σε χημικά σωματίδια ονομάζεται **κάθοδος**
- Το ηλεκτρόδιο στο οποίο εισέρχονται ηλεκτρόνια από τη φάση του ηλεκτρολύτη ως αποτέλεσμα οξείδωσης άλλων χημικών σωματιδίων ονομάζεται **άνοδος**
- Ως υλικά για την κατασκευή ηλεκτροδίων χρησιμοποιούνται καλοί αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος και ημιαγωγά υλικά. Συνήθως επιζητείται τα ηλεκτρόδια να είναι χημικώς αδρανή που προσεγγίζεται ικανοποιητικά από υλικά όπως τα ευγενή μέταλλα (Pt, Au) και οι διάφορες αγωγίμες μορφές του άνθρακα.

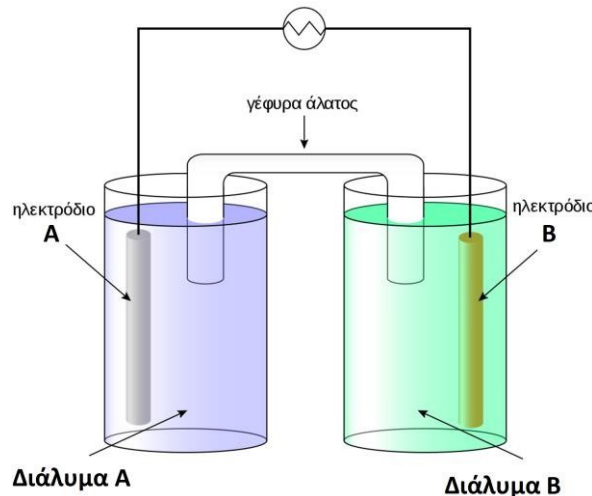
- Ως **ηλεκτρολύτης** είναι συνήθως υδατικό διάλυμα ή γενικά διάλυμα σε πολικό διαλύτη μιας τουλάχιστον ιοντικής ένωσης.
- Κάθε ηλεκτρόδιο σε επαφή με ηλεκτρολύτη αποτελεί ένα **ημιστοιχείο (half-cell)**. Δύο ημιστοιχεία σε επαφή αποτελούν ένα πλήρες **ηλεκτροχημικό στοιχείο**. Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία συμβολίζονται με τυποποιημένο τρόπο.
- π.χ. **Cu** | Cu^{2+} ($a = 0.100 \text{ M}$), Zn^{2+} ($a = 0.050 \text{ M}$) | **Zn**
- Το αριστερό ημιστοιχείο αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο χαλκού σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη που είναι ένα διάλυμα ιόντων Cu^{2+} και Zn^{2+} με ενεργότητες 0.100 και 0.050 M αντίστοιχα. Το δεξιό ημιστοιχείο αποτελείται από ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου σε επαφή με τον ίδιο ηλεκτρολύτη.
- Η κάθετη γραμμή συμβολίζει την επαφή δύο διαφορετικών φάσεων (ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη) ενώ το κόμμα διαχωρίζει τα συστατικά της ίδιας φάσης.

Ηλεκτροχημικές τεχνικές

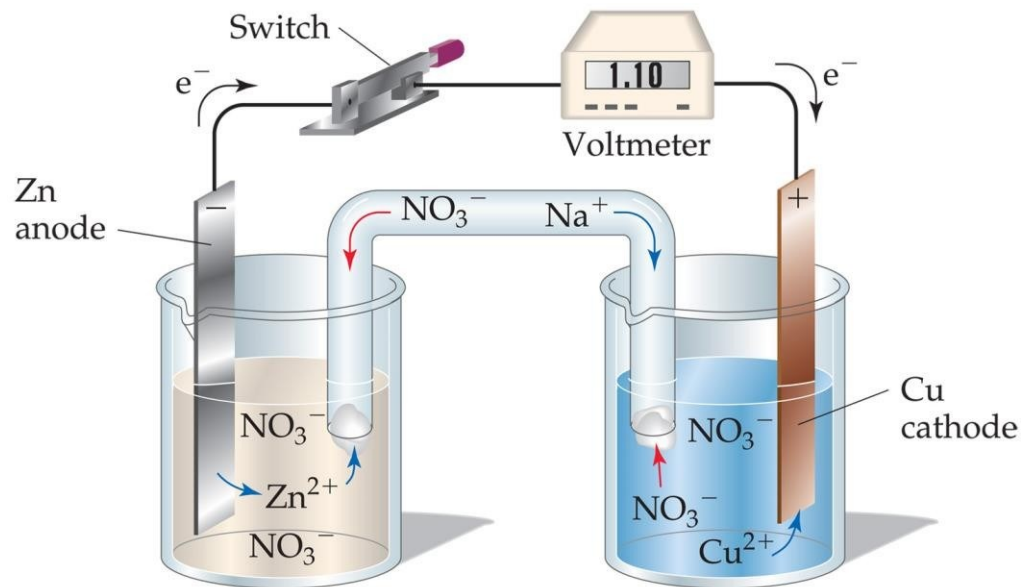


Ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος

- π.χ.2 **Pt**, H_2 ($p = 1.0 \text{ atm}$) | H^+ ($a = 1.000 \text{ M}$) || Ag^+ ($a = 0.100 \text{ M}$) | **Ag**
- Το αριστερό ημιστοιχείο αποτελείται από λευκόχρυσο σε επαφή με αέριο υδρογόνο με μερική πίεση 1 atm (ηλεκτρόδιο υδρογόνου) και με διάλυμα οξέος με ενεργότητα H^+ 1.00 M . Το αριστερό ημιστοιχείο είναι γνωστό και ως **κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (ΚΗΥ)**
- Το δεξί ημιστοιχείο αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο αργύρου σε επαφή με διάλυμα ιόντων αργύρου με ενεργότητα 0.100 M .



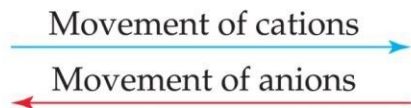
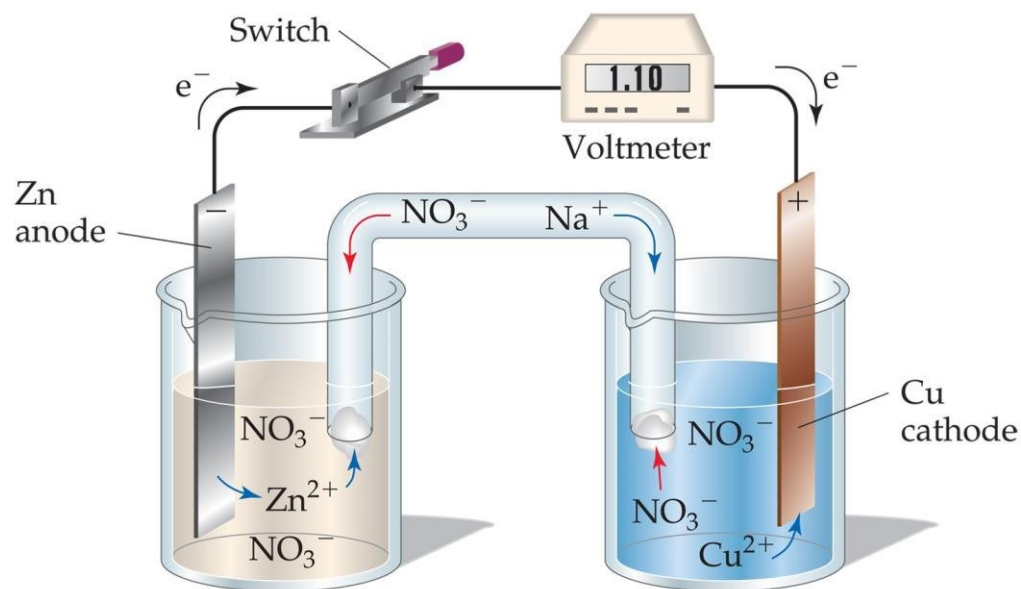
Γαλβανικό Στοιχείο ή Κελί



Movement of cations $\longrightarrow$
Movement of anions $\longleftarrow$

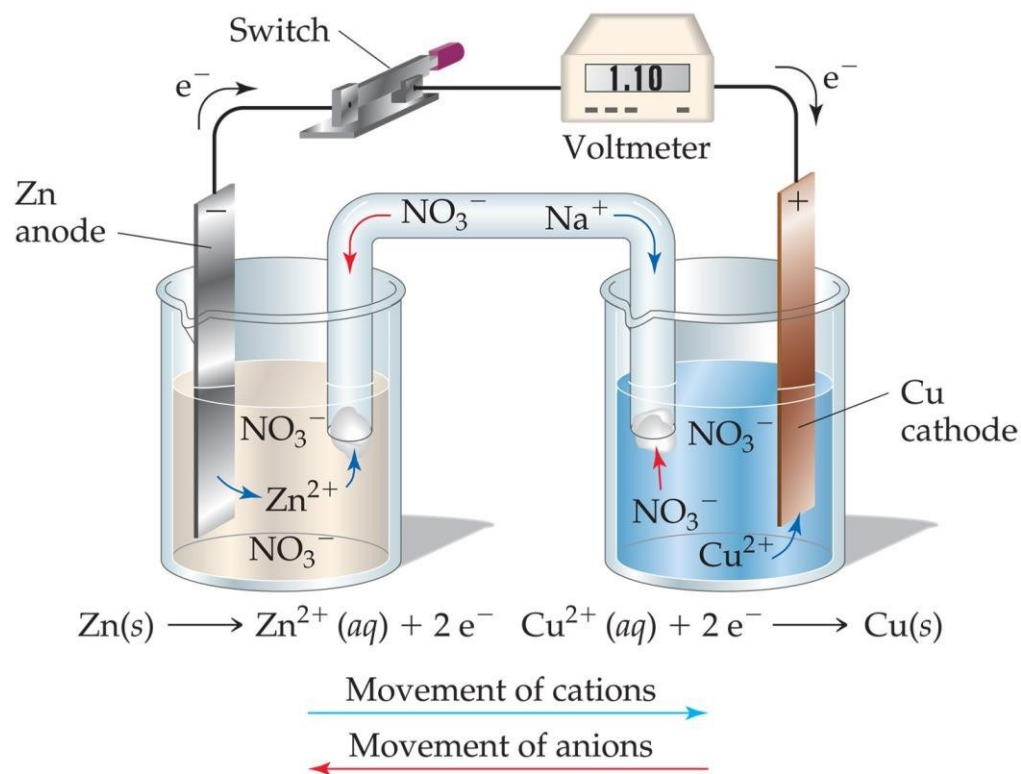
- Ένα γαλβανικό στοιχείο είναι σαν αυτό:
- Η οξείδωση συμβαίνει στην **άνοδο**.
- Η αναγωγή συμβαίνει στην **κάθοδο**.

Γαλβανικό Στοιχείο ή Κελί



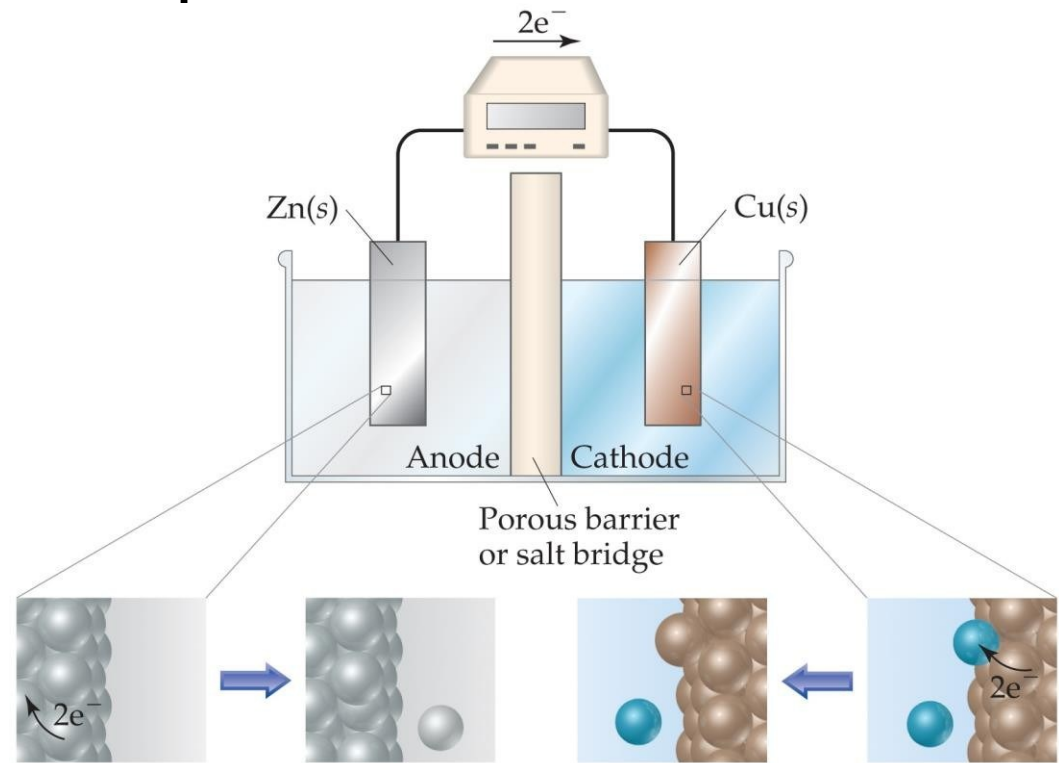
Μόλις έστω και ένα ηλεκτρόνιο μετακινηθεί από την άνοδο στην κάθοδο, τα φορτία σε κάθε ποτήρι ζέσεως δεν θα εξισορροπηθούν και η ροή των ηλεκτρονίων θα σταματήσει.

Γαλβανικό Στοιχείο ή Κελί



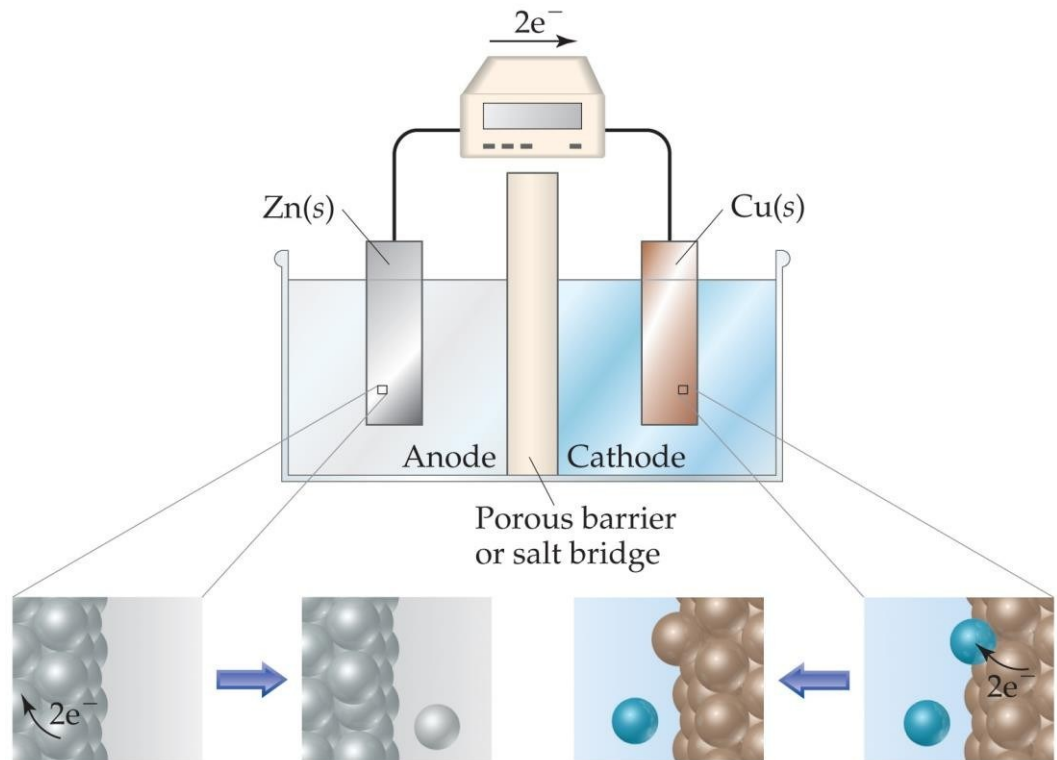
- Ως εκ τούτου, χρησιμοποιούμε μια γέφυρα αλατιού, συνήθως ένα σωλήνα σχήματος U που
- περιέχει διάλυμα αλατιού, για να διατηρεί τα φορτία ισορροπημένα.
- Τα κατιόντα κινούνται προς την κάθοδο.
- Τα ανιόντα κινούνται προς την άνοδο.

Γαλβανικό Στοιχείο ή Κελί



- Στο κελί, τα ηλεκτρόνια αφήνουν την άνοδο και ρέουν μέσω του καλωδίου στην κάθοδο.
- Καθώς τα ηλεκτρόνια εγκαταλείπουν την άνοδο, τα κατιόντα που σχηματίζονται διαλύονται στο διάλυμα, στο διαμέρισμα ανόδου.

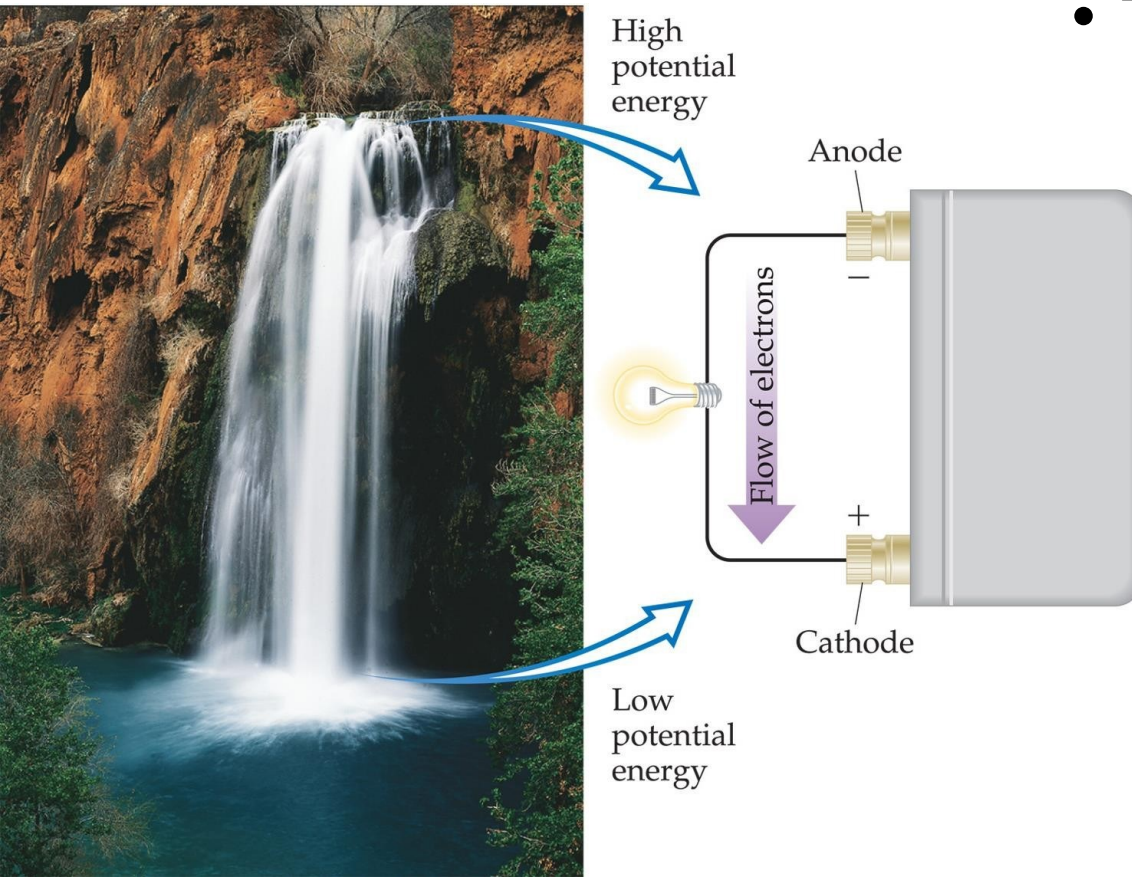
Στοιχείο ή κελί



- Καθώς τα ηλεκτρόνια φτάνουν στην κάθοδο, τα κατιόντα στην κάθοδο έλκονται από την αρνητική πλέον κάθοδο.
- Τα κατιόντα παίρνουν τα ηλεκτρόνια και το ουδέτερο μέταλλο εναποτίθεται στην κάθοδο.

Ηλεκτρικό δυναμικό

- Πως λειτουργεί ο καταρράκτης;
- Τα ηλεκτρόνια; Ρέουν σε μια οξειδωαναγωγική αντίδραση—προς χαμηλότερο δυναμικό.



Ηλεκτρικό δυναμικό

- Η διαφορά δυναμικού ανάμεσα σε άνοδο και κάθοδο καλείται **electromotive force (emf)** ηλεκτρεγερτική δύναμη ΗΕΔ.
- δυναμικό ηλεκτροχημικού στοιχείου **cell potential**
 E_{cell} .

