



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ

Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837

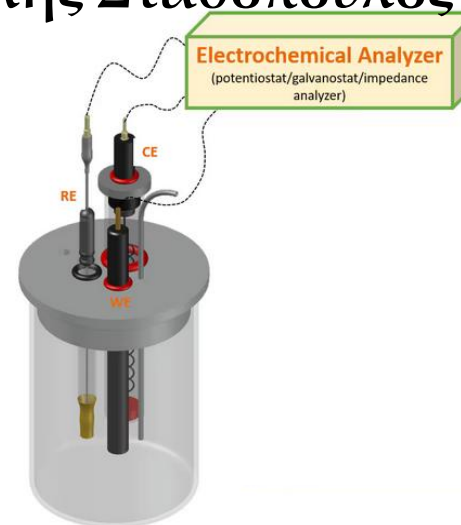
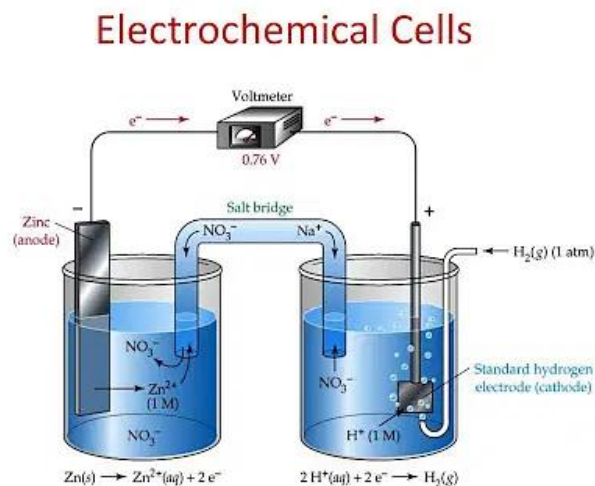
ΤΜΗΜΑ ΑΓΡΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ, ΑΓΡΟΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ

Αναλυτική Χημεία

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

Καθηγητές

Πάυλος Πανδής, Δημήτρης Φραγκουλης, Βασίλης Σταθόπουλος



Ψαχνά 2026



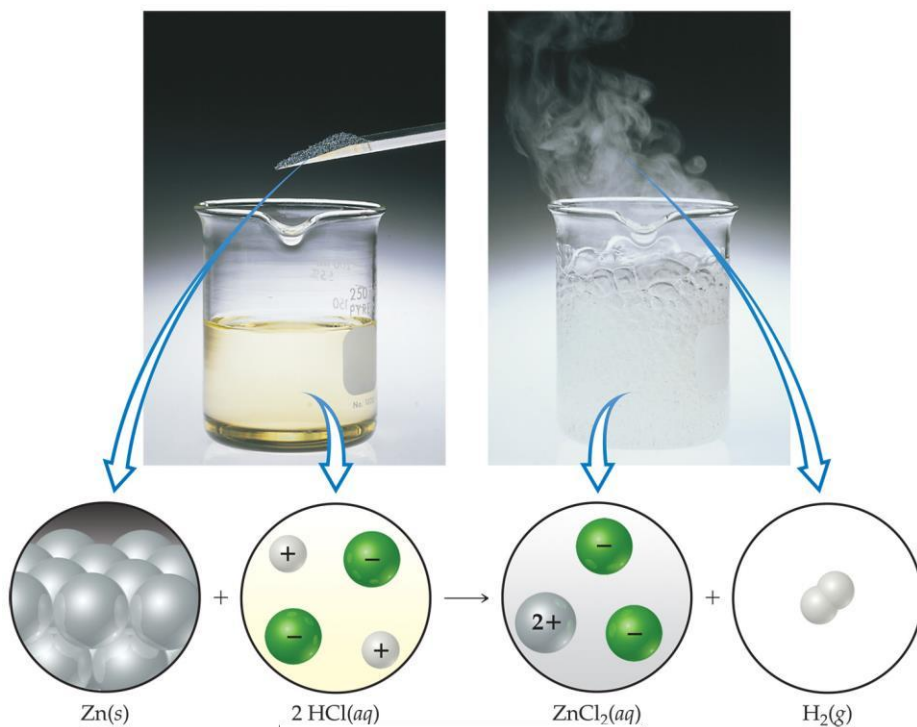
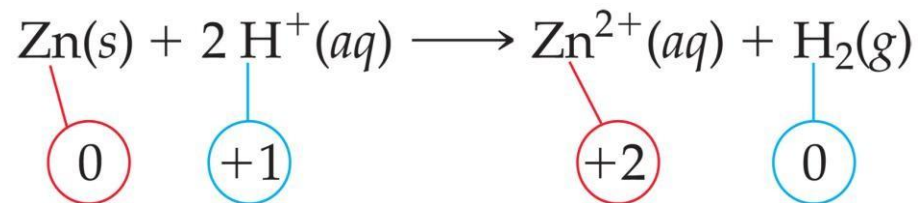
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Ηλεκτροχημεία
2. Ηλεκτροχημικό κελί (electrolytic, galvanic)
3. Δυναμικό κελιού -Ημικελί (Half cell)
4. Εξίσωση Nernst
5. Νόμος Faraday
6. Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής εμπέδησης - EIS
7. Τεχνικές/Εφαρμογές