Δυναμικό στοιχείου - κελιού

Το δυναμικό του κελιού μετριέται σε βολτ (V).

$$1 \text{ V} = 1 \frac{\text{J}}{\text{C}}$$

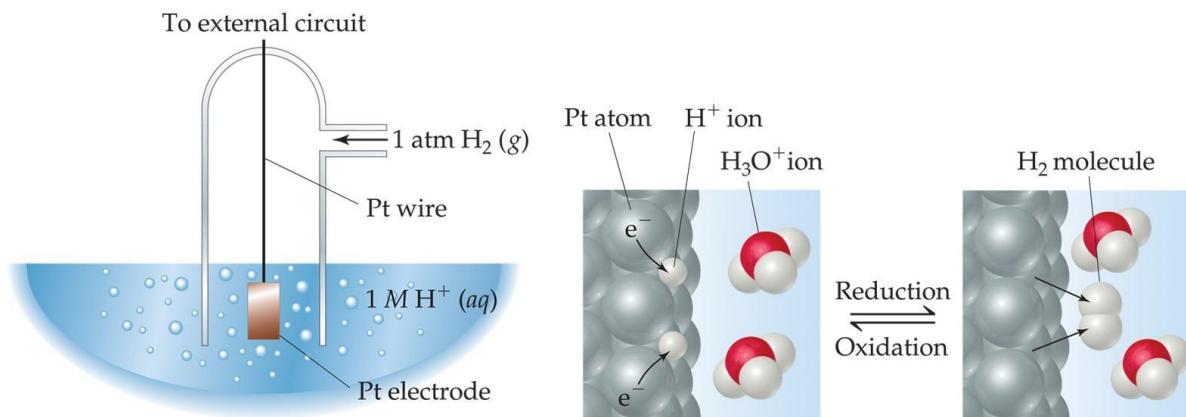
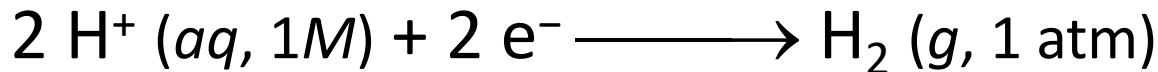
Κανονικά δυναμικά αναγωγής

Potential (V)	Reduction Half-Reaction
+2.87	$\text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{F}^-(\text{aq})$
+1.51	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+1.36	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$
+1.33	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+1.23	$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+1.06	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Br}^-(\text{aq})$
+0.96	$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+0.80	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$
+0.77	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
+0.68	$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$
+0.59	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{OH}^-(\text{aq})$
+0.54	$\text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq})$
+0.40	$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 4 \text{OH}^-(\text{aq})$
+0.34	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$
0 [defined]	$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$
-0.28	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$
-0.44	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$
-0.76	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$
-0.83	$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$
-1.66	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$
-2.71	$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$
-3.05	$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$

Δυναμικά
αναγωγής για
πολλά ηλεκτρόδια
έχουν μετρηθεί
και καταγραφεί.

Κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου SHE

- Όλες οι τιμές είναι σε σχέση με το standard hydrogen electrode (SHE).
- Εξ ορισμού το δυναμικό αναγωγής του υδρογόνου είναι 0 V:



Κανονικό δυναμικό ηλεκτροχημικού στοιχείου

Το δυναμικό του κελιού σε κανονικές συνθήκες
μπορεί να βρεθεί μέσω αυτής της εξίσωσης:

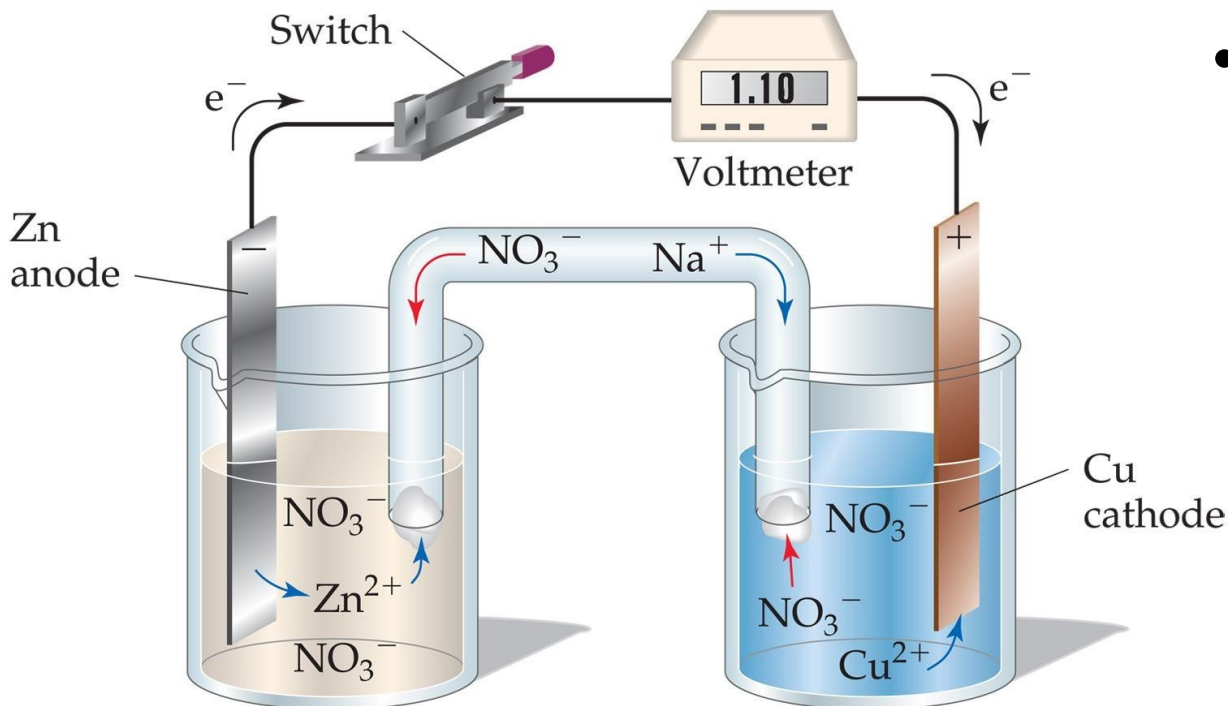
$$E_{\text{c ell}}^{\circ} = E_{\text{red}}^{\circ} (\text{κάθοδος}) - E_{\text{red}}^{\circ} (\text{άνοδος})$$

▪

δυναμικό ηλεκτροχημικού στοιχείου

- Για την οξείδωση σε αυτό το κύτταρο, $E_{\text{red}}^{\circ} = -0.76 \text{ V}$

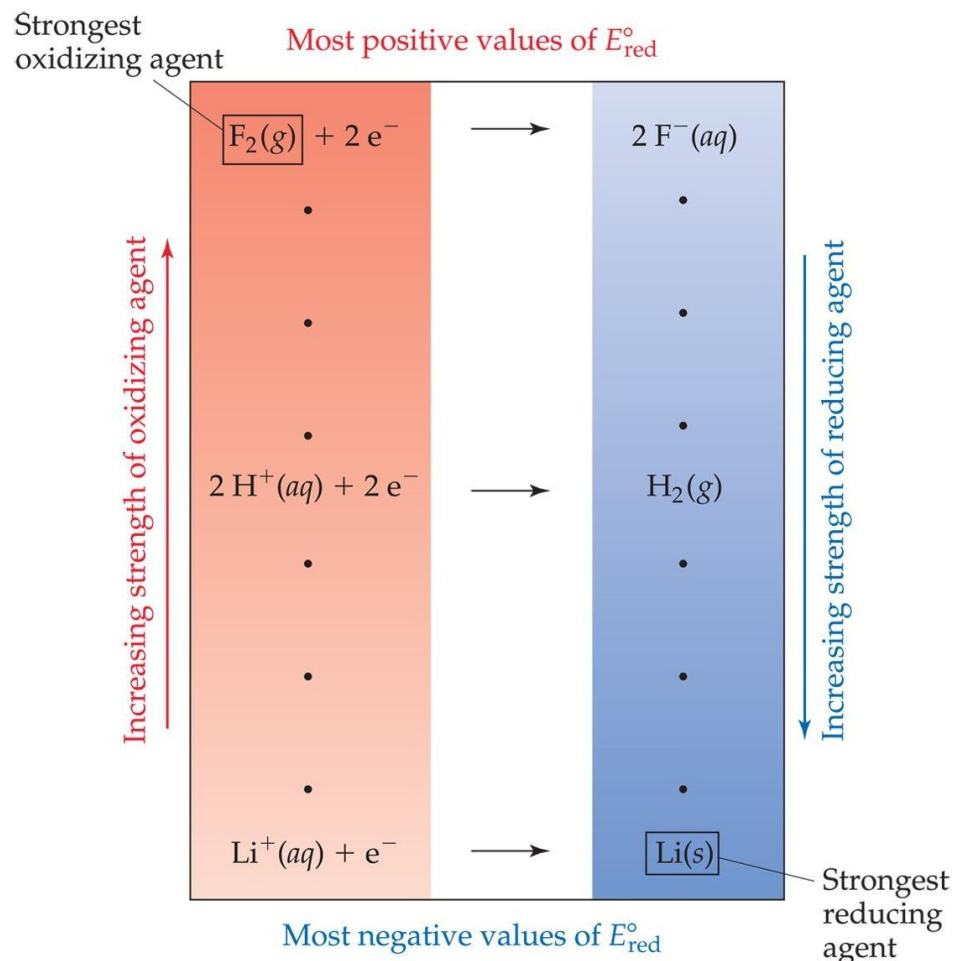
- Για την αναγωγή, $E_{\text{red}}^{\circ} = +0.34 \text{ V}$



δυναμικό ηλεκτροχημικού στοιχείου

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}}^{\circ} &= E_{\text{red}}^{\circ} (\text{κάθοδος}) - E_{\text{red}}^{\circ} (\text{άνοδος}) \\ &= +0.34 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) \\ &= +1.10 \text{ V} \end{aligned}$$

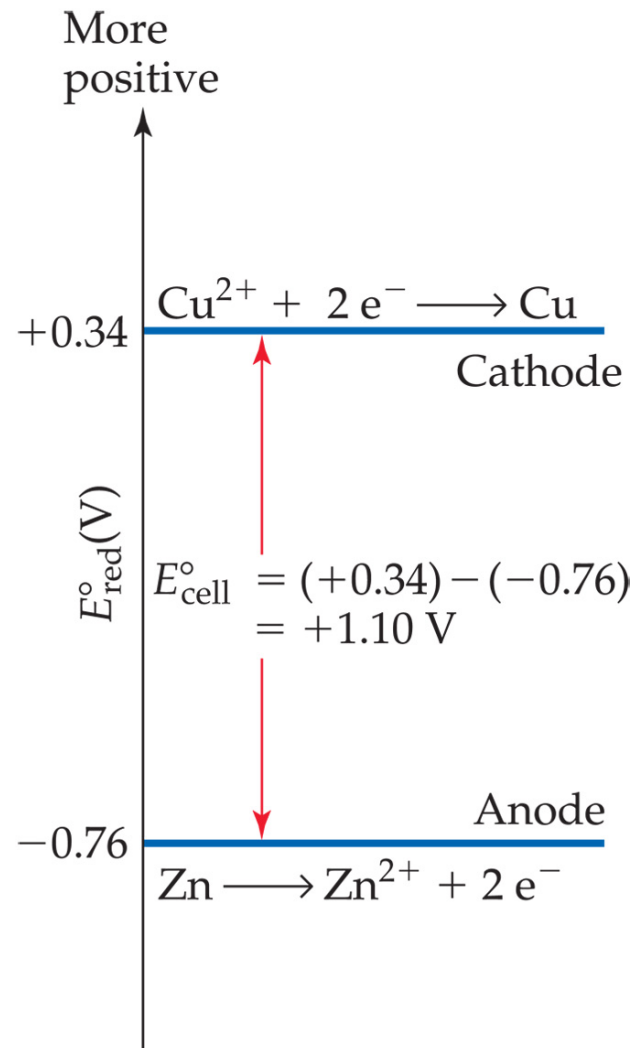
Οξειδωτικά και αναγωγικά μέσα



Τα ισχυρότερα οξειδωτικά μέσα έχουν τα πιο θετικά δυναμικά αναγωγής. Τα ισχυρότερα αναγωγικά μέσα έχουν τα πιο αρνητικά δυναμικά αναγωγής.

Οξειδωτικά και αναγωγικά μέσα

Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά μεταξύ των δύο, τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση του κελιού.



Ελεύθερη Ενέργεια

ΔG για οξειδοαναγωγική αντίδραση

$$\Delta G = -nFE$$

όπου n ο αριθμός moles των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται, F είναι η σταθερά του Faraday.

$$1 F = 96,485 \text{ C/mol} = 96,485 \text{ J/V-mol}$$

Ελεύθερη Ενέργεια

Σε πρότυπες συνθήκες,

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

Εξίσωση Nernst

- Θυμηθείτε ότι: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$
- Αυτό σημαίνει: $-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$

Εξίσωση Nernst

Διαιρώντας κατά μέρη με $-nF$, λαμβάνουμε την εξίσωση **Nernst** :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

ή, με δεκαδικούς λογάριθμους,

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303 RT}{nF} \log Q$$

Εξίσωση Nernst

Σε RT (298 K),

$$\frac{2.303 RT}{F} = 0.0592 \text{ V}$$

και η σχέση γίνεται:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log Q$$

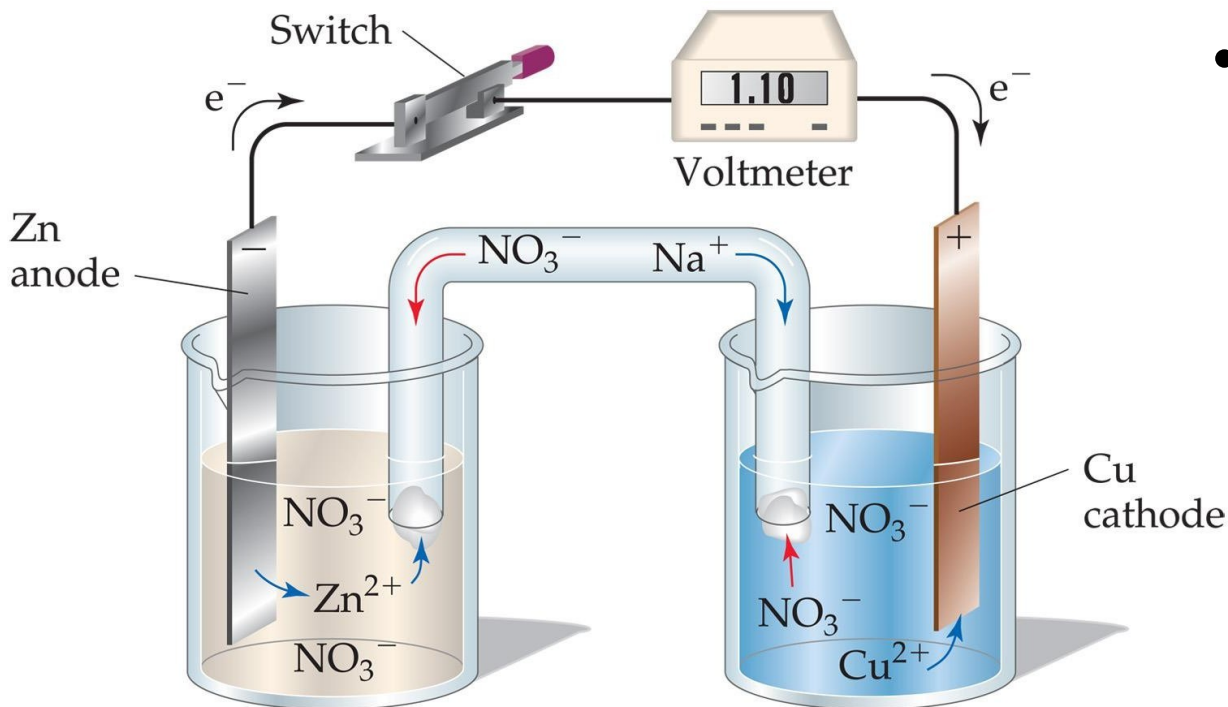
δυναμικό ηλεκτροχημικού στοιχείου

- Για την οξείδωση σε αυτό το κελί,

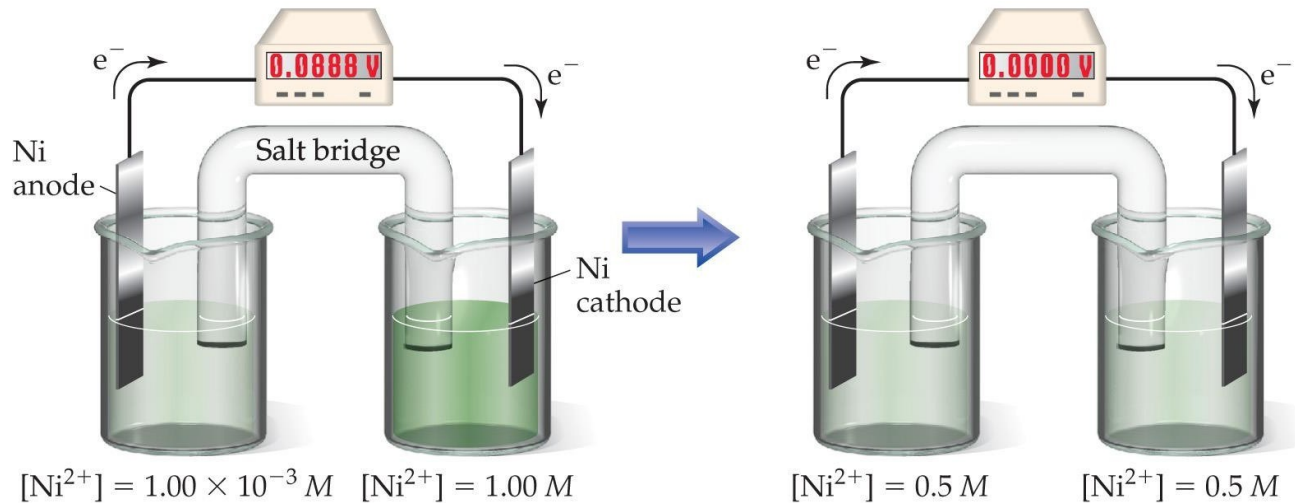
$$E_{\text{red}}^{\circ} = -0.76 \text{ V}$$

- Για την αναγωγή,

$$E_{\text{red}}^{\circ} = +0.34 \text{ V}$$



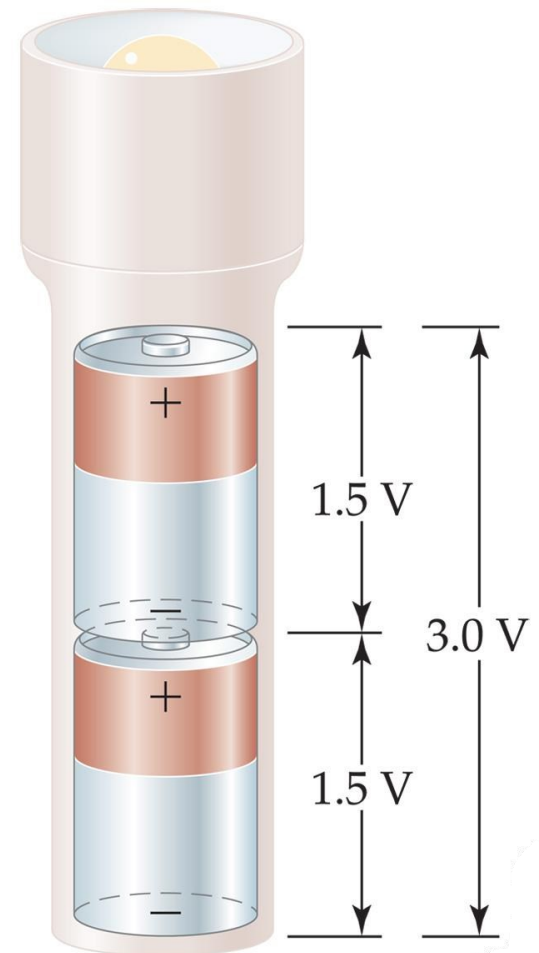
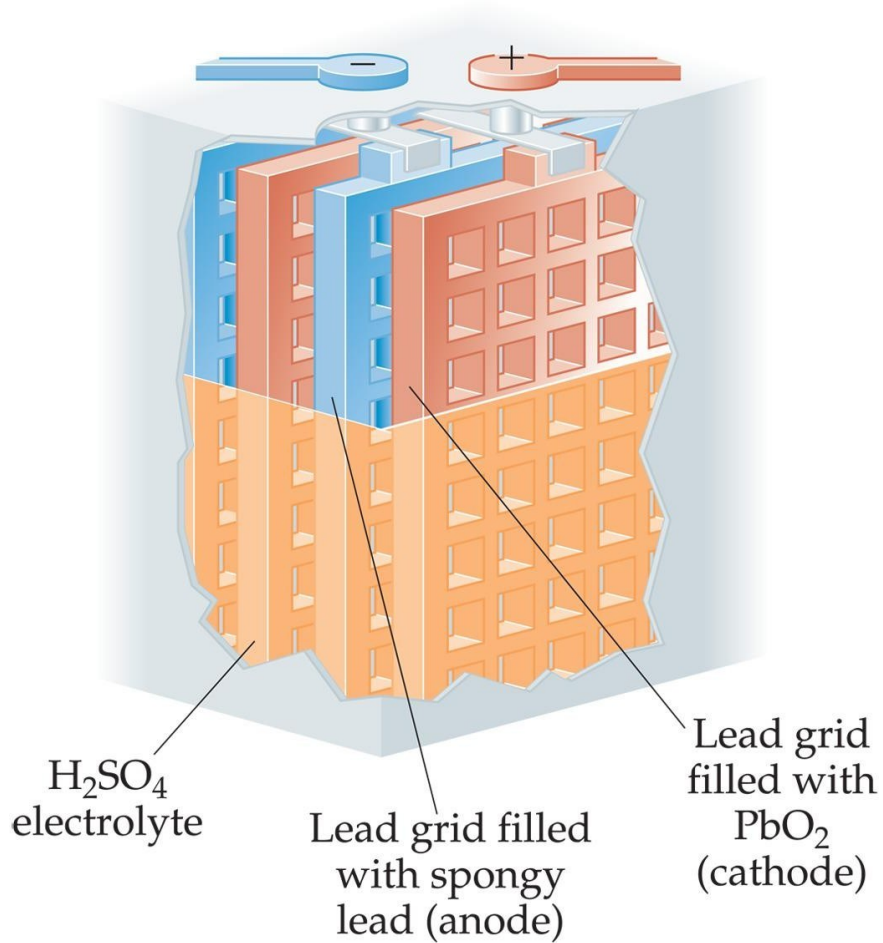
Concentration Cells