Βασικές έννοιες

Αριθμοί οξείδωσης



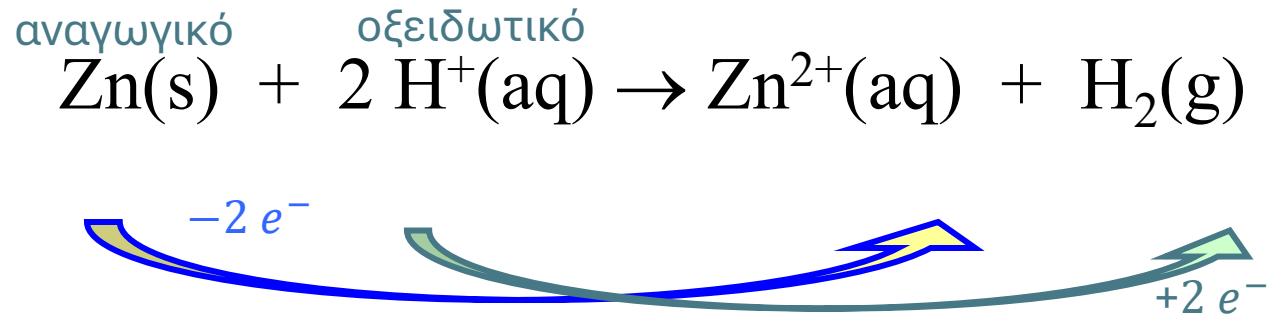
Για την κατανόηση των μεταβολών – μετακινήσεων ηλεκτρονίων έχουμε συμφωνήσει – ορίσει τους **αριθμούς οξείδωσης**.



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 = Redaction, 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

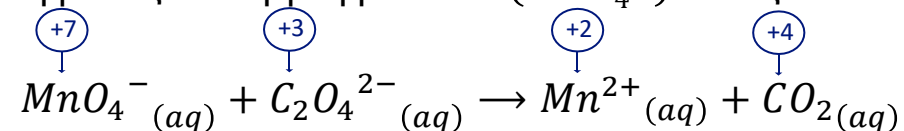
1. Γράφουμε τους αριθμούς οξείδωσης για να καθορίσουμε ποιο είναι το οξειδωτικό και ποιο το αναγωγικό
2. Γράφουμε τις ημιαντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής
3. Ισοσταθμίζουμε κάθε μια από τις αντιδράσεις:
 - a) Ισοσταθμίζουμε τη μάζα κάθε στοιχείου εκτός από το H και το O
 - b) Ισοσταθμίζουμε τη μάζα 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

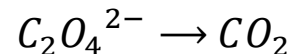
αναγωγικό
Το Mn πάει από +7 σε +2, άρα ανάγεται (είναι το οξειδωτικό)

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

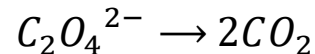


Πώς ισοσταθμίζουμε μια οξειδοαναγωγική αντίδραση

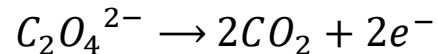
Γράφουμε την ημιαντίδραση της οξείδωσης:



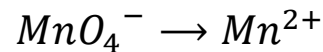
Ισοσταθμίζουμε τη μάζα του C (x2):



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



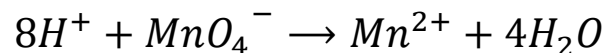
Γράφουμε την ημιαντίδραση της αναγωγής:



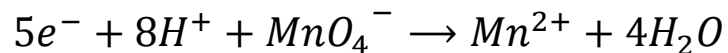
Για να ισοσταθμίσουμε τη μάζα του O προσθέτουμε $4H_2O$ δεξιά:



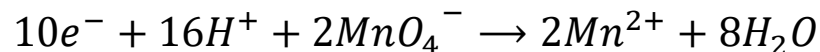
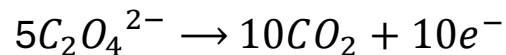
Για να ισοσταθμίσουμε τη μάζα του H προσθέτουμε $8H^+$ αριστερά:



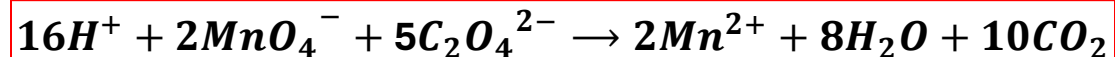
Για να ισοσταθμίσουμε το φορτίο προσθέτουμε $5e^-$ αριστερά:



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:

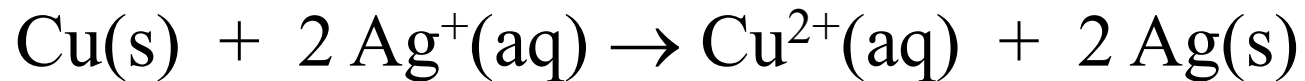
- Παρεμποδίσεις σημαντικές (για ορισμένες τεχνικές)
- Συχνά παρατηρούμενη αστάθεια αναλυτικού σήματος
- Συχνά σύνθετη / πολύπλοκη θεωρία



1.Ηλεκτροχημεία

- Οι αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων είναι αντιδράσεις οξείδωσης-αναγωγής ή οξειδοαναγωγής.
- Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα:
 - παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος ή
 - προκαλούνται από την επιβολή ηλεκτρικού ρεύματος.
- Όταν εμπλέκεται εξωτερικό ηλεκτρικό ρεύμα, αυτό το πεδίο της χημείας ονομάζεται **ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ**.

Μεταφορά Ηλεκτρονίων



ΟΞΕΙΔΩΣΗ

απώλεια ηλεκτρονίων από το είδος
αύξηση του αριθμού οξείδωσης.

ΑΝΑΓΩΓΗ

κέρδος ηλεκτρονίων.
μείωση του αριθμού οξείδωσης.

ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ

δέκτης ηλεκτρονίων.
το είδος ανάγεται.

ΜΕΙΩΤΙΚΟΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ

δότης ηλεκτρονίων.
Το είδος οξειδώνεται.

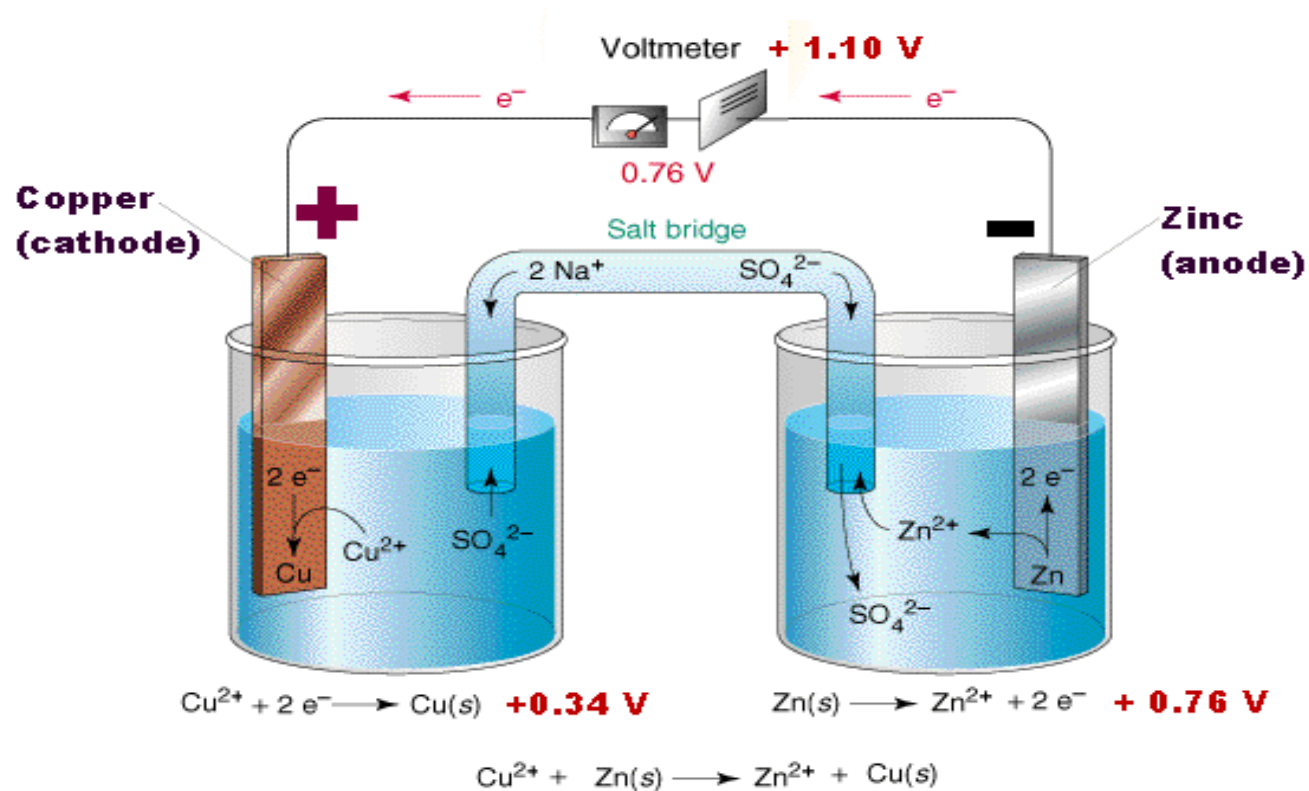


2. Ηλεκτροχημικό κελί (electrolytic, galvanic)

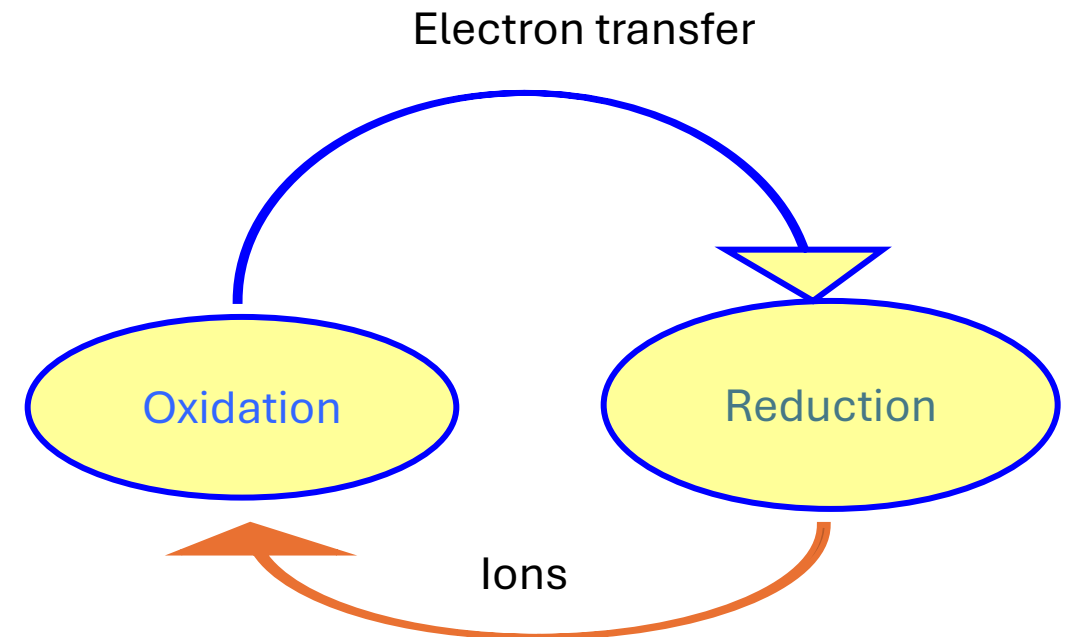
- Μια συσκευή στην οποία λαμβάνει χώρα μια αντίδραση οξειδοαναγωγής με τη μεταφορά ηλεκτρονίων μέσω σύνδεσης δύο πόλων
- GAVLVANIC CELL
- Product favored reaction
chemical reaction $\rightarrow$ electric current
- ELECTROLYTIC CELL
- Reactant favored reaction
electric current $\rightarrow$ chemical reaction



2. Ηλεκτροχημικό κελί (galvanic)



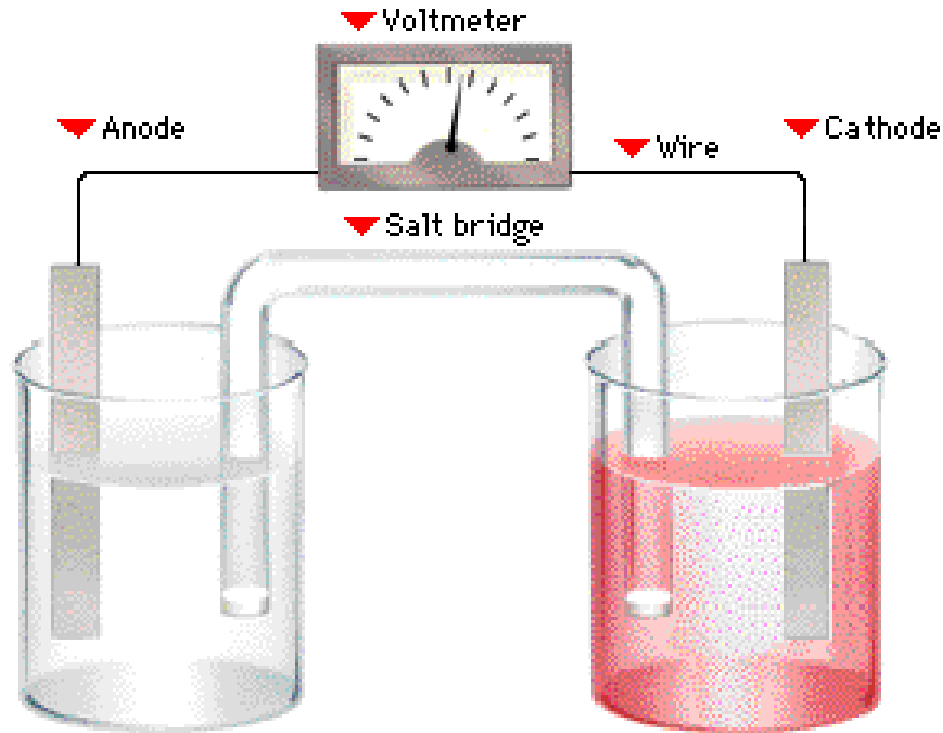
Για παραγωγή ρεύματος, διαχωρίζουμε τους οξειδωτικούς και αναγωγικούς παράγοντες έτσι ώστε η μεταφορά ηλεκτρονίων να γίνεται μέσω ενός εξωτερικού σύρματος.