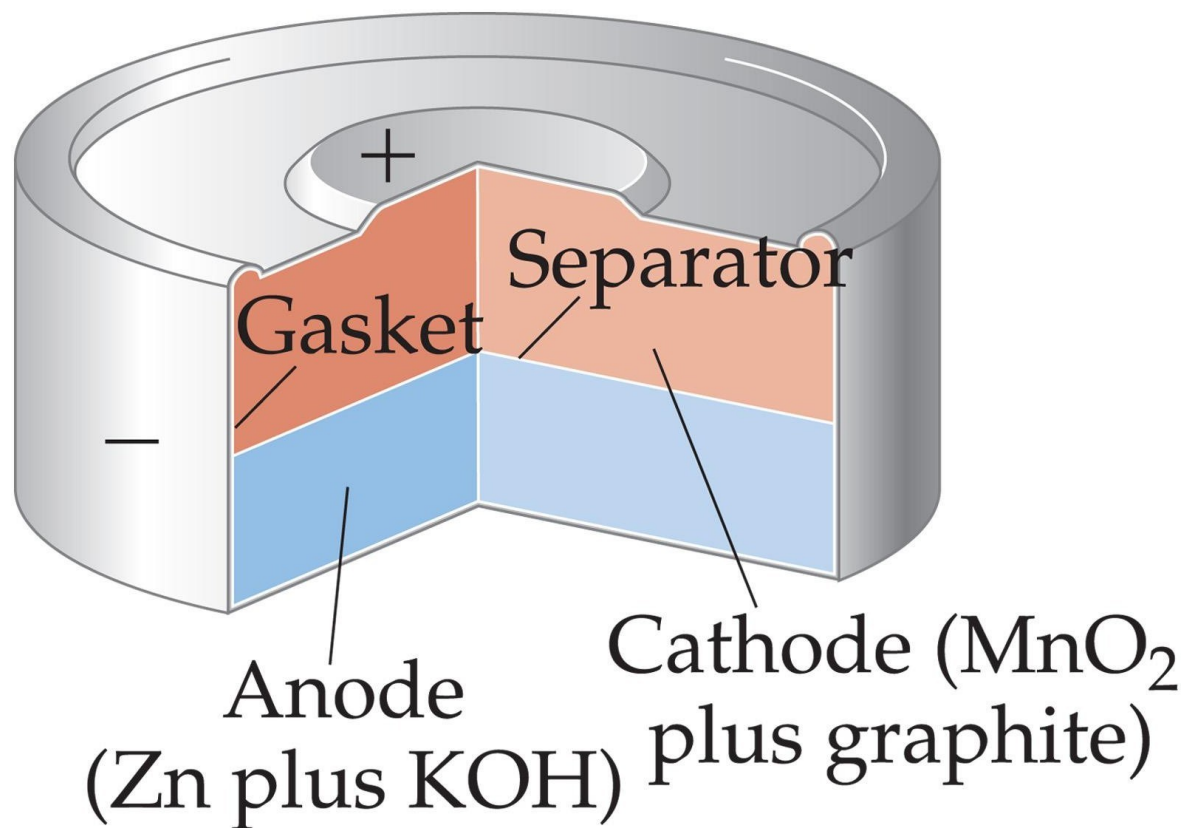
- Παρατηρήστε ότι η εξίσωση Nernst υποδηλώνει ότι θα μπορούσε να δημιουργηθεί ένα κύτταρο που έχει την ίδια ουσία και στα δύο ηλεκτρόδια.
- Για ένα τέτοιο κελί, το E_{cell}° θα ήταν 0, αλλά το Q όχι.
- Επομένως, εφόσον οι συγκεντρώσεις είναι διαφορετικές, το E δεν θα είναι 0.

Εφαρμογές οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων

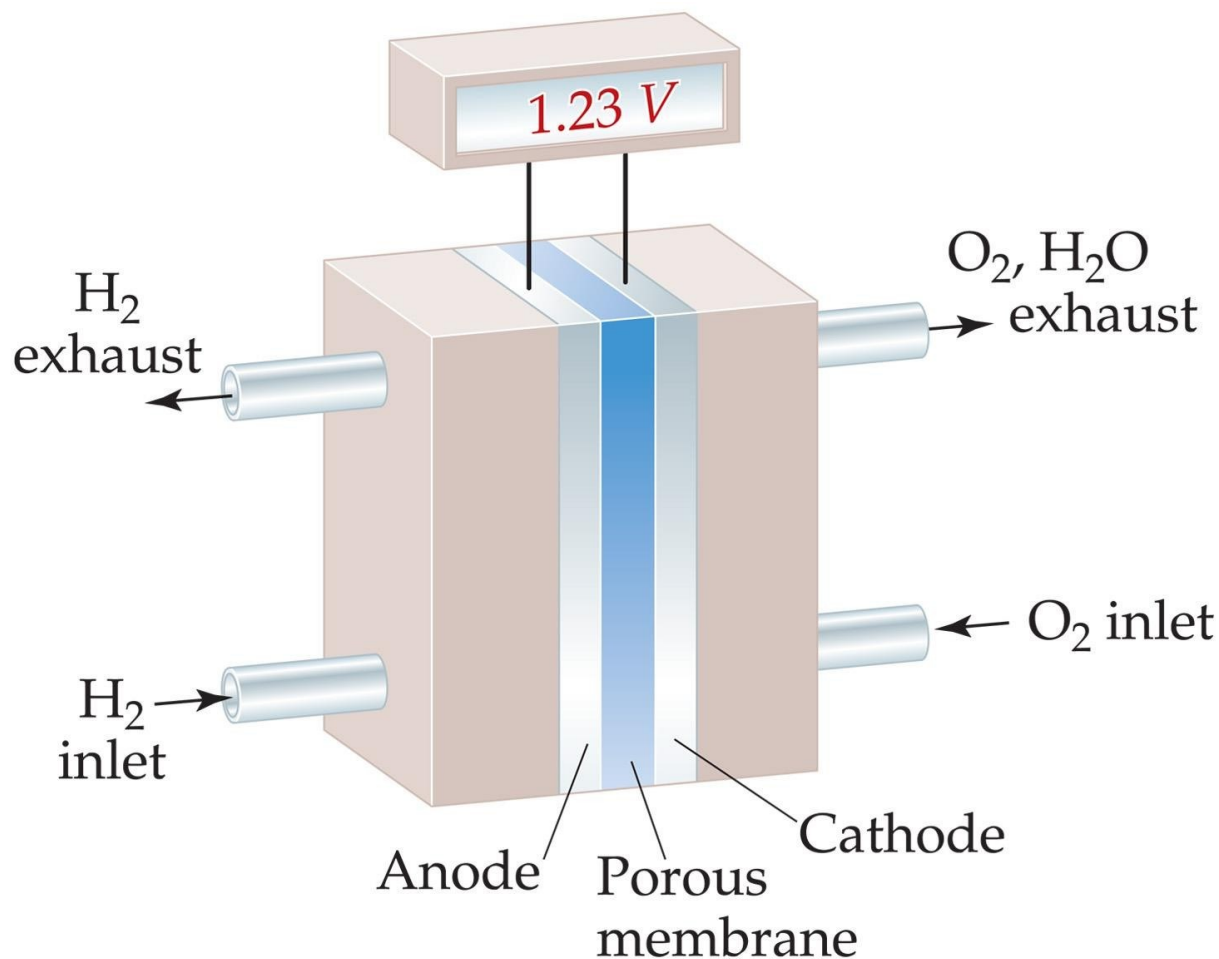
Μπαταρίες



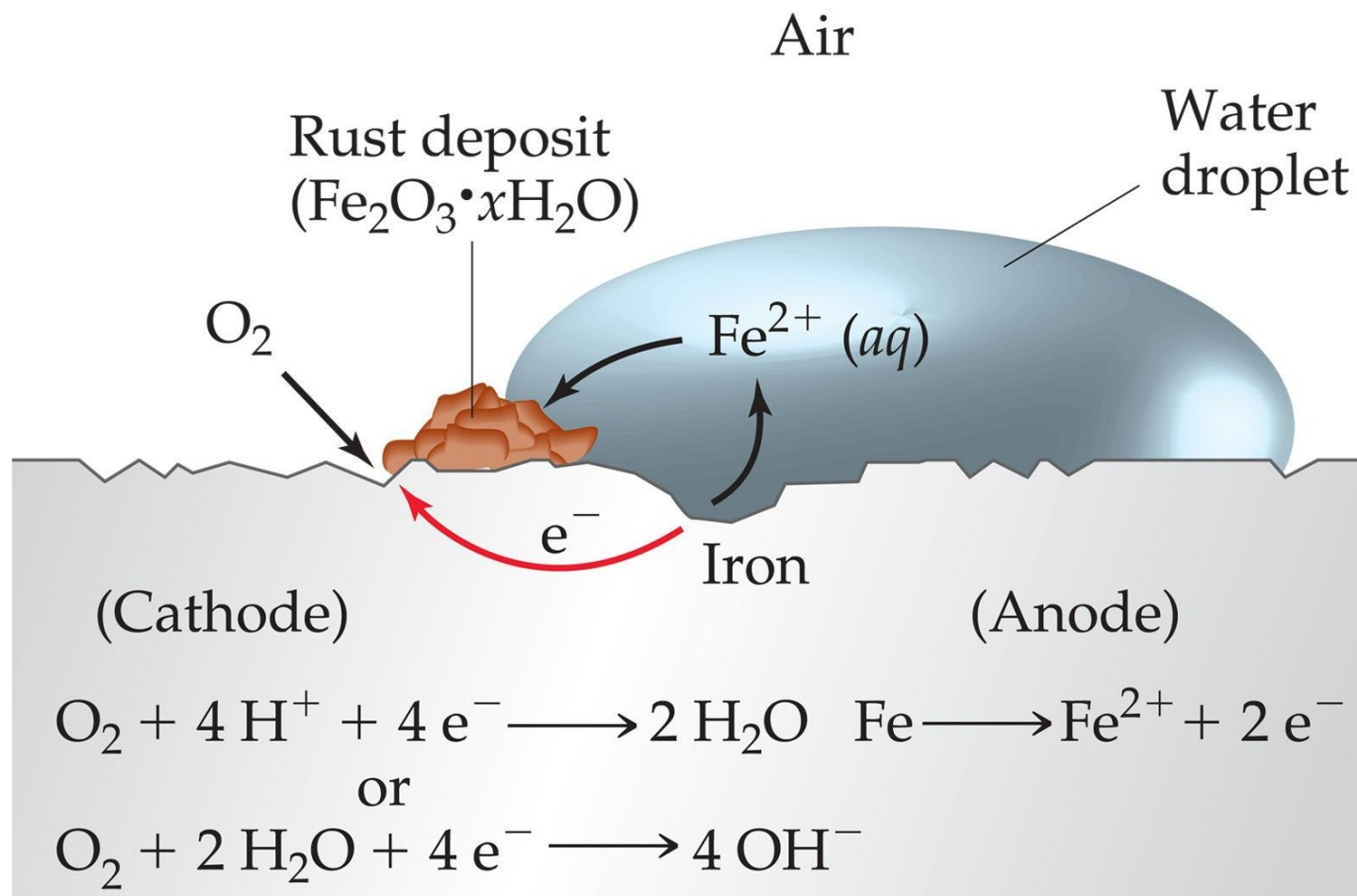
Αλκαλικές μπαταρίες



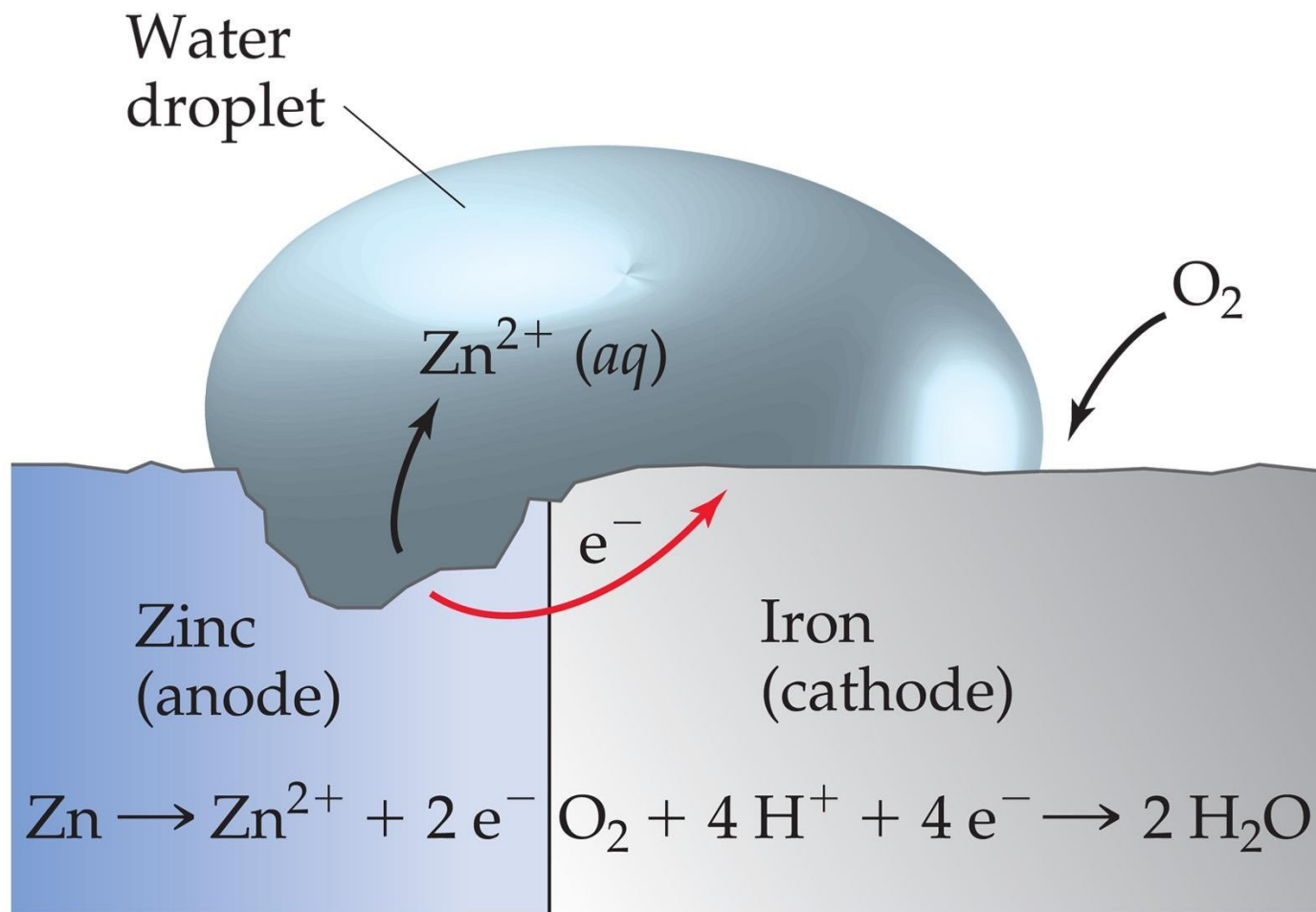
Κυψέλες καυσίμου υδρογόνου



Διάβρωση και...



...Πρόληψη διάβρωσης

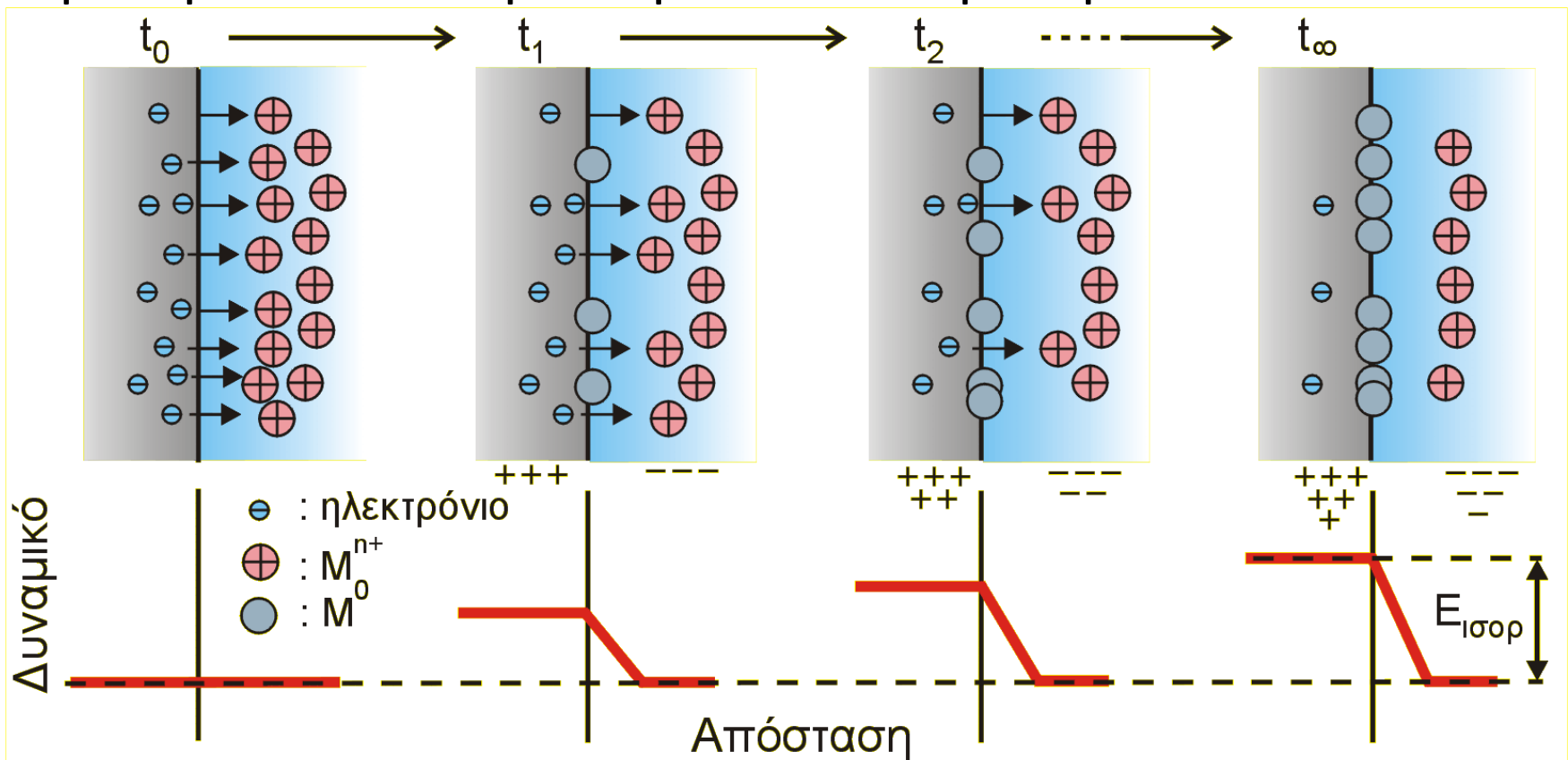


- Τα ηλεκτρολυτικά στοιχεία διακρίνονται σε **γαλβανικά στοιχεία** και **ηλεκτρολυτικά στοιχεία**.
- **Γαλβανικό στοιχείο** είναι το ηλεκτροχημικό στοιχείο στο οποίο πραγματοποιούνται αυθόρμητες ηλεκτροδιακές αντιδράσεις, όταν τα ηλεκτρόδια συνδεθούν εξωτερικά με αγωγό και η χημική ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική.
- **Ηλεκτρολυτικό στοιχείο** είναι το ηλεκτροχημικό στοιχείο στο οποίο δεν πραγματοποιούνται αυθόρμητες αντιδράσεις, αλλά εξαναγκασμένες με διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος, που προέρχεται από εξωτερική πηγή
- Τα ηλεκτρολυτικά στοιχεία εξετάζονται στις δυναμικές ηλεκτρολυτικές τεχνικές.
- Τα γαλβανικά στοιχεία σε ισορροπία (μηδενικό ρεύμα) εξετάζονται στην **ποτενσιομετρία**.

Ηλεκτροχημικές τεχνικές

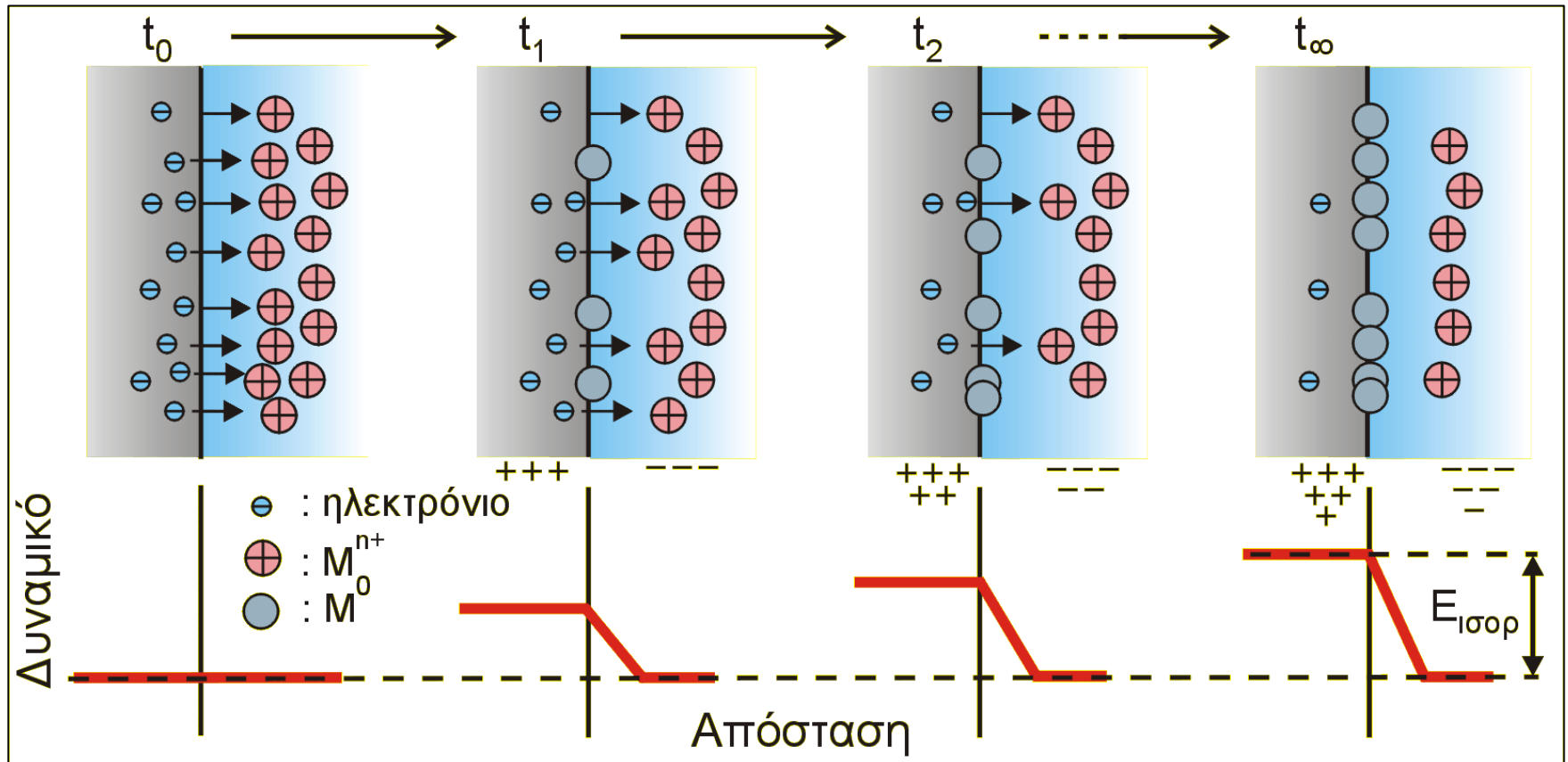
- Όταν ένα μέταλλο (M) έρθει σε επαφή με διάλυμα που περιέχει ιόντα του ίδιου μετάλλου (M^{n+}) τότε:

- Το μέταλλο έχει την τάση να στείλει ιόντα του στη φάση τού διαλύματος
- Τα ιόντα του διαλύματος έχουν την τάση να αποσπάσουν ηλεκτρόνια από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου.



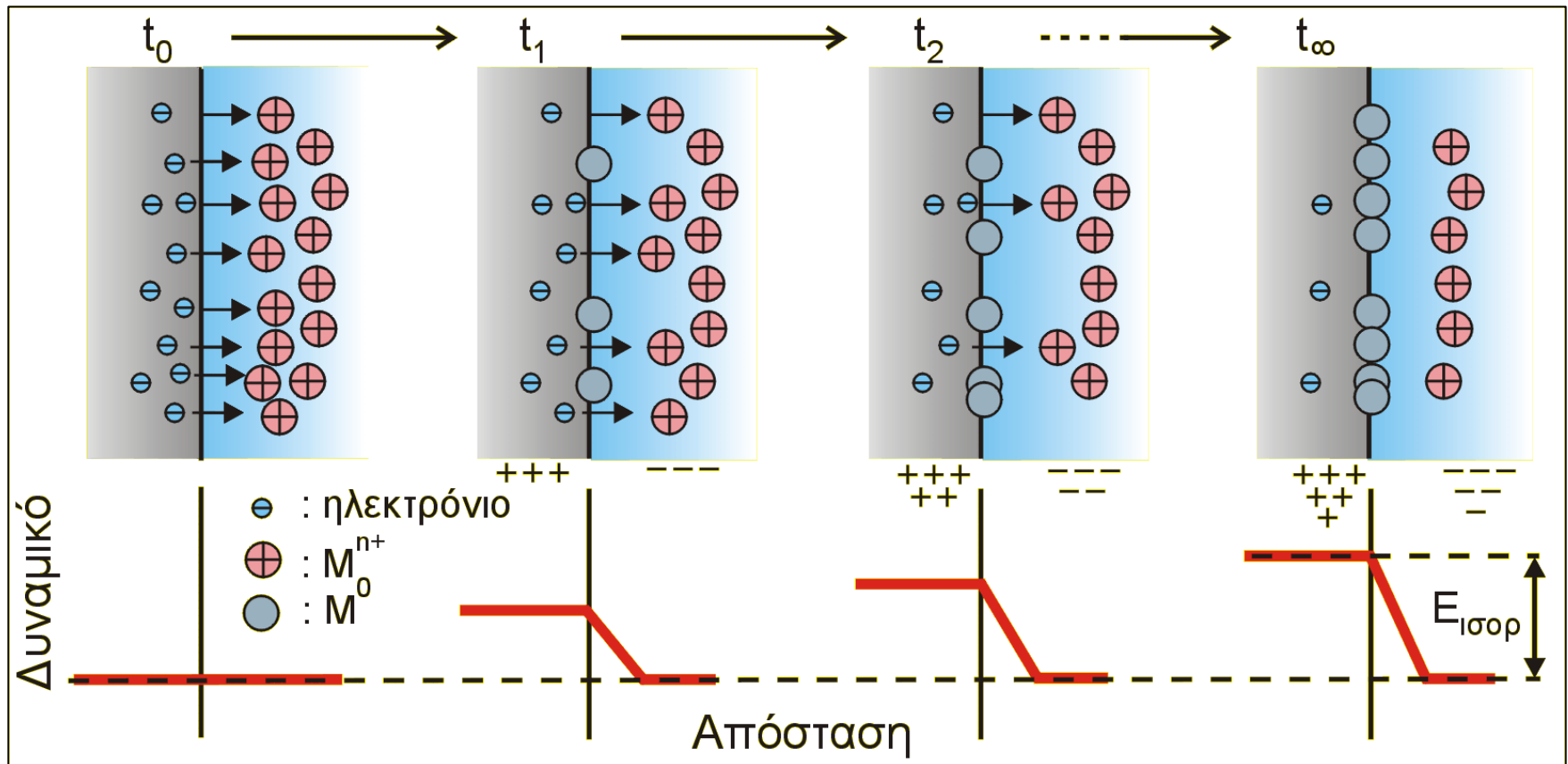
Ηλεκτροχημικές τεχνικές

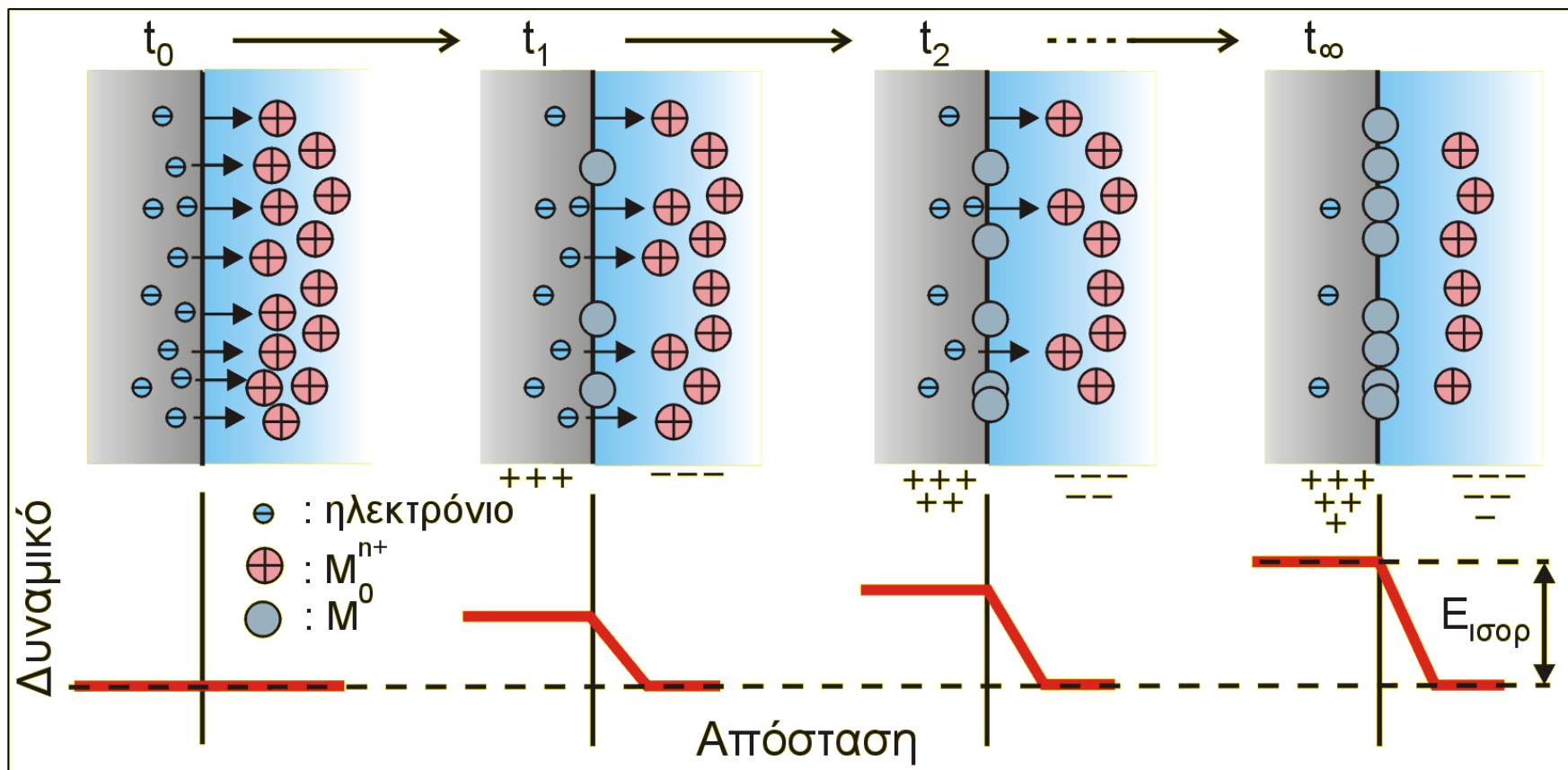
- Οι παραπάνω μετακινήσεις των ηλεκτρικών φορτίων έχουν ως αποτέλεσμα τη φόρτιση της φάσεως του ηλεκτροδίου με αρνητικό ή θετικό φορτίο ανάλογα με ποια τάση υπερισχύει.
- Οι παραπάνω μετακινήσεις αφορούν απειροελάχιστο αριθμό ιόντων, αρκετών όμως για να αναπτυχθεί μια διαφορά δυναμικού μεταξύ ηλεκτροδίου και διαλύματος.



Ηλεκτροχημικές τεχνικές

- Η διαφορά δυναμικού δημιουργεί ηλεκτρικό πεδίο κατά μήκος της μεσόφασης, το οποίο στη συνέχεια ανθίσταται στην περαιτέρω διακίνηση ηλεκτρονίων με τελικό αποτέλεσμα την αποκατάσταση δυναμικής ισορροπίας
- Η διαφορά δυναμικού μεταξύ των φάσεων του ηλεκτροδίου και του διαλύματος ονομάζεται **δυναμικό ηλεκτροδίου** ή **δυναμικό ημιστοιχείου**.



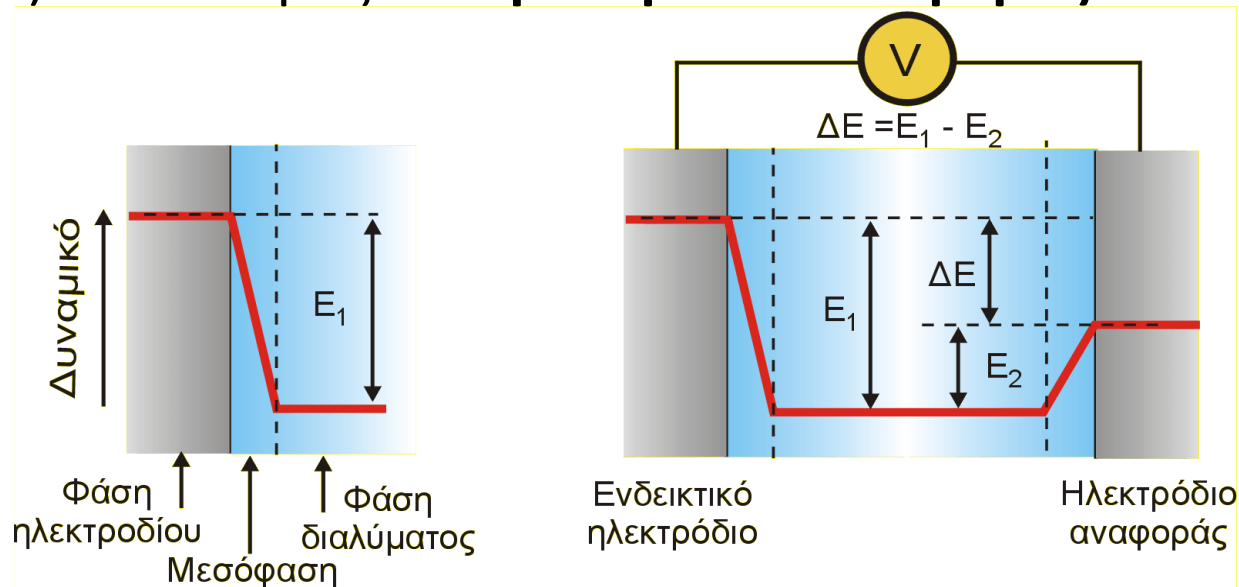


Έκφραση ισορροπίας (εξίσωση Nernst)

$$E_{\text{ισορ}} = E_{M^{n+}, M}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_M}{\alpha_{M^{n+}}} = E_{M^{n+}, M}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{\alpha_{M^{n+}}}$$

Ηλεκτροχημικές τεχνικές

- Η μέτρηση της απόλυτης τιμής του δυναμικού ενός ηλεκτροδίου είναι πρακτικά αδύνατη
- Για το σύνολο των ηλεκτροχημικών εφαρμογών δεν ενδιαφέρει η απόλυτη τιμή του δυναμικού του ηλεκτροδίου, αλλά η σχετική, δηλαδή η μέτρηση ως προς το δυναμικό ενός άλλου ηλεκτροδίου (ημιστοιχείου) που ονομάζεται **ηλεκτρόδιο αναφοράς**.



Δυναμικό ενδεικτικού ηλεκτροδίου: E_1 (συνάρτηση ενεργότητας προσδιοριζόμενης ουσίας)

Δυναμικό ηλεκτροδίου αναφοράς: E_2 (σταθερό, ανεξάρτητο σύνθεσης διαλύματος)

Συνθήκη μέτρησης: $i = 0$

Μετρούμενη διαφορά δυναμικού: $\Delta E = E = E_1 - E_2 = E_{\text{ενδ}} - E_{\text{αναφ}}$

Ταξινόμηση ηλεκτροχημικών τεχνικών

- Στις ηλεκτροχημικές τεχνικές η αναλυτική πληροφορία προκύπτει από την αλληλεπίδραση ενός ηλεκτροδίου με το διάλυμα που περιέχει τον αναλύτη.
- Ο αναλύτης μπορεί να βρίσκεται σε ισορροπία με το ηλεκτρόδιο και να καθορίζει το δυναμικό του σε σχέση με εκείνο του διαλύματος. Στην περίπτωση αυτή, το ηλεκτρόδιο είναι ένας **παθητικός μάρτυρας** της σύστασης του διαλύματος. Οι τεχνικές αυτές ονομάζονται **τεχνικές ισορροπίας** με κύριο εκπρόσωπο τις ποτενσιομετρικές τεχνικές (οι αγωγιμομετρικές τεχνικές εμπίπτουν στην κατηγορία αυτή).
- Αντίθετα, είναι δυνατό να επιβάλλεται εξωτερικά ένα δυναμικό στο ηλεκτρόδιο και να παρατηρείται η αντίδραση του διαλύματος που κατά κανόνα γίνεται αντιληπτή από την τιμή ή τον τρόπο μεταβολής του διερχόμενου ρεύματος. Στην περίπτωση αυτή το ηλεκτρόδιο είναι **ενεργητικός μάρτυρας** της σύστασης του διαλύματος. Οι τεχνικές αυτές ονομάζονται **δυναμικές τεχνικές** και εκπροσωπούνται κυρίως από τις βολταμετρικές τεχνικές, τις κουλομετρικές τεχνικές και την ηλεκτροσταθμική ανάλυση

Ταξινόμηση ηλεκτροχημικών τεχνικών

Τεχνικές ισορροπίας (Ποτενσιομετρία, αγωγιμομετρία)	Μηδενική ροή ρεύματος Απουσία ηλεκτροδιακών αντιδράσεων Μετρήσεις (κατ'αρχήν) μη καταστρεπτικές (ΜΚ) για το μετρούμενο δείγμα
Δυναμικές τεχνικές (Ηλεκτροσταθμική ανάλυση, Κουλομετρίες, Βολταμμετρικές τεχνικές, πολαρογραφία, αναδιαλυτικές τεχνικές, Αμπερομετρία)	Μη μηδενικό ρεύμα Πραγματοποιούνται ηλεκτροδιακές αντιδράσεις Μετρήσεις (κατ'αρχήν) καταστρεπτικές (Κ) για το μετρούμενο δείγμα

Ταξινόμηση ηλεκτροχημικών τεχνικών

Τεχνικές ισορροπίας

Τεχνική	Ελεγχόμενη παράμετρος	Μετρούμενη παράμετρος	ΜΚ/Κ*
1. Ποτενσιομετρία - Άμεση ποτενσιομετρία - Ποτενσ. τιτλοδοτήσεις	$i = 0$ “ “	$E_{\text{ενδ.ηλεκτρ.}}$ “ $E_{\text{ενδ.ηλεκτρ.}}$ ως προς όγκο τιτλοδότη	ΜΚ Κ
2. Αγωγιμομετρία - Άμεση αγωγιμομετρία - Αγωγιμ. τιτλοδοτήσεις	$E_{\text{εφαρμ. (AC)}}$ “ “	S (αγωγιμότητα) = $1/R$ “ S ως προς όγκο τιτλοδότη	ΜΚ Κ

* ΜΚ: μη καταστρεπτική μέτρηση για το δείγμα

Κ: καταστρεπτική μέτρηση για το δείγμα

Ταξινόμηση ηλεκτροχημικών τεχνικών

Εκτός ύλης

Δυναμικές ηλεκτροαναλυτικές τεχνικές

Τεχνική	Ελεγχόμενη παράμετρος	Μετρούμενη παράμετρος	ΜΚ/Κ
1. Ηλεκτροσταθμική ανάλυση	$E_{\text{εφαρμ}} \text{ ή } E_{\text{ηλ. εργασ.}}$	m (μάζα)	Κ
2. Κουλομετρία - Ελεγχόμενου δυναμικού - Ελεγχόμενου ρεύματος	$E_{\text{ηλ.εργ}}$ $i_{\text{κυψ}}$	$q = \int_0^t i(t) dt$ $q = i t$	Κ Κ
Τεχνική	Ελεγχόμενη παράμετρος	Μετρούμενη παράμετρος	ΜΚ/Κ
3. Βολταμμετρία - Πολαρογραφία - Αναδιαλυτικές τεχνικές	$E_{\text{ηλ. εργασ.}}(t)$	$i_{\text{κυψελ.}} \text{ ως προς } E_{\text{ηλ.εργασ.}}(t)$	ΜΚ
4. Αμπερομετρία - Άμεση - Αμπερομ. τιτλοδοτήσεις	$E_{\text{ηλ.εργ}} \text{ (σταθερό)}$ $E_{\text{ηλ.εργ}} \text{ (σταθερό)}$	$i_{\text{κυψελ.}}$ $i_{\text{κυψελ.}} \text{ ως προς όγκο τιτλοδότη}$	ΜΚ Κ

Οργάνωση διδασκαλίας του μαθήματος

- **Ηλεκτροχημικές Τεχνικές, Μέτρηση pH, Αγωγιμομετρία**
- Ποτενσιομετρία, Ηλεκτρόδια 1^{ου}, 2^{ου} και 3^{ου} είδους, οξειδοαναγωγής (Redox), μεμβράνης, Ηλεκτρόδια αναφοράς, Δυναμικό υγρού συνδέσμου, Εκλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων (EHI), Ταξινόμηση EHI και χαρακτηριστικά ποιότητας, Περιγραφή κύριων κατηγοριών EHI (στερεάς μεμβράνης, υγρής μεμβράνης, ουδέτερου φορέα, υάλου, αερίων ενζυματικά EHI), Αλκαλικό και όξινο σφάλμα εκλεκτικών ηλεκτροδίων υάλου, Εξίσωσή Nikolskii, Ηλεκτρόμετρα/Πιονόμετρα, Βαθμονόμηση πεχαμέτρου, Ποτενσιομετρική ογκομέτρηση, Ασκήσεις στις ηλεκτροχημικές τεχνικές
- → Βαθμονόμηση πεχαμέτρου και μέτρηση pH διαλυμάτων

- Η ποτενσιομετρία περιλαμβάνει το σύνολο των ηλεκτροχημικών τεχνικών ανάλυσης στις οποίες η αναλυτική πληροφορία προκύπτει με μέτρηση της ηλεκτρεγερτικής δύναμης (ΗΕΔ) ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου.
- Η ΗΕΔ του στοιχείου παρέχεται από τη σχέση

$$E_{\text{στοιχ}} = E_{\text{ενδ}} - E_{\text{αναφ}} + E_j$$

- $E_{\text{ενδ}}$ είναι το δυναμικό του ενδεικτικού ηλεκτροδίου, που εξαρτάται από τη συγκέντρωση του προσδιοριστέου συστατικού και είναι αυτό που φέρει την αναλυτική πληροφορία
- $E_{\text{αναφ}}$ είναι το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς και είναι ανεξάρτητο της σύστασης του διαλύματος
- E_j είναι το **δυναμικό υγρού συνδέσμου** και εξαρτάται με τον τρόπο με τον οποίο έρχεται σε επαφή το ηλεκτρόδιο αναφοράς με το μετρούμενο διάλυμα

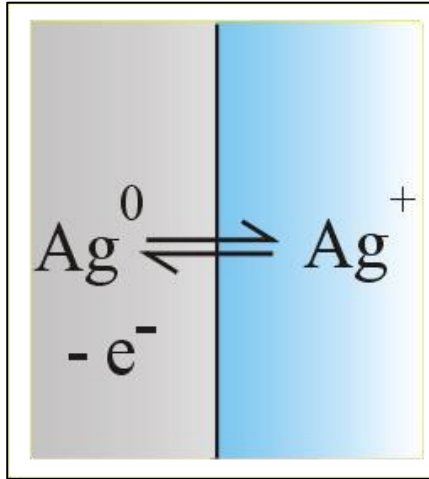
- Η ποτενσιομετρία προϋποθέτει ισορροπία της ηλεκτροδιακής ημιαντίδρασης. Επομένως οι μετρήσεις της ΗΕΔ του ηλεκτροχημικού στοιχείου πρέπει να πραγματοποιούνται υπό συνθήκες μηδενικού ρεύματος.
- Οι μέθοδοι ποτενσιομετρίας κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες
- **1. Τεχνικές άμεσης ποτενσιομετρίας**

Ο φορέας της αναλυτικής πληροφορίας είναι η ΗΕΔ του ηλεκτροχημικού στοιχείου και η ποσοτικοποίηση γίνεται με καμπύλη αναφοράς ή γνωστής προσθήκης
- **2. Ποτενσιομετρικές ογκομετρήσεις**

Η καθ' εαυτή μέτρηση της ΗΕΔ δεν μας ενδιαφέρει, καθώς ο φορέας της αναλυτικής πληροφορίας είναι ο τρόπος με τον οποίο μεταβάλλεται η ΗΕΔ σε συνάρτηση με τον όγκο του τιτλοδότη.