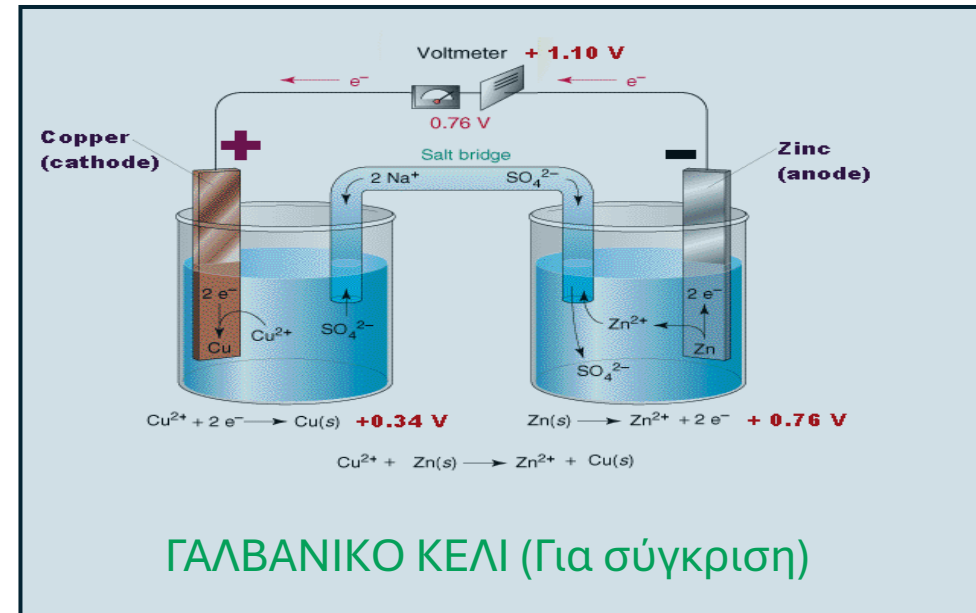
- ❑ Spontaneous
- ❑ Generate power
- ❑ Cell voltage > 0



2. Ηλεκτροχημικό κελί (electrolytic)



► An electrochemical cell



Τα ηλεκτρόνια μετακινούνται από την άνοδο στην κάθοδο στο σύρμα.

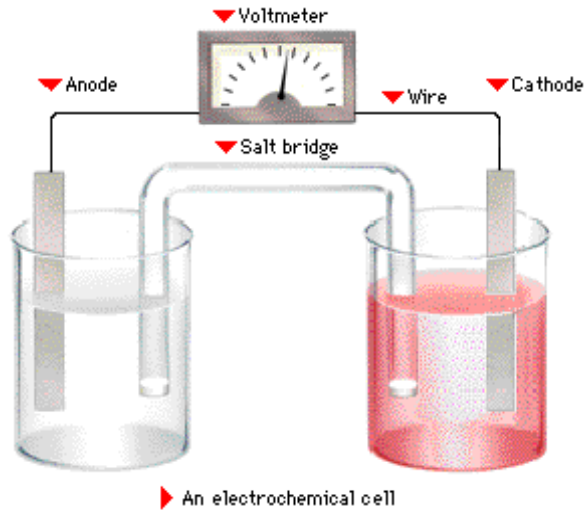
Τα ανιόντα και τα κατιόντα κινούνται μέσω της γέφυρας αλατιού.

- ❑ Non-spontaneous
- ❑ Consume power
- ❑ Cell voltage < 0

- ❑ Battery discharge: galvanic cell
- ❑ Battery charge: electrolytic cell



2. Ηλεκτροχημικό κελί (electrolytic)



ΑΝΟΔΟΣ

$\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$

ΚΑΘΟΔΟΣ

ΑΝΟΔΙΚΟ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ

ΚΑΘΟΔΙΚΟ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ

Active electrolyte in
oxidation half-reaction

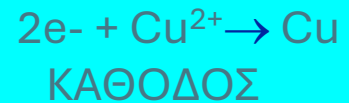
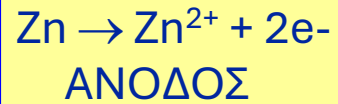
Active electrolyte in
reduction half-reaction

ΟΞΕΙΔΩΣΗ

ΑΝΑΓΩΓΗ



3. Δυναμικό Κελιού



Τα ηλεκτρόνια «οδηγούνται» από άνοδο σε κάθοδο από μια ηλεκτρεγερτική δύναμη ή EMF.