Ποτενσιομετρία: Ενδεικτικά ηλεκτρόδια (1/4)

Ενδεικτικά Ηλεκτρόδια: **1ου είδους**, **2ου είδους**, **Redox**, **Μεμβράνης**



$$\frac{\mathbf{M} \mid \mathbf{M}^{n+}}{E_{\text{ενδ}} = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 - \frac{RT}{1 \cdot F} \ln(1/\alpha_{\text{Ag}^+})}$$

$M = \text{Ag, Cd, Pb, Bi, Hg}$

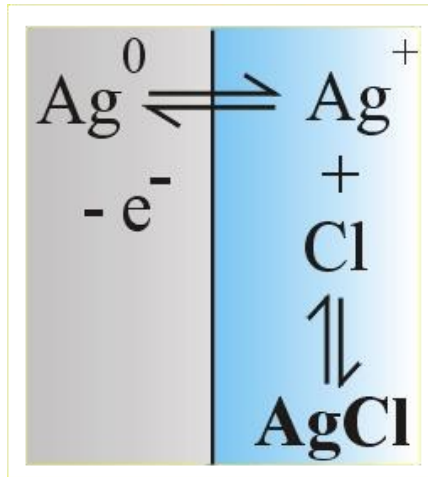
Δε μπορούμε να φτιάξουμε ηλεκτρόδια πρώτου είδους για τα αμέταλλα.

Προτιμότερη είναι η χρήση αμαλγαμάτων $M(\text{Hg})$ αντί καθαρών μετάλλων

- Τα ηλεκτρόδια 1^{ου} είδους είναι σπάνια. Αυτό οφείλεται στη μικρή ταχύτητα αποκατάστασης του δυναμικού ισορροπίας, στη μέτρια αναπαραγωγιμότητα των δυναμικών και στην περιορισμένη εκλεκτικότητά τους.
- Η ταχύτητα απόκρισης και η αναπαραγωγιμότητα βελτιώνονται εάν αντί των καθαρών μετάλλων χρησιμοποιηθούν τα αμαλγάματά τους. Στα αμαλγάματα δεν υφίσταται πλέον κρυσταλλικό πλέγμα του μετάλλου, τα άτομά του κινούνται ελεύθερα και έτσι το δυναμικό ισορροπίας δεν εξαρτάται από πιθανές παραμορφώσεις ή ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος.

Ποτενσιομετρία: Ενδεικτικά ηλεκτρόδια (2/4)

Ενδεικτικά Ηλεκτρόδια: **1ου είδους**, **2ου είδους**, **Redox**, **Μεμβράνης**



$$E_{\text{ενδ}} = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 - \frac{RT}{1 \cdot F} \ln(1 / \alpha_{\text{Ag}^+}) =$$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$E_{\text{ενδ}} = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 - \frac{RT}{1 \cdot F} \ln(\alpha_{\text{Cl}^-} / K_{\text{sp}}) =$$

$$E_{\text{ενδ}} = \left(E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{sp}} \right) - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{Cl}^-} =$$

$$E_{\text{ενδ}} = E_{\text{Ag, AgCl}}^0 - \frac{RT}{1 \cdot F} \ln \alpha_{\text{Cl}^-}$$

• Συνηθισμένα ηλεκτρόδια:

• $\text{Ag} \mid \mathbf{AgX}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

• $\text{Hg} \mid \mathbf{Hg_2Cl_2}, \text{Cl}^-$
 • $\text{Hg} \mid \mathbf{Hg_2SO_4}, \text{SO}_4^{2-}$

$X^{n-} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^- \quad (M^{n+} = \text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+})$

$X^{n-} = \text{SO}_4^{2-} \quad (M^{n+} = \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+})$

• $\text{Pb} \mid \mathbf{PbSO_4}, \text{SO}_4^{2-}$

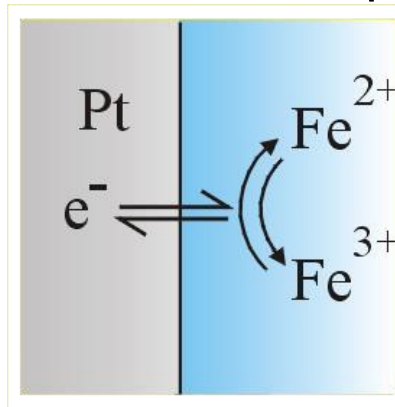
Ποτενσιομετρία: Ενδεικτικά ηλεκτρόδια (2/4)

Ενδεικτικά Ηλεκτρόδια: 1ου είδους, 2ου είδους, Redox, Μembrάνης

- Τα ηλεκτρόδια δεύτερου είδους χρησιμοποιούνται κυρίως σε φυσικοχημικές μελέτες.
- Κύριος περιοριστικός παράγοντας είναι οι μεγάλοι χρόνοι μετρήσεως, που απαιτούνται για να αποκατασταθεί η αντίστοιχη ετερογενής ισορροπία, καθώς προϋποθέτουν κορεσμένο διάλυμα ως προς το δυσδιάλυτο άλας.
- Επίσης, τα ηλεκτρόδια δηλητηριάζονται εύκολα από άλλα χημικά σωματίδια, που αντιδρούν με τα δυσδιάλυτα άλατα διαλυτοποιώντας τα (συμπλεκτρικά αντιδραστήρια), ή σχηματίζοντας ακόμα πιο δυσδιάλυτες ενώσεις.
- Τα ηλεκτρόδια αυτά χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια αναφοράς.

Ποτενσιομετρία: Ενδεικτικά ηλεκτρόδια (3/4)

Ενδεικτικά Ηλεκτρόδια: **1ου είδους**, **2ου είδους**, **Redox**, **Μεμβράνης**



$$\text{Pt} \mid \text{Οξ, Αν}$$

$$E_{\text{ενδ}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 - \frac{RT}{1 \cdot F} \ln \left(\alpha_{\text{Fe}^{2+}} / \alpha_{\text{Fe}^{3+}} \right)$$

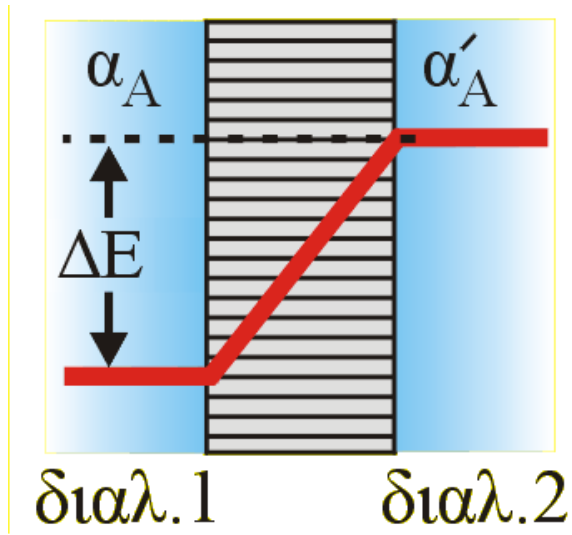
- Τα ηλεκτρόδια οξειδοαναγωγής αποτελούνται από ένα αδρανές μέταλλο.
- Καθένα από αυτά τα υλικά εμβαπτιζόμενο σε διάλυμα, που περιέχει την οξειδωμένη και την ανηγμένη μορφή ενός οξειδοαναγωγικού ζεύγους, αναπτύσσει δυναμικό που εξαρτάται από την ενεργότητα των δύο μορφών.
- Απαραίτητη προϋπόθεση είναι η αντιστρεπτότητα του ημιστοιχείου

Τα ηλεκτρόδια Redox αποκρίνονται **μόνο σε αντιστρεπτά ζεύγη**, όπως:
 I^-/I_3^- , $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

Ποτέ σε μη αντιστρεπτά ζεύγη, όπως π.χ. ζεύγη που περιλαμβάνουν **οξυγονούχα ιόντα**, όπως: $\text{AsO}_3^{3-}/\text{AsO}_4^{3-}$, $\text{Cl}^-/\text{ClO}_3^-$, $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$

Ποτενσιομετρία: Ενδεικτικά ηλεκτρόδια (4/4)

Ενδεικτικά Ηλεκτρόδια: **1ου είδους**, **2ου είδους**, **Redox**, **Μεμβράνης**



$$\alpha_A \parallel \alpha'_A$$

$$\Delta E_{\text{ενδ}} = \frac{RT}{zF} \ln(\alpha_A / \alpha'_A)$$

z : φορτίο ιόντος ($z > 0$ για κατιόντα και $z < 0$ για ανιόντα) και **όχι** αριθμός ηλεκτρονίων (n)

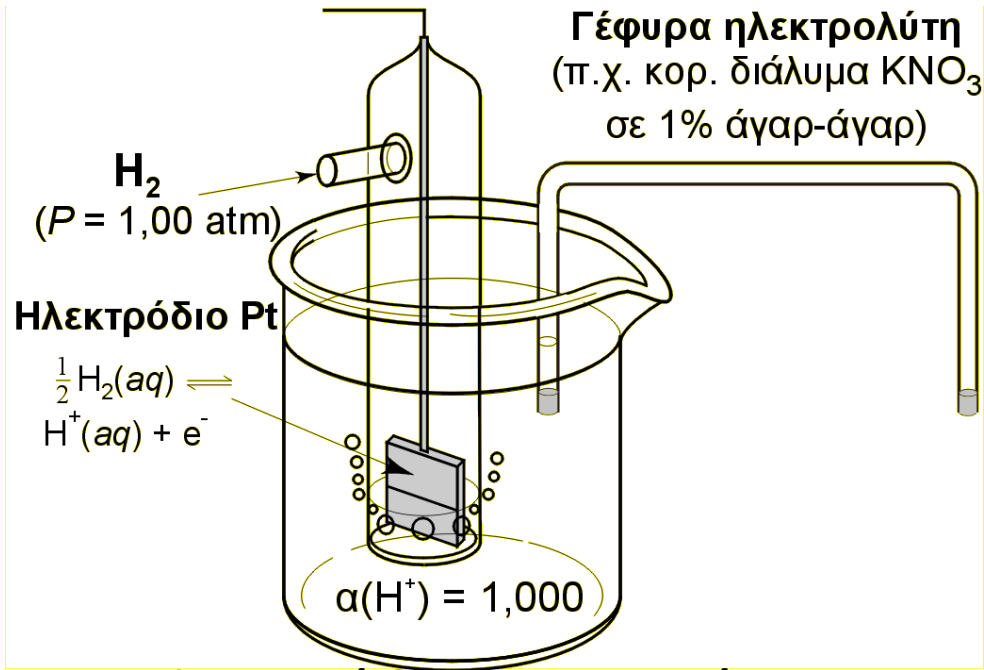
- Είναι τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα ηλεκτρόδια στην ποτενσιομετρία.
- Η λειτουργία τους βασίζεται στην ανάπτυξη δυναμικού μεμβράνης που προκαλείται από διαφορές ενεργοτήτων του ίδιου ιόντος και οφείλεται σε φαινόμενα ιονανταλλαγής και διαχύσεως και όχι σε οξειδοαναγωγικά φαινόμενα.
- Περιλαμβάνεται και το ηλεκτρόδιο υάλου που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του pH.

Ποτενσιομετρία: Ηλεκτρόδια αναφοράς

- Το ιδανικό ηλεκτρόδιο αναφοράς πρέπει να έχει τις εξής ιδιότητες:
 1. Να αναπτύσει δυναμικό σταθερό και ανεξάρτητο από τη σύσταση του διαλύματος.
 2. Να διατηρεί το δυναμικό σταθερό σε περίπτωση που μέσω αυτού διέρχεται μικρό ρεύμα για μεγάλα χρονικά διαστήματα ή μεγάλο ρεύμα για πολύ σύντομα χρονικά διαστήματα.
 3. Να κατασκευάζεται εύκολα από φθηνά υλικά με τρόπο που να εξασφαλίζει μεγάλη αναπαραγωγιμότητα του δυναμικού του, από κατασκευή σε κατασκευή.
 4. Να έχει μικρό θερμικό συντελεστή δυναμικού (όχι εξάρτηση από θερμοκρασία).
 5. Να χαρακτηρίζεται από ελάχιστο δυναμικό υγρού συνδέσμου.

Ποτενσιομετρία: Ηλεκτρόδια αναφοράς (1/2)

Κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (Normal Hydrogen Electrode, NHE)



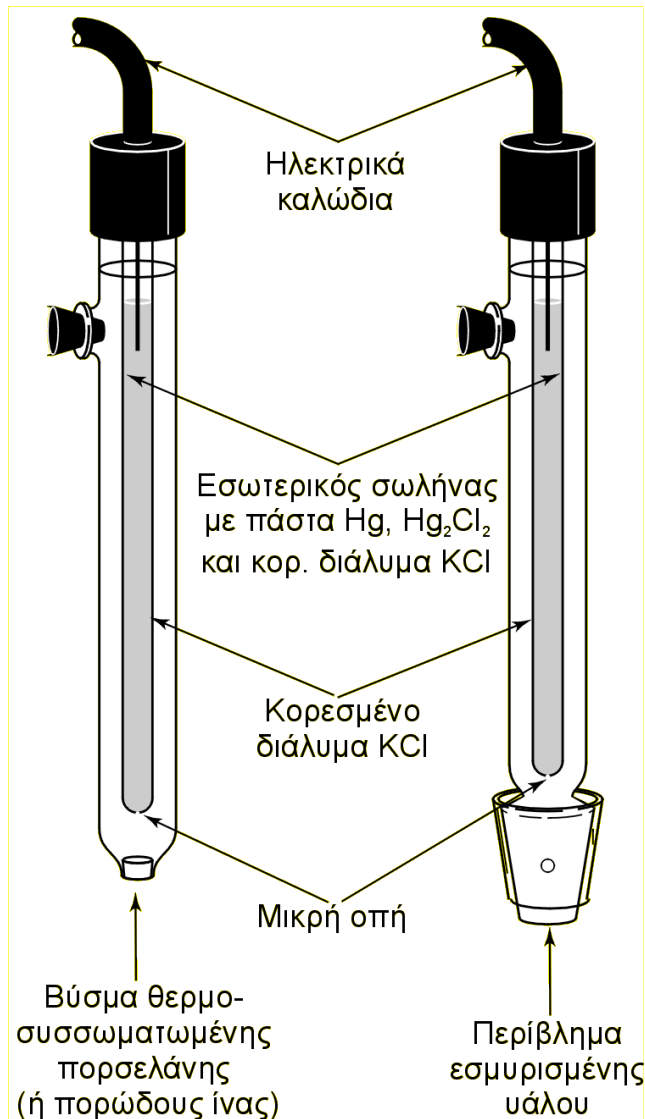
Χαρακτηριστικά NHE

- Δυναμικό 0 (επακριβώς) **εξ ορισμού σε κάθε θερμοκρασία**
- **Καμία** αναλυτική εφαρμογή
- Χρήση μόνο για μέτρηση δυναμικού άλλων ηλεκτρ. αναφοράς
- Πραγματικό NHE **δεν υφίσταται**

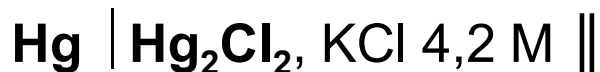
- Το ηλεκτρόδιο υδρογόνου αποτελείται από ένα έλασμα λευκοχρύσου καλυμένο με ένα λεπτό στρώμα λευκοχρύσου που επαυξάνει δραστικά την ενεργό επιφάνεια του ηλεκτροδίου και καταλύει την ηλεκτροδιακή ημιαντίδραση
- Αέριο υδρογόνο διαβιβάζεται από το ηλεκτρόδιο μέσα στο διάλυμα ώστε η επιφάνεια του ηλεκτροδίου να είναι πάντα κορεσμένη σε αέριο.

Ποτενσιομετρία: Ηλεκτρόδια αναφοράς (2/2)

Κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανα (SCE)

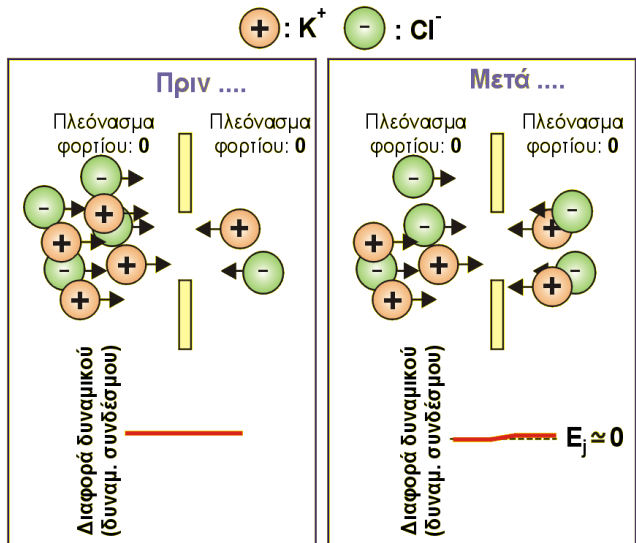
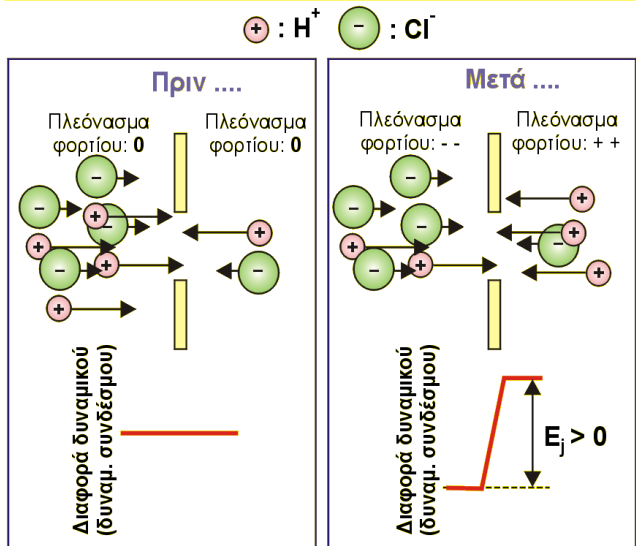


- Το ηλεκτρόδιο καλομέλανα (Hg₂Cl₂) είναι από τα συχνότερα χρησιμοποιούμενα ηλεκτρόδια αναφοράς.
- Σύρμα λευκοχρύσου έρχεται σε επαφή με υδράργυρο και την πάστα Hg₂Cl₂.
- Ο σωλήνας τοποθετείται μέσα σε ένα δεύτερο σωλήνα που περιέχει διάλυμα KCl.
- Το ημιστοιχείο του ηλεκτροδίου καλομέλανα έρχεται σε επαφή με το μετρούμενο διάλυμα μέσω πορώδους κεραμικού υλικού, ώστε να αποφεύγεται η ταχεία ροή του διαλύματος KCl στο μετρούμενο διάλυμα.



Ποτενσιομετρία: Το πρόβλημα του δυναμικού του υγρού συνδέσμου (E_j) (1/2)

- Όταν σε ένα σημείο όπως το πορώδες διαχώρισμα των ηλεκτροδίων αναφοράς, συνδέονται δυο διαλύματα διαφορετικού ιοντικού περιεχομένου, υπάρχει μια τάση να διαχυθούν ιόντα από το πυκνότερο διάλυμα προς το αραιότερο.

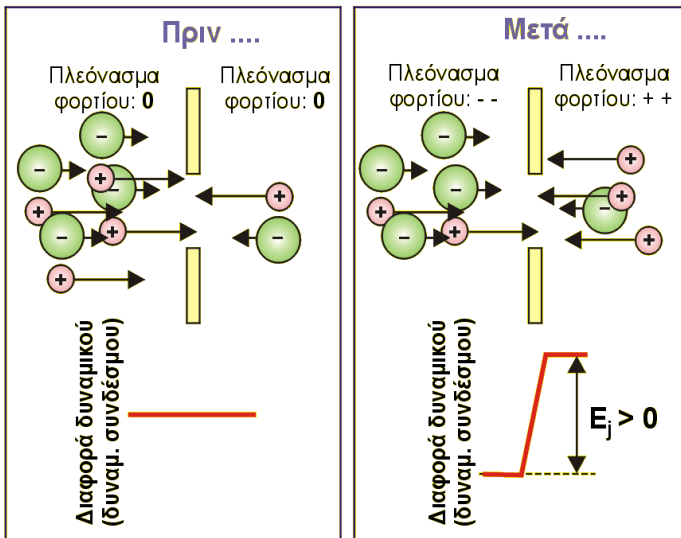
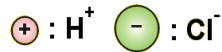


- Στις επαφές, συνδέσμους, ηλεκτρολυτικές γέφυρες και κάθε άλλο μέσο που συνδέει δύο διαφορετικά διαλύματα ηλεκτρολυτών παρασιτεί το **δυναμικό του υγρού συνδέσμου** (E_j : liquid junction potential).
- Το δυναμικό υγρού συνδέσμου προσμετρείται στη συνολική διαφορά δυναμικού του στοιχείου και εισάγει ένα αστάθμητο παράγοντα στην ποτενσιομετρική μέτρηση και επομένως περιορίζει την επιτυγχανόμενη ακρίβεια. ($E_{\text{στοιχ}} = E_{\text{ενδ}} - E_{\text{αναφ}} + E_j$)
- Το δυναμικό υγρού συνδέσμου είναι σημαντικό (1-2 mV) εάν υπάρχει σημαντική διαφορά στις ευκινησίες ανιόντων και κατιόντων. Τα ιόντα K^+ και Cl^- έχουν παραπλήσιες ευκινησίες και επομένως το KCl προτιμάται ως ηλεκτρολύτης για τη ζεύξη διαφορετικών διαλυμάτων

Τυπικές τιμές ευκινησίας (m) ιόντων (στο H_2O) σε (cm/s) / (V/cm)

H^+	$36,3 \times 10^{-4}$	OH^-	$20,5 \times 10^{-4}$
K^+	$7,6 \times 10^{-4}$	SO_4^{2-}	$8,3 \times 10^{-4}$
Na^+	$5,2 \times 10^{-4}$	Cl^-	$7,9 \times 10^{-4}$
Li^+	$4,0 \times 10^{-4}$	NO_3^-	$7,4 \times 10^{-4}$

Ποτενσιομετρία: Το πρόβλημα του δυναμικού του υγρού συνδέσμου (E_j) (2/2)



- Διαλύματα που το σύνολο των γινομένων (συγκέντρωση ανιόντων $\times$ ευκινησία ανιόντων) είναι ίσο προς το σύνολο των γινομένων (συγκέντρωση κατιόντων $\times$ ευκινησία κατιόντων) ονομάζονται **ισομεταφορικά** (equitransferant) και προτιμούνται ως ηλεκτρολύτες στους υγρούς συνδέσμους.

Παράδειγμα:

Ένα διάλυμα KCl 1,0 M είναι **σχεδόν** ισομεταφορικό επειδή:

$$(m_{\text{K}^+}) \times (C_{\text{K}^+}) = 7,6 \times 10^{-4} \times 1,0 = \mathbf{7,6 \times 10^{-4}}$$

$$(m_{\text{Cl}^-}) \times (C_{\text{Cl}^-}) = 7,9 \times 10^{-4} \times 1,0 = \mathbf{7,9 \times 10^{-4}}$$

Αλλά **ακόμη καλύτερο** είναι ένα μικτό διάλυμα 0,93 M KNO_3 – 0,07 M NaCl επειδή:

$$(m_{\text{K}^+}) \times (C_{\text{K}^+}) + (m_{\text{Na}^+}) \times (C_{\text{Na}^+}) = 7,6 \times 10^{-4} \times 0,93 + 5,2 \times 10^{-4} \times 0,07 = \mathbf{7,43 \times 10^{-4}}$$

$$(m_{\text{NO}_3^-}) \times (C_{\text{NO}_3^-}) + (m_{\text{Cl}^-}) \times (C_{\text{Cl}^-}) = 7,4 \times 10^{-4} \times 0,93 + 7,9 \times 10^{-4} \times 0,07 = \mathbf{7,43 \times 10^{-4}}$$

Τυπικές τιμές ευκινησίας (m) ιόντων (στο H_2O) σε (cm/s) / (V/cm)

$$\text{H}^+ \quad 36,3 \times 10^{-4}$$

$$\text{OH}^- \quad 20,5 \times 10^{-4}$$

$$\text{K}^+ \quad 7,6 \times 10^{-4}$$

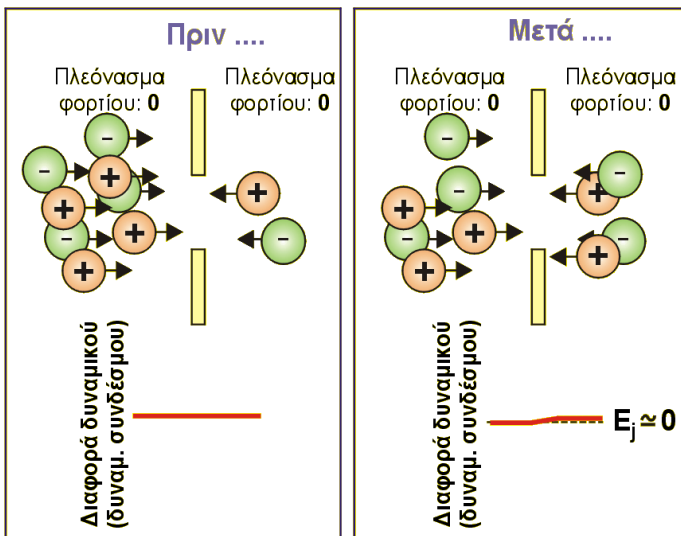
$$\text{SO}_4^{2-} \quad 8,3 \times 10^{-4}$$

$$\text{Na}^+ \quad 5,2 \times 10^{-4}$$

$$\text{Cl}^- \quad 7,9 \times 10^{-4}$$

$$\text{Li}^+ \quad 4,0 \times 10^{-4}$$

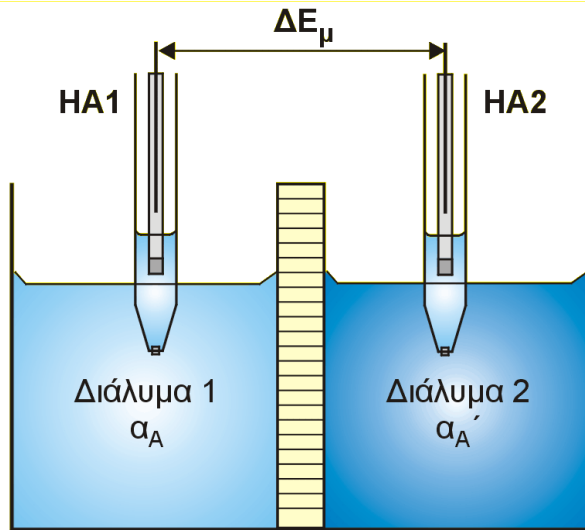
$$\text{NO}_3^- \quad 7,4 \times 10^{-4}$$



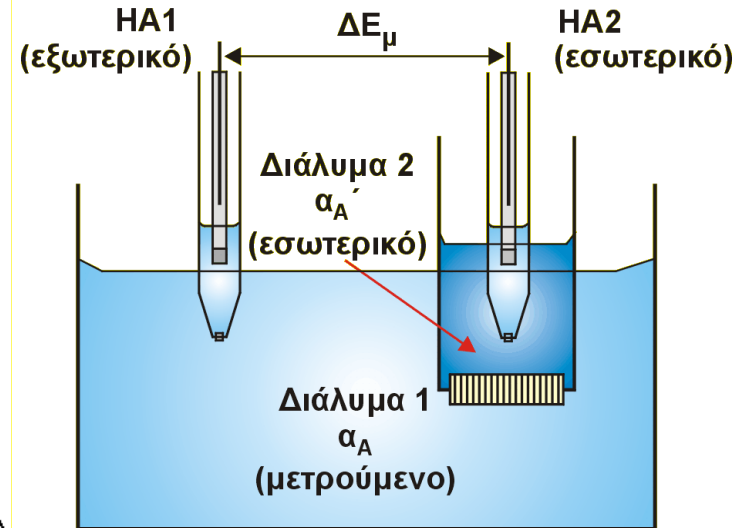
Εκλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων

- Τα εκλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων είναι ο **κυριότερος τύπος ενδεικτικών ηλεκτροδίων** στην ποτενσιομετρία.
- Παρόλο που ονομάζονται ηλεκτρόδια ιόντων η εφαρμοσιμότητά τους επεκτείνεται και σε προσδιορισμούς ουδέτερων μορίων.
- Τα κυριότερα πλεονεκτήματά τους είναι:
 1. Αποκρίνονται ταχύτερα και έχουν χαμηλά όρια ανίχνευσης και μεγαλύτερη εκλεκτικότητα από τα ηλεκτρόδια πρώτου και δεύτερου είδους
 2. Είναι απαλλαγμένα από κάθε απόκριση σε οξειδοαναγωγικά ζεύγη
 3. Στο εμπόριο διατίθεται μια μεγάλη ποικιλία
 4. Μπορούν να κατασκευαστούν εύκολα στο εργαστήριο.
- Η λειτουργία τους βασίζεται στο **δυναμικό μεμβράνης**

Ποτενσιομετρία: Δυναμικό μεμβράνης



Ισοδύναμα →



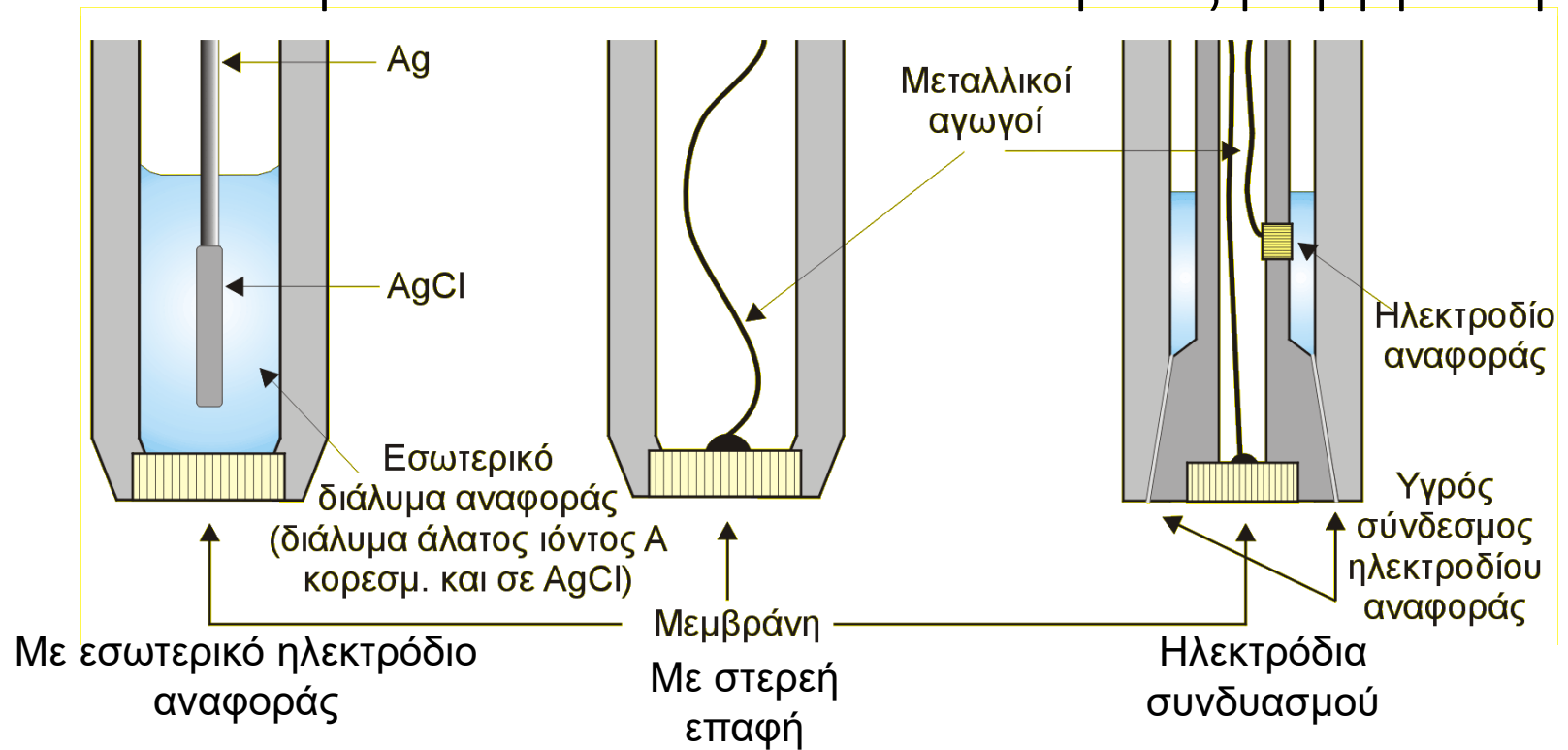
$$\Delta E_{\mu} = (E_{HA2} - E_{HA1}) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_A}{\alpha_{A'}}$$

$$= (E_{HA2} - E_{HA1} - \frac{RT}{zF} \ln \alpha_{A'}) + \frac{RT}{zF} \ln \alpha_A$$

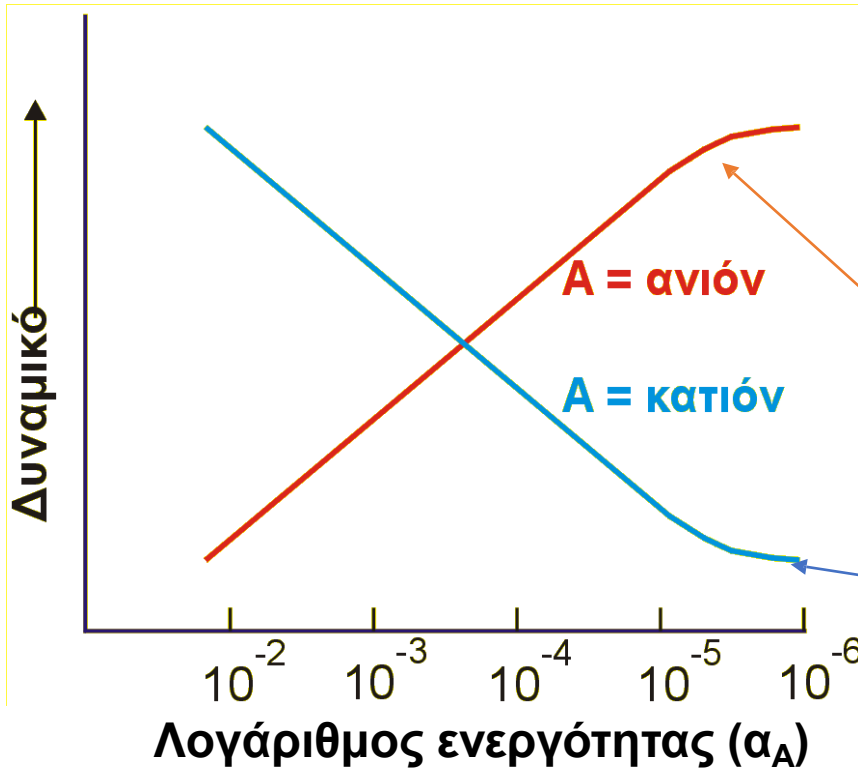
$$\Delta E_{\mu} = E' + \frac{RT}{zF} \ln \alpha_A$$

- Αυτό που κάνω είναι να τοποθετήσω το διάλυμα μέσα σε ένα σωλήνα.
- Η διαφορά του δυναμικού κατά μήκος της μεμβράνης εξαρτάται από το λογάριθμο των ενεργοτήτων των διαλυμάτων από τις δυο πλευρές της μεμβράνης.
- Για να χρησιμοποιήσω πρακτικά το σύστημα πρέπει να κρατήσω τη συγκέντρωση $\alpha_{A'}$ σταθερή

Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων τύπου “Στερεάς μεμβράνης”



- Η μεμβράνη αποτελείται από ένα δυσδιάλυτο άλας ανιόντος ή κατιόντος που θέλουμε να προσδιορίσουμε. π.χ. Αν θέλουμε να προσδιορίσουμε Ag^+ ή Cl^- τότε η μεμβράνη αποτελείται από AgCl .
- Το εσωτερικό διάλυμα αναφοράς πρέπει να περιέχει το διάλυμα που προσδιορίζω. Θυμηθείτε ότι η μεμβράνη βασίζεται σε διαφορά συγκεντρώσεων που αναπτύσσονται εκατέρωθεν της μεμβράνης.
- Η διαλυτότητα της μεμβράνης καθορίζει το όριο ανίχνευσης. $K_{sp}(\text{AgI}) \ll K_{sp}(\text{AgCl})$
- Τα ηλεκτρόδια δεν έχουν απόλυτη εκλεκτικότητα. $10^{-10} \ll 10^{-8}$

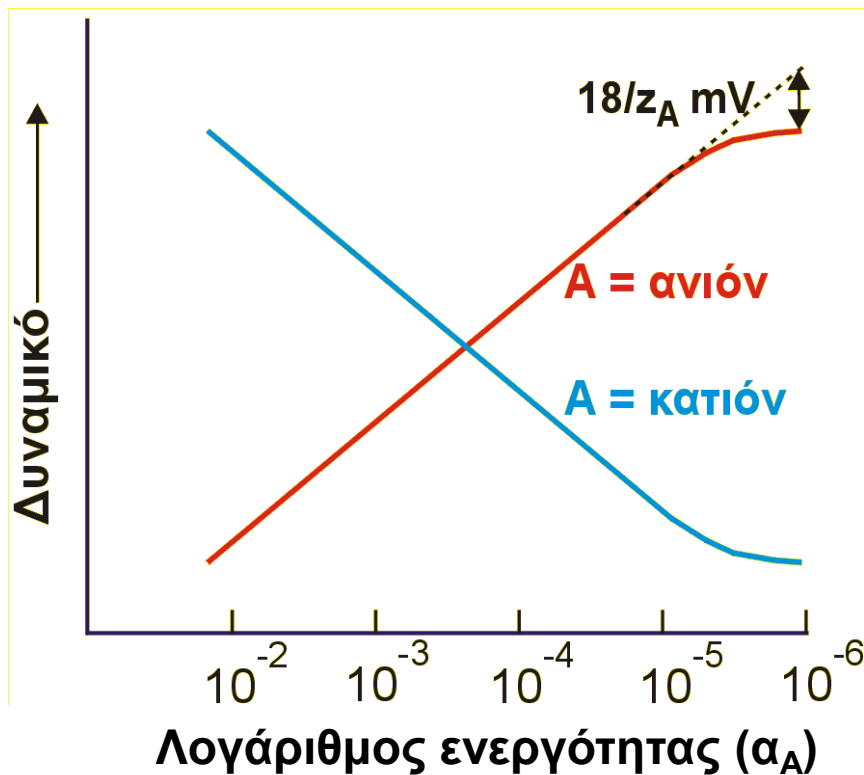


1. Καμπύλη αναφοράς

$$E = E' + \frac{2,3RT}{z_A F} \log a_A$$

Περιοχή καμπύλωσης
λόγω της λογαριθμικής
συνάρτησης

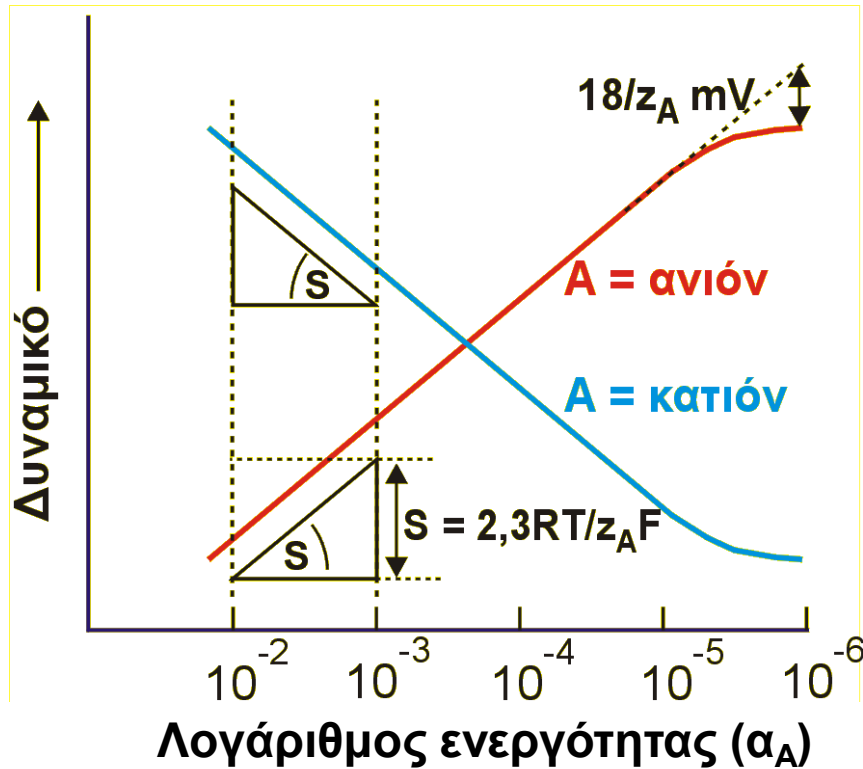
- z_A είναι το φορτίο του ιόντος και είναι θετικό για κατιόντα (π.χ. Ag^+) και αρνητικό για ανιόντα (π.χ. Cl^-).
- Η κλίση της καμπύλης αναφοράς είναι ο λόγος $\frac{2,3RT}{z_A F} = 0.05916 \text{ V}$ για μονοσθενή ιόντα



1. Καμπύλη αναφοράς

$$E = E' + \frac{2,3RT}{z_A F} \log \alpha_A$$

2. Όριο ανίχνευσης: Η ενεργότητα όπου η καμπύλη αναφοράς απέχει κατά $18/z_A \text{ mV}$ από την προέκταση του ευθύγραμμου τμήματός της.