Για το στοιχείο Zn/Cu, αυτό υποδεικνύεται από μια τάση 1,10 V στους 25°C και αν $[\text{Zn}^{2+}]$ και $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \text{ M}$.

Αυτό είναι το ΠΡΟΤΥΠΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΚΕΛΙΟΥ, E°

Το EMF είναι ένα ποσοτικό μέτρο της τάσης των αντιδρώντων να προχωρούν σε προϊόντα όταν όλα βρίσκονται στην τυπική τους κατάσταση στους 25 °C.

Η E° σχετίζεται με το την αλλαγή της ελεύθερης ενέργειας ΔG° , για την αντίδραση σύμφωνα με

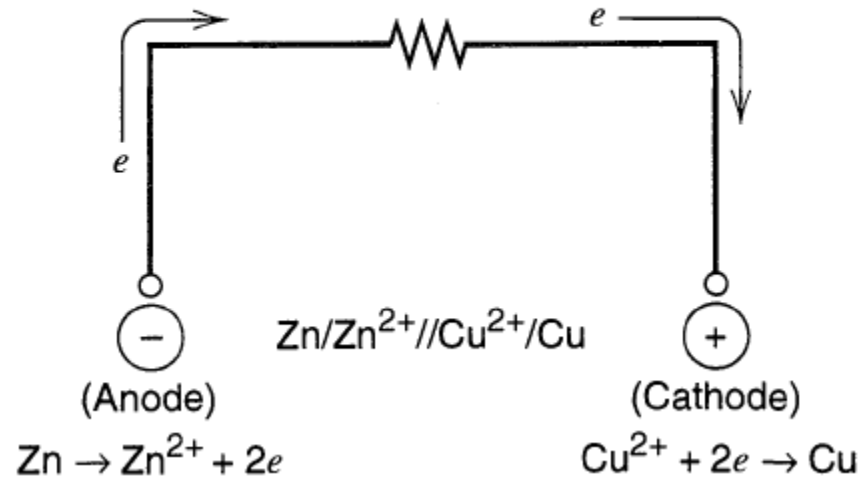
$$\Delta G^\circ = -n F E^\circ$$

- F = Faraday constant = $9.6485 \times 10^4 \text{ J/V}\cdot\text{mol}$
- n = ο αριθμός των γραμμομορίων ηλεκτρονίων που μεταφέρονται.

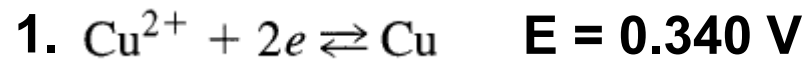


3. Δυναμικό Κελιού - ΗΜΙΚΕΛΙ

Galvanic cell



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



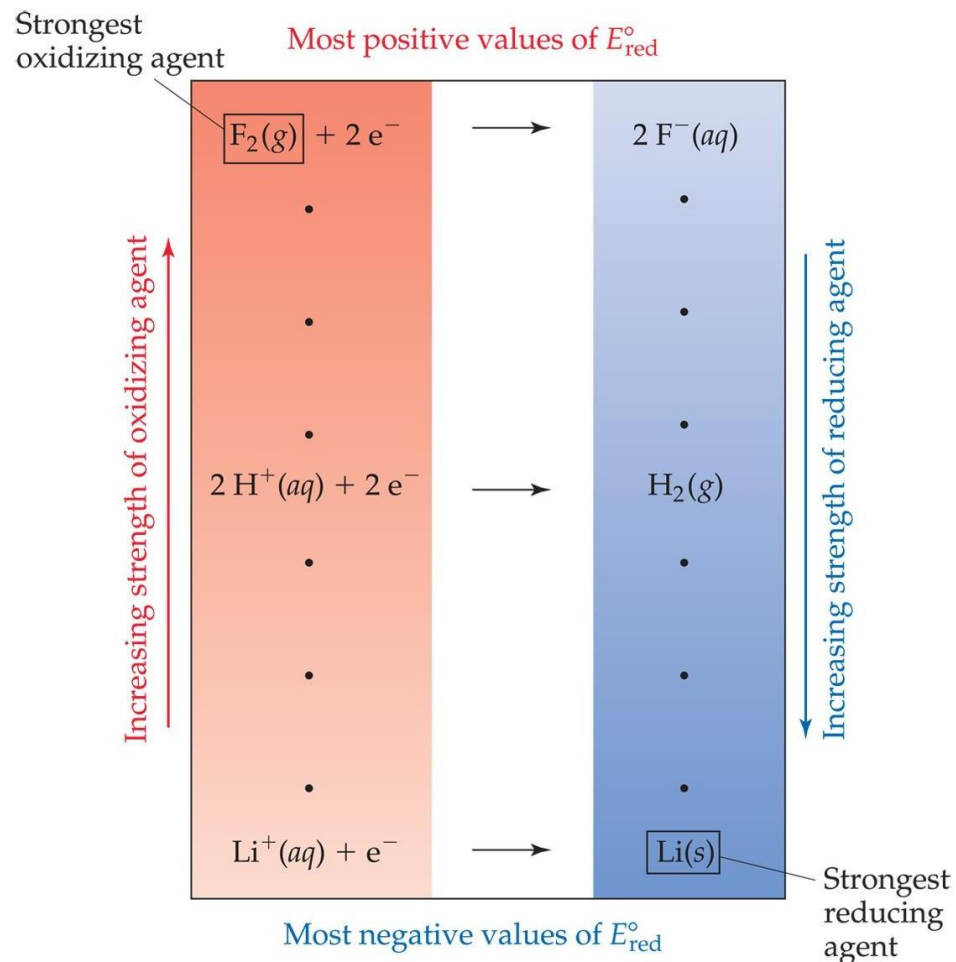
Cell voltage:

$$0.34 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) = 1.10 \text{ V}$$

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



Οξειδωτικά και αναγωγικά μέσα

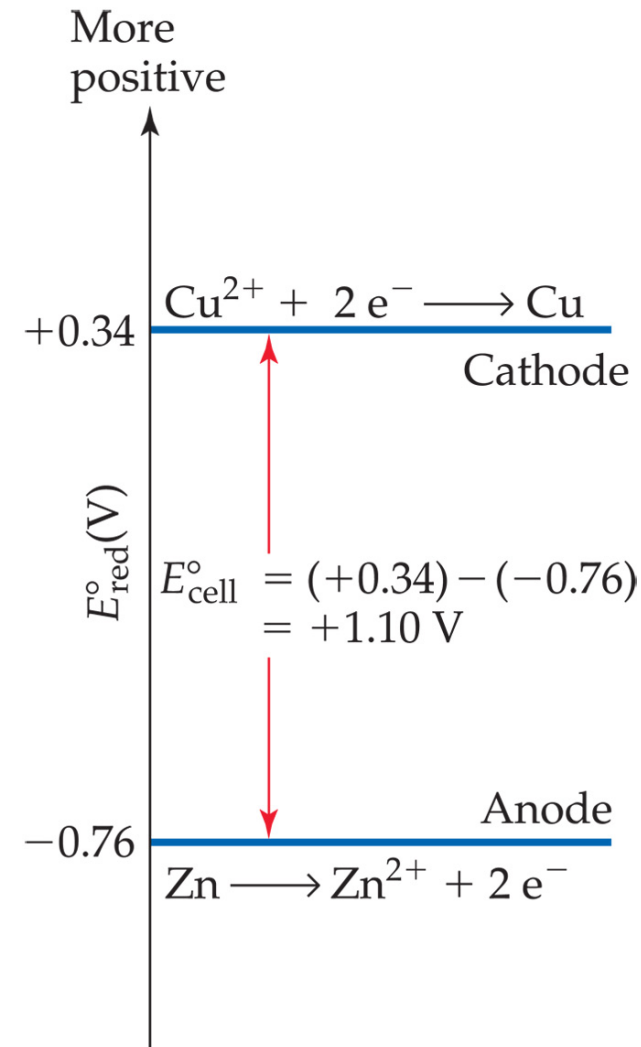


Τα ισχυρότερα οξειδωτικά μέσα έχουν τα πιο θετικά δυναμικά αναγωγής. Τα ισχυρότερα αναγωγικά μέσα έχουν τα πιο αρνητικά δυναμικά αναγωγής.