1. Καμπύλη αναφοράς

$$E = E' + \frac{2,3RT}{z_A F} \log \alpha_A$$

2. **Όριο ανίχνευσης:** Η ενεργότητα όπου η καμπύλη αναφοράς απέχει κατά $18/z_A \text{ mV}$ από την προέκταση του ευθύγραμμου τμήματός της.

3. Συντελεστής κλίσης (ή κλίση S)

Ιδανικά: $2,303RT / z_A F$.

Στους 25°C :

$59,1 \text{ mV} / \log \alpha_A$ για $z_A = 1$

$28,6 \text{ mV} / \log \alpha_A$ για $z_A = 2$

4. Ποτενσιομετρικός συντελεστής εκλεκτικότητας, $K_{A,B}^{\text{pot}}$

Εξίσωση Nikolskii:
$$E = E' + S \log [\alpha_A + K_{A,B}^{\text{pot}} \alpha_B^{Z_A/Z_B} + K_{A,C}^{\text{pot}} \alpha_C^{Z_A/Z_C} + \dots]$$

$K_{A,B}^{\text{pot}} \ll 1$: μικρή παρεμπόδιση από το B (στη μέτρηση του A)

$K_{A,B}^{\text{pot}} = 1$: παρόμοια απόκριση προς το B

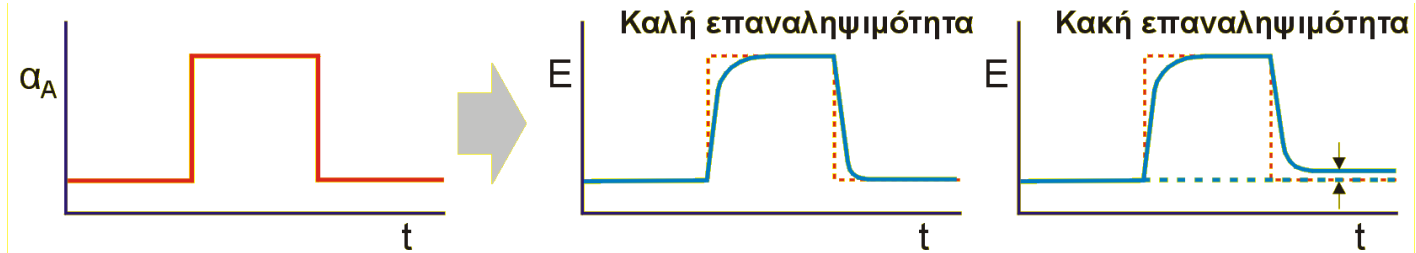
$K_{A,B}^{\text{pot}} \gg 1$: μεγάλη παρεμπόδιση από το B ή μεγαλύτερη εκλεκτικότητα προς το B

- A= ιον που μετράμε
- B= παρεμποδιστής
- Αν δεν υπάρχει παρεμποδιστής τότε $E=E'+S\log\alpha_A$
- Αν υπάρχουν παρεμποδιστές τότε μπαίνουν και άλλοι όροι στο λογάριθμο
- Η εξίσωση Nikolskii είναι **προσεγγιστική**
- Η χρήση της δεν ενδείκνυται για ακριβείς διορθώσεις
- Ενδείκνυται κυρίως για την εκτίμηση της τάξης μεγέθους του αναμενόμενου αναλυτικού σφάλματος

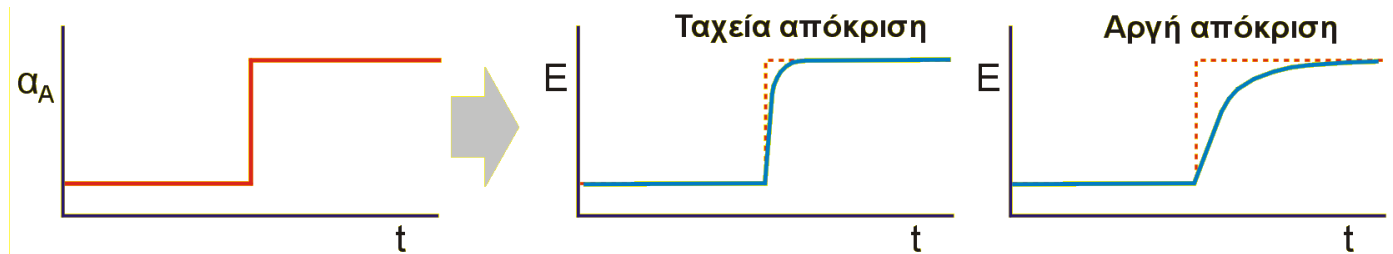


5. Δυναμικά χαρακτηριστικά ποιότητας

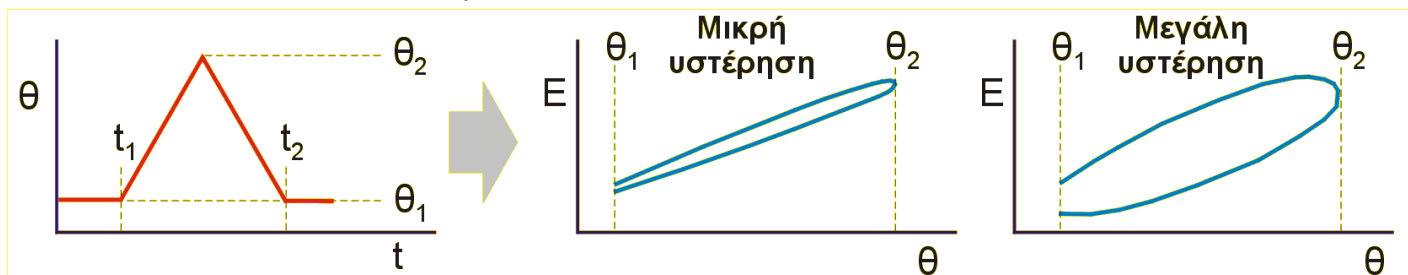
(α) Επαναληψιμότητα



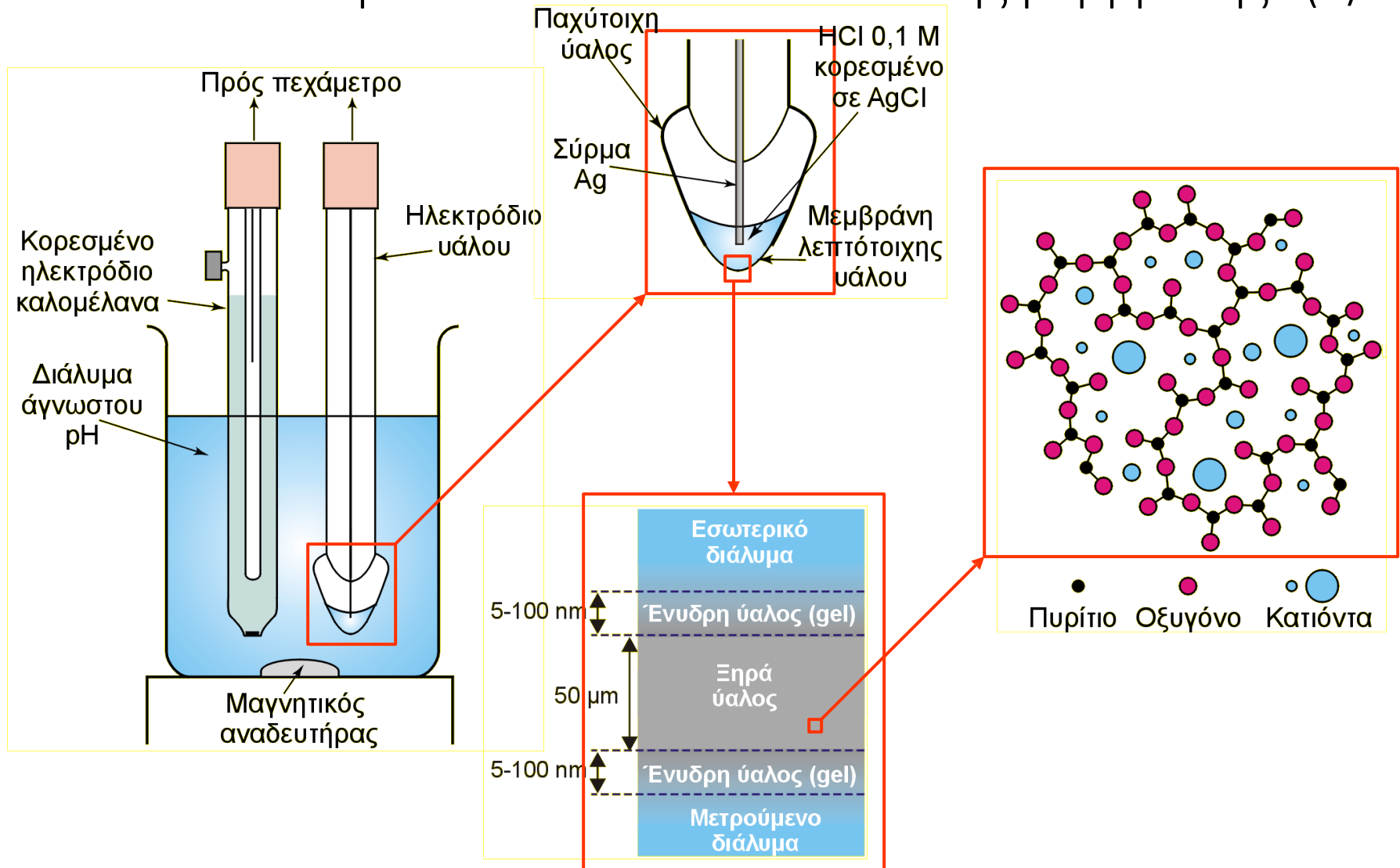
(β) Ταχύτητα απόκρισης



(γ) Θερμοκρασιακή εξάρτηση/υστέρηση



Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων τύπου “Υάλινης μεμβράνης” (1/3)



- Η ξηρά ύαλος έχει τέτοια δομή (μικρές κοιλότητες) ώστε μπορούν να εγκλωβιστούν κατιόντα (π.χ. H^+ , Na^+). Έχει υψηλή όμως εκλεκτικότητα ως προς τα H^+ .

Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων τύπου “Υάλινης μεμβράνης” (2/3)

Επίδραση σύνθεσης υάλου στην εκλεκτικότητα: **Αλκαλικό σφάλμα** ★

Προέλευση: Η ελάχιστη απόκριση του ηλεκτροδίου υάλου (για μέτρηση pH) σε άλλα μονοφορτισμένα κατιόντα (κυρίως του Na^+)

Αριθμητικό παράδειγμα:

$$K_{\text{H}^+,\text{Na}^+}^{\text{pot}} = (\text{μόλις}) \mathbf{10^{-10}} \quad , \quad \alpha_{\text{Na}^+} = \mathbf{0,1 \text{ M}} \quad \text{και εφόσον}$$

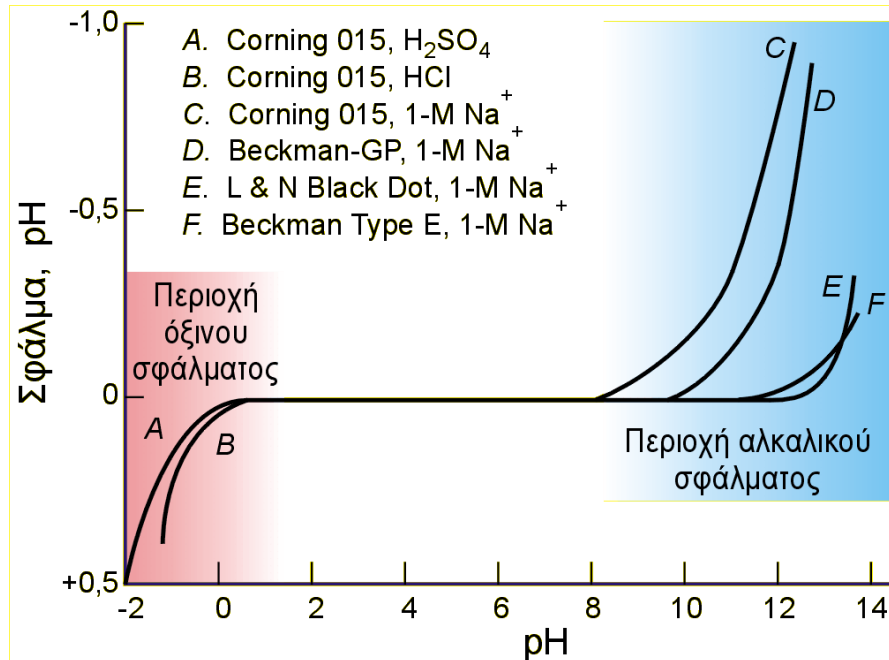
$$E = E' + S \log [\alpha_{\text{H}^+} + 10^{-10} \times 0,1] \quad (\text{Εξίσωση Nikolskii})$$

θα έχουμε:

Πραγματικό pH	Λογαριθμούμενος όρος (εντός αγκύλης)	Μετρούμενο pH	Αλκαλικό σφάλμα
9,00	$[10^{-9} + 10^{-10} \times 0,1] = 1,01 \times 10^{-9}$	9,00	0,00
10,00	$[10^{-10} + 10^{-10} \times 0,1] = 1,1 \times 10^{-10}$	9,96	- 0,04
11,00	$[10^{-11} + 10^{-10} \times 0,1] = 2,0 \times 10^{-11}$	10,70	- 0,30
12,00	$[10^{-12} + 10^{-10} \times 0,1] = 1,1 \times 10^{-11}$	10,95	- 1,05
13,00	$[10^{-13} + 10^{-10} \times 0,1] = 1,01 \times 10^{-11}$	11,00	- 2,00

Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων τύπου “Υάλινης μεμβράνης”

(3/3) Επίδραση σύνθεσης υάλου στην εκλεκτικότητα: **Αλκαλικό σφάλμα**



- Η χρήση κατεργασμένης υάλου που περιέχει Li αντί για Na αίρει τον παρεμποδισμό της εκλεκτικότητας.

Σύνθεση υάλου	Συνθήκες μέτρησης pH	Αλκαλικό σφάλμα
72% SiO_2 – 22% Na_2O – 6% CaO	pH 12,0 παρουσία 0,1 M Na^+	-0,3
72% SiO_2 – 22% Na_2O – 6% CaO	pH 12,0 παρουσία 1,0 M Na^+	-1,0
72% SiO_2 – 22% – 6% CaO	pH 12,8 παρουσία 1,0 M Na^+	-0,1

Όργανα Μέτρησης: Ηλεκτρόμετρα / Πιονόμετρα (PionMeters)

Αναλογικού τύπου



Κύρια οργανολογικά χαρακτηριστικά:

- 1) Μεγάλη εμπέδηση (αντίσταση) εισόδου. Τυπικά: $>10^{13} \Omega$
- 2) Ακρίβεια μέτρησης δυναμικού. Τυπική ακρίβεια: 0,1 mV

Ψηφιακού τύπου



Σφάλμα ανάγνωσης → Αναλυτικό σφάλμα

1 mV → 4% για μονοφορτισμένα
→ 8% για διφορτισμένα ιόντα

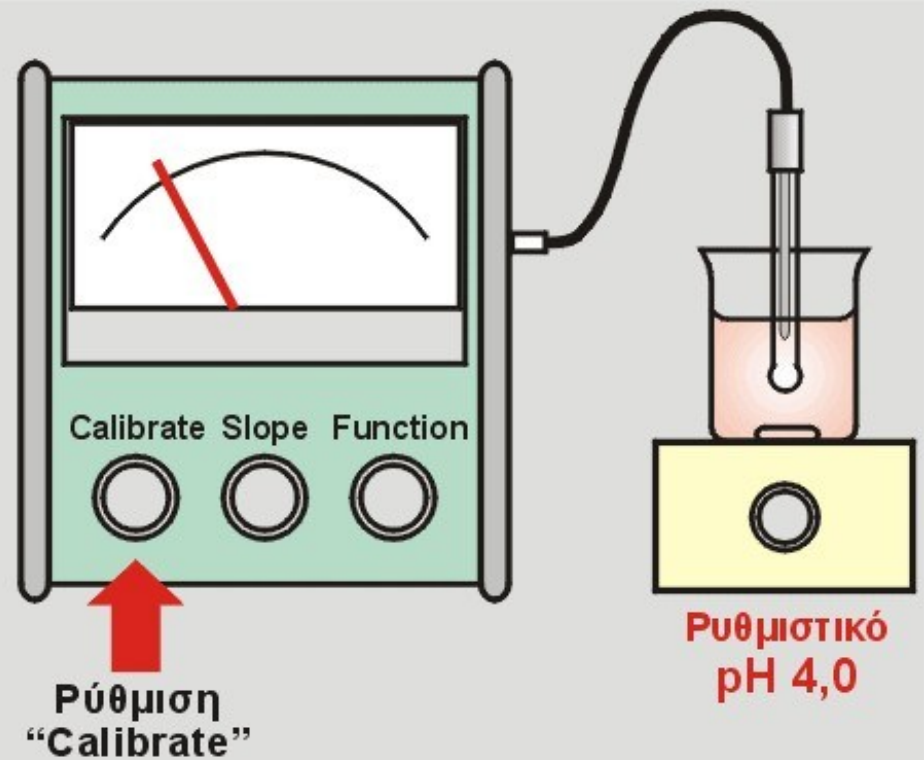
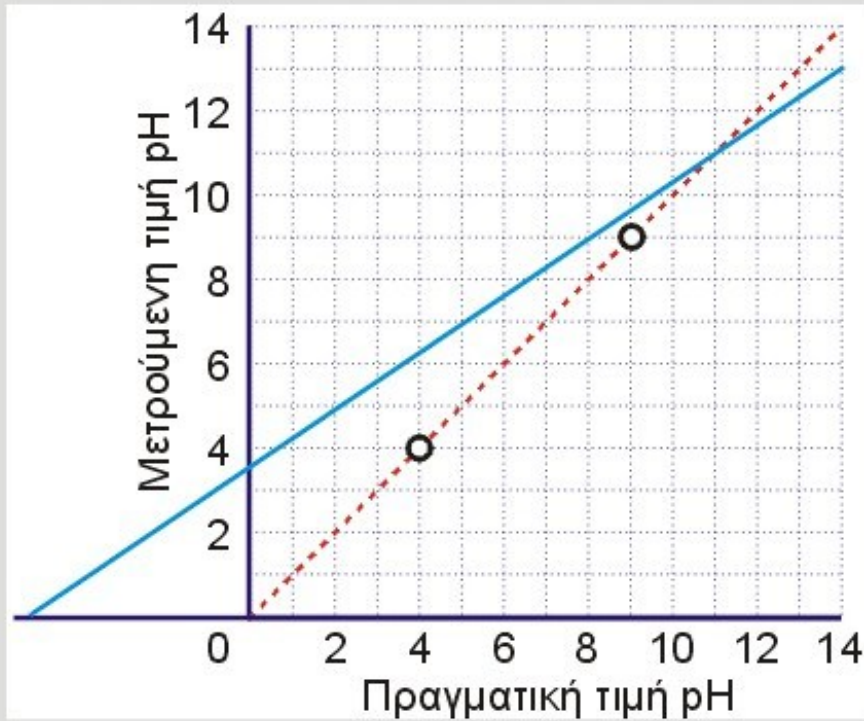
0,1 mV → 0,4% για μονοφορτισμένα
→ 0,8% για διφορτισμένα ιόντα

Βαθμονόμηση Πεχαμέτρου



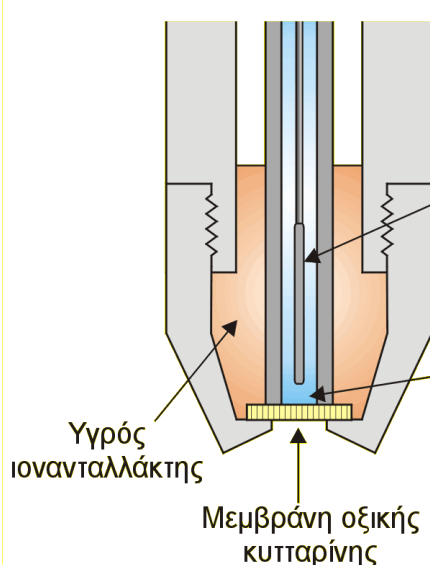
- Το pH ενός διαλύματος δεν μπορεί να μετρηθεί με ακρίβεια καλύτερη από $\pm(0,01-0,02)$ πεχαμετρικής μονάδας.
- Μετρήσεις μεταβολής pH μπορούν να πραγματοποιηθούν με ακρίβεια $\pm(0,001-0,002)$ πεχαμετρικής μονάδας.
- Για μετρήσεις pH σε περιοχή ± 1 πεχαμετρικής μονάδας αρκεί **βαθμονόμηση ενός σημείου** (με χρήση προτύπου στο κέντρο της περιοχής).
- Για μετρήσεις pH σε ευρύτερη περιοχή πραγματοποιείται **βαθμονόμηση δύο σημείων** με χρήση προτύπων που βρίσκονται (περίπου) στα άκρα της περιοχής.
- Η αξιοπιστία παρουσιαζόμενων τιμών pH μεγαλύτερων του 11-12 θα πρέπει να ελέγχεται (τί είδους ηλεκτρόδια υάλου χρησιμοποιήθηκαν).

Βαθμονόμηση Πεχαμέτρου “2-σημείων”

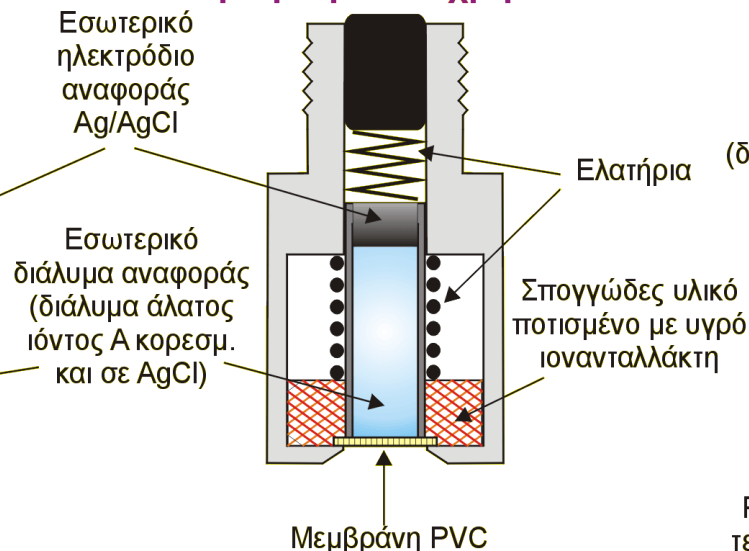


Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων τύπου “Υγρής μεμβράνης” (1/3)

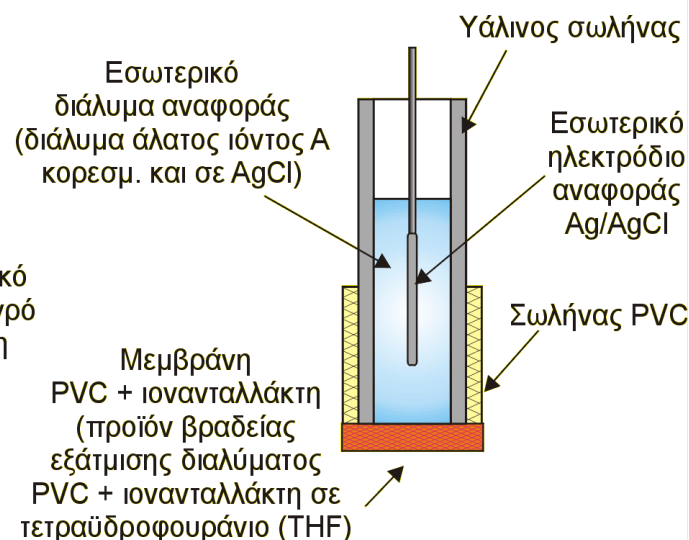
**Παλιός
εμπορικός τύπος**



**Σύγχρονος
τύπος κεφαλής
‘περιορισμένων χρήσεων’**



**Τύπος εύκολα
κατασκευαζόμενος
στο εργαστήριο**



Υγρός ιονανταλλάκτης: Ηλεκτρενεργή ουσία + Διαλύτης

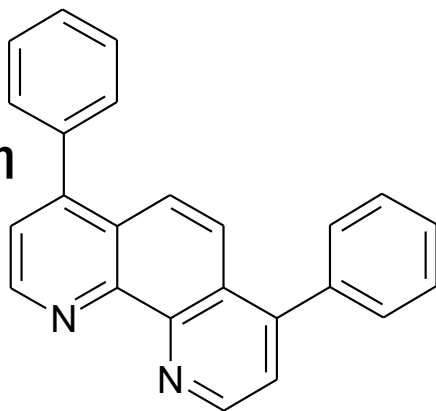
Ηλεκτρενεργή ουσία: Ιοντική ένωση αποτελούμενη από το μετρούμενο ιον + ένα δυσκίνητο (ογκώδες, λιπόφιλο) αντισταθμιστικό ιόν.

Διαλύτης: Οργανικός διαλύτης, αδιάλυτος στο νερό και μη πτητικός.

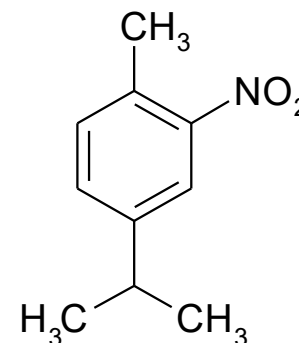
Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων τύπου “Υγρής μεμβράνης” (2/3)

Εμπορικά εκλεκτικά ηλεκτρόδια τύπου “υγρής μεμβράνης”	
Ιόν	Ιονανταλλάκτης (ηλεκτρενεργή ουσία + διαλύτης)
Ca^{2+}	$[(\text{RO})_2\text{PO}_2]_2\text{Ca}_{2+}$ ($\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}-$ έως $\text{C}_{16}\text{H}_{33}-$) + $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})\text{P}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$
$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	$[(\text{RO})_2\text{PO}_2]_2\text{Ca}_{2+}$ ($\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}-$ έως $\text{C}_{16}\text{H}_{33}-$) + <i>n</i> -δεκανόλη
K^+	$(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_4\text{B}^- \text{K}^+$ + νιτροξυλόλια
Cl^-	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Cl}^-$ + <i>n</i> -δεκανόλη
NO_3^-	$[\text{Ni}(\text{bathophen})_3]^{2+} (\text{NO}_3^-)_2$ + <i>p</i> -νιτροκυμόλιο
BF_4^-	$[\text{Ni}(\text{bathophen})_3]^{2+} (\text{BF}_4^-)_2$ + <i>p</i> -νιτροκυμόλιο
ClO_4^-	$[\text{Fe}(\text{bathophen})_3]^{2+} (\text{ClO}_4^-)_2$ + <i>p</i> -νιτροκυμόλιο

Βαθοφαινανθρολίνη
(bathophen) :



p-Νιτροκυμόλιο :

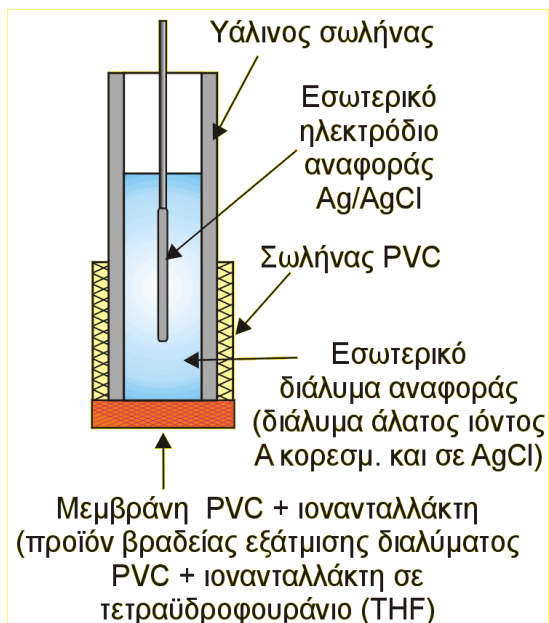


Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων τύπου “Υγρής μεμβράνης” (3/3)

Εμπορικά εκλεκτικά ηλεκτρόδια τύπου “υγρής μεμβράνης”		
Μετρούμενο ión	Περιοχή λειτουργίας, M	Παρεμποδίσσεις *
Ca²⁺	1 - 5×10 ⁻⁷	10 ⁻⁵ Pb ²⁺ / 4×10 ⁻³ Hg ²⁺ , H ⁺ / 6×10 ⁻³ Sr ²⁺ / 2×10 ⁻⁴ Fe ²⁺ / 4×10 ⁻² Cu ²⁺ / 5×10 ⁻² Ni ²⁺ / 0,2 NH ₃ , 0,2 Na ⁺ / 0,3 Tris ⁺ / 0,3 Li ⁺ / 0,4 K ⁺ / 0,7 Ba ²⁺ / 1,0 Zn ²⁺ , Mg ²⁺
K⁺	10 ⁰ - 10 ⁻⁶	3×10 ⁻⁴ Cs ⁺ / 6×10 ⁻³ NH ₄ ⁺ , TI ⁺ / 10 ⁻² H ⁺ / 1,0 Ag ⁺ , Tris ⁺ / 2,0 Li ⁺ , Na ⁺
NO₃⁻	1 - 7×10 ⁻⁶	10 ⁻⁷ ClO ⁻ / 5×10 ⁻⁶ I ⁻ / 5×10 ⁻⁵ ClO ⁻ / 10 ⁻⁴ CN ⁻ / 7×10 ⁻⁴ Br ⁻ / 10 ⁻³ HS ⁻ / 10 ⁻⁴ HCO ₃ ⁻ / 2×10 ⁻² CO ₃ ²⁻ / 3×10 ⁻² Cl ⁻ / 5×10 ⁻² H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ / 0,2 OAc ⁻ / 0,6 F ⁻ / 1,0 SO ₄ ²⁻
ClO₄⁻	1 - 7×10 ⁻⁶	2×10 ⁻³ I ⁻ / 2×10 ⁻² ClO ⁻ / 4×10 ⁻⁴ CN ⁻ , Br ⁻ / 5×10 ⁻² NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ / 2 HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , Cl ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , OAc ⁻ , F ⁻ , SO ₄ ²⁻
BF₄⁻	1 - 7×10 ⁻⁶	5×10 ⁻⁷ ClO ⁻ / 5×10 ⁻⁶ I ⁻ / 5×10 ⁻⁵ ClO ⁻ / 5×10 ⁻⁴ CN ⁻ / 10 ⁻³ Br ⁻ , NO ₂ ⁻ / 5×10 ⁻³ NO ₃ ⁻ / 3×10 ⁻³ HCO ₃ ⁻ / 5×10 ⁻² Cl ⁻ / 8×10 ⁻² H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ / 0,2 OAc ⁻ / 0,6 F ⁻ / 1,0 SO ₄ ²⁻
Σκληρ. ύδατος (Ca²⁺ + Mg²⁺)	10 ⁻³ - 6×10 ⁻⁶	3×10 ⁻⁵ Cu ²⁺ , Zn ²⁺ / 10 ⁻⁴ Ni ²⁺ / 4×10 ⁻⁴ Sr ²⁺ / 6×10 ⁻⁵ Fe ²⁺ / 6×10 ⁻⁴ Ba ²⁺ / 3×10 ⁻² Na ⁺ / 0,1 K ⁺

* Όλα τα ηλεκτρόδια εκτός από το τελευταίο είναι νεότερου τύπου, όπου ο υγρός ιονανταλλάκτης ή ο ουδέτερος φορέας βρίσκεται σε μήτρα πολυμερούς. Οι αριθμοί πριν από κάθε íον αντιπροσωπεύουν τη γραμμομοριακή συγκέντρωση του íοντος που προκαλεί ένα σφάλμα 10%, όταν η συγκέντρωση του προσδιοριζόμενου íοντος είναι 10⁻³ M.

Σύγχρονοι τύποι υγρών ιονανταλλακτών – Cocktails (1/3)



Fluka
Chemika

Ionophores and Cocktails

Potassium Ionophore I

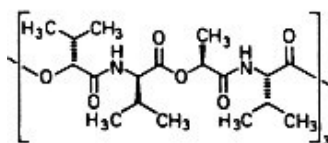
60403

(Valinomycin)

$C_{54}H_{90}N_5O_{18}$ M_r 1111.36 [2001-95-8]

Selectophore®

10 mg sFr. 35.—
100 mg sFr. 200.—
500 mg sFr. 735.—



Application 1 and Sensor Type

Assay of K^+ -activity in *diluted urine*, whole blood, plasma, serum and aqueous solutions with solvent polymeric membrane electrodes based on Potassium Ionophore I

Literature

[8, 72–75]

Recommended Membrane Composition

1.0	wt-%	Potassium Ionophore I
65.5	wt-%	Bis(1-butylpentyl)decane-1,10-diyl diglutarate (ETH 469)*
0.5	wt-%	Potassium tetrakis(4-chlorophenyl)borate
33.0	wt-%	Polyvinyl chloride (high molecular weight)

* the use of bis(1-butylpentyl)adipate (BBPA) or bis(2-ethylhexyl)-sebacate (DOS) leads to membrane electrodes of similar performance

Electrode Characteristics

		Required characteristics ¹⁾	Found characteristics ²⁾
Selectivity	$\log K_{KH}^{Pot}$	< 2.8	– 3.4
	$\log K_{KNa}^{Pot}$	< – 3.6	– 4.1
	$\log K_{KMg}^{Pot}$	< – 2.8	– 5.7
	$\log K_{KCa}^{Pot}$	< – 2.9	– 5.2
Stability	Drift [$mV h^{-1}$]		0.01
	Standard deviation [mV]	< 0.46	0.03
	Reproducibility [mV]		0.16
Lifetime	$\log P_{Plc}^{3)}$ ionophore	> 8.4	8.6
	plasticizer	> 12.8	10.8

¹⁾ for measurements in blood (1% interference, worst case; for details see [4, 28])

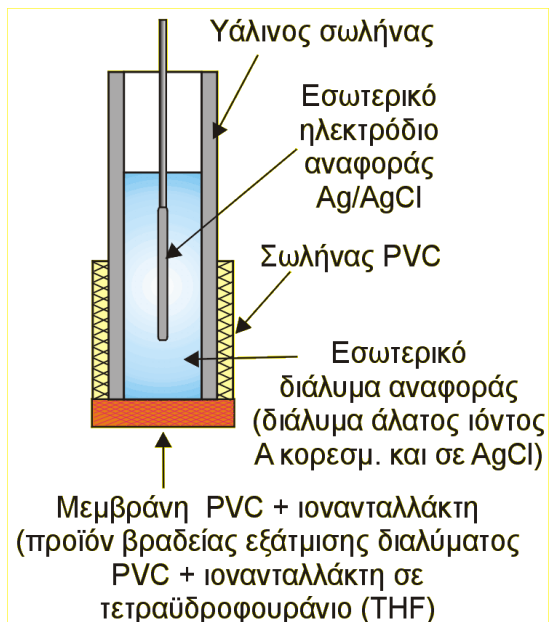
²⁾ membrane without potassium tetrakis(4-chlorophenyl)borate

³⁾ lipophilicity, determined by thin layer chromatography (see [29])

Application 2 and Sensor Type

Assay of K^+ -activity in *undiluted urine*, whole blood, plasma, serum, and aqueous solutions with solvent polymeric membrane electrodes based on Potassium Ionophore I

Σύγχρονοι τύποι υγρών ιονανταλλακτών - Cocktails (2/3)



Fluka
Chemika

Ammonium Ionophore I

(Nonactin)

$C_{40}H_{64}O_{12}$ M_f 736.95 [6833-84-7]

09877

Selectophore®

100 mg sFr. 75.—
1 g sFr. 560.—

Application and Sensor Type

Assay of NH_4^+ -activity in aqueous solution with solvent polymeric membrane electrodes based on Ammonium Ionophore I. This ionophore is a mixture of ~75% nonactin and ~25% monactin. The latter shows no interference.

Literature

[108, 109]

Recommended Membrane Composition

1.0	wt.-%	Ammonium Ionophore I
66.8	wt.-%	Bis(1-butylpentyl)adipate * (BBPA)
32.2	wt.-%	Polyvinyl chloride (high molecular)

* the use of bis(1-butylpentyl)decane-1,10-diyl diglutarate (ETH 469) or bis(2-ethylhexyl)sebacate (DOS) leads to membrane electrodes of similar performance

Electrode Characteristics

Selectivity Factors $\log K_{NH_4M}^{Pot}$, as obtained by the separate solution method (0.1 M solutions of the chloride salts) [108]:

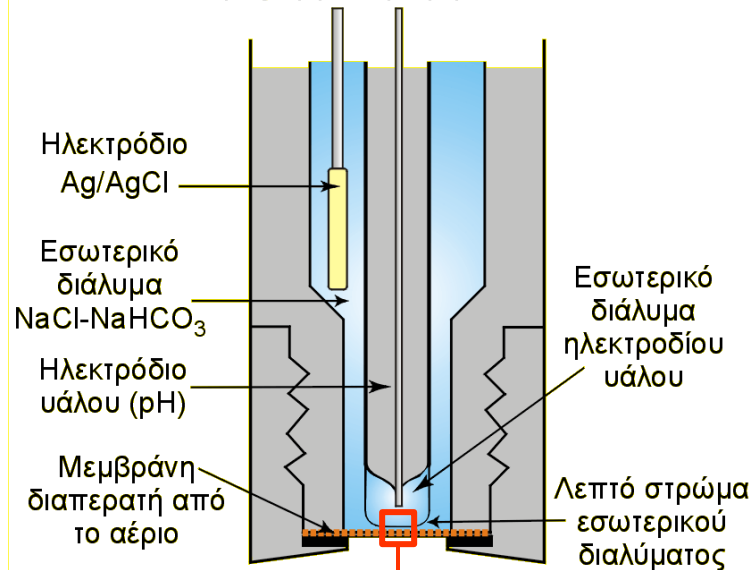
$\log K_{NH_4H}^{Pot}$	-3.8
$\log K_{NH_4Li}^{Pot}$	-3.6
$\log K_{NH_4Na}^{Pot}$	-2.9
$\log K_{NH_4K}^{Pot}$	-0.8
$\log K_{NH_4Mg}^{Pot}$	-5.5
$\log K_{NH_4Ca}^{Pot}$	-4.8

Electrode Function, Detection Limit

Nernstian electrode response with a detection limit at $\log a_{NH_4^+} = -5.8$ (NH_4Cl solutions)

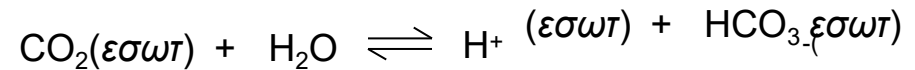
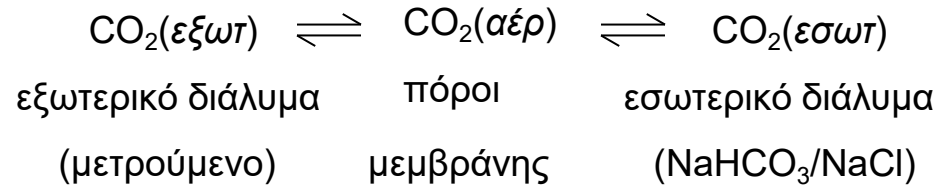
Ηλεκτρόδια αερίων (1/2)

Προς όργανο μετρήσεων



Αέρια φάση
(πόροι υδρόφοβης μεμβράνης)

Τυπικό παράδειγμα: Ηλεκτρόδιο CO_2



Προσοχή: Το εσωτερικό διάλυμα δεν έρχεται σε επαφή με το μετρούμενο.

Ισχύει:
$$\frac{(\alpha_{\text{H}^+})_{\text{εσωτ}} (\alpha_{\text{HCO}_3^-})_{\text{εσωτ}}}{(\alpha_{\text{CO}_2})_{\text{εξωτ}}} = K$$

Για ένα ουδέτερο μόριο όπως το CO_2
ισχύει ότι $\alpha_{\text{CO}_2} = [\text{CO}_2]$, οπότε

$$\frac{(\alpha_{\text{H}^+})_{\text{εσωτ}} (\alpha_{\text{HCO}_3^-})_{\text{εσωτ}}}{[\text{CO}_2]_{\text{εξωτ}}} = K \quad \text{ή} \quad \frac{(\alpha_{\text{H}^+})_{\text{εσωτ}}}{[\text{CO}_2]_{\text{εξωτ}}} = \frac{K}{(\alpha_{\text{HCO}_3^-})_{\text{εσωτ}}} = K_g$$

$$(\alpha_{\text{H}^+})_{\text{εσωτ}} = \alpha_1 = K_g [\text{CO}_2]_{\text{εξωτ}}$$

$$E_{\text{ενδ}} = E' + 0,059 \log K_g [\text{CO}_2]_{\text{εξωτ}} = E'' + 0,059 \log [\text{CO}_2]_{\text{εξωτ}}$$

Ηλεκτρόδια αερίων (2/2)

Εμπορικά ηλεκτρόδια αερίων		
Αέριο	Ισορροπία στο εσωτερικό διάλυμα	Ηλεκτρόδιο - αισθητήρας
NH₃	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	pH (υάλου)
CO₂	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	pH (υάλου)
HCN	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	pCN (Ag ₂ S+AgI)
HF	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$	pF (LaF ₃)
H₂S	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	pS (Ag ₂ S)
SO₂	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	pH (υάλου)
NO₂	$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	pNO ₃ (PVC-ιονανταλλάκτη)

Αναφορές

- Ευσταθίου Κ., Χατζηιωάννου Θ., Ενόργανες τεχνικές αναλύσεως, Αθήνα, 2004
- Οικονόμου Α., Διαλέξεις Ενόργανης Ανάλυσης Ι, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ
- D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης», Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα, 2002