Οξειδωτικά και αναγωγικά μέσα

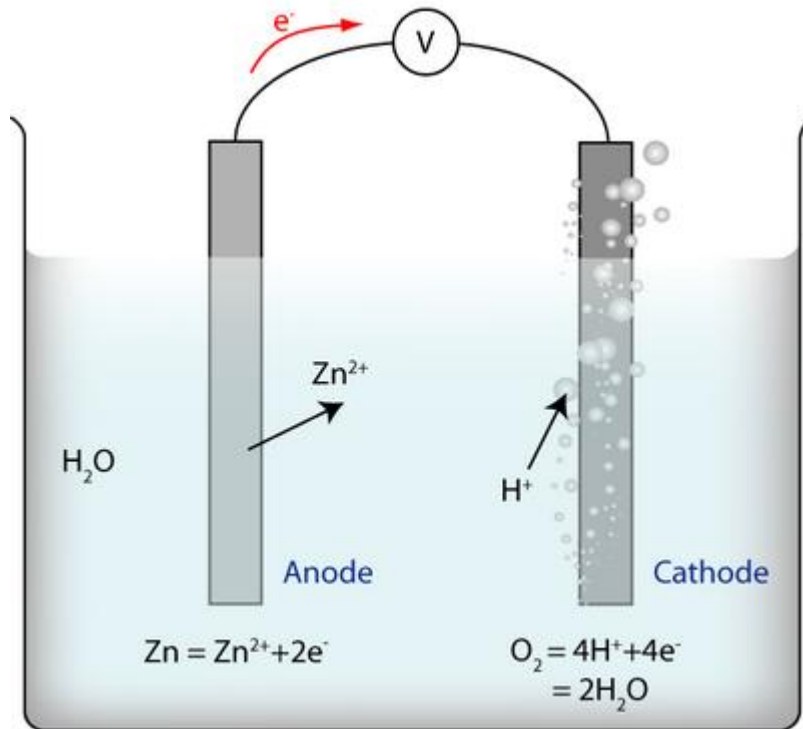
Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά μεταξύ των δύο, τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση του κελιού.





3. Δυναμικό Κελιού - ΗΜΙΚΕΛΙ

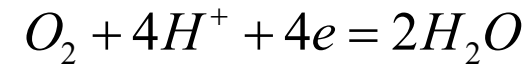
The Zn Air battery



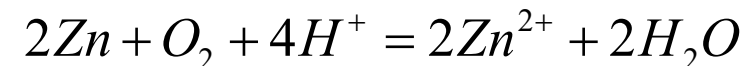
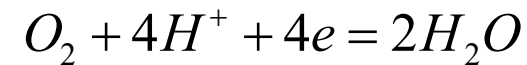
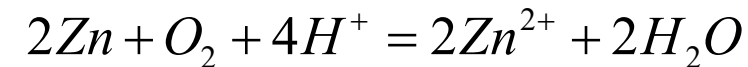
Η αντίδραση στην άνοδο μεταξύ μεταλλικών ιόντων και ηλεκτρονίων:



Η αντίδραση στην κάθοδο μεταξύ νερού και ηλεκτρονίων



Η αντίδραση ολόκληρου του κελιού, δηλαδή οι δύο αντιδράσεις μισών κελιων που προστίθενται μαζί:





3. Δυναμικό Κελιού

$$\Delta G^{\circ} = - n F E^{\circ}$$

- For a **product-favored** reaction
 - battery or voltaic cell: Chemistry $\rightarrow$ electric current

Reactants $\rightarrow$ Products

$\Delta G^{\circ} < 0$ and so $E^{\circ} > 0$ (E° is positive)

- For a **reactant-favored** reaction

- electrolysis cell: Electric current $\rightarrow$ chemistry

Reactants $\leftarrow$ Products

$\Delta G^{\circ} > 0$ and so $E^{\circ} < 0$ (E° is negative)



4. Εξίσωση Nernst

Νόμος του Nernst. Ο νόμος αυτός αφορά το δυναμικό που αναπτύσσεται γενικά από την επαφή μετάλλου-ηλεκτρολύτη και εφαρμόζεται σε συστήματα που περιέχουν οξειδωτή και αναγωγέα. Ο πλήρης νόμος του Nerst για ένα σύστημα που περιέχει οξειδωτή και αναγωγέα εκφράζεται από τη σχέση:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(OX)^b}{(red)^a}$$

OX = συγκέντρωση οξειδωτή

red = συγκέντρωση αναγωγέα

b,a = αριθμός moles από την στοιχειομετρική αντίδραση

Σε υδατικό διάλυμα μετάλλου, αν E_0 μετάλλου $>$ E_0 υδρογόνου τότε έχουμε αναγωγή του μετάλλου. Σε αντίθετη περίπτωση έχουμε οξείδωση.

$$E_{red} = E_{red}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Red}}{a_{Ox}} \quad (\text{half-cell reduction potential})$$

$$E_{cell} = E_{cell}^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q \quad (\text{total cell potential})$$

- E_{red} is the half-cell Αναγωγικό Δυναμικό (reduction potential)
- E_{red}^0 is the *standard* half-cell reduction potential
- E_{cell} is the cell potential (Ηλεκτρεγερτική Τάση (electromotive force))
- E_{cell}^0 is the *standard* cell potential



4. Εξίσωση Nernst

Η ελεύθερη ενέργεια μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης:

$$\Delta G^\circ = -n F E^\circ$$

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

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

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

Σε RT (298 K),

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

ή, με δεκαδικούς λογάριθμους,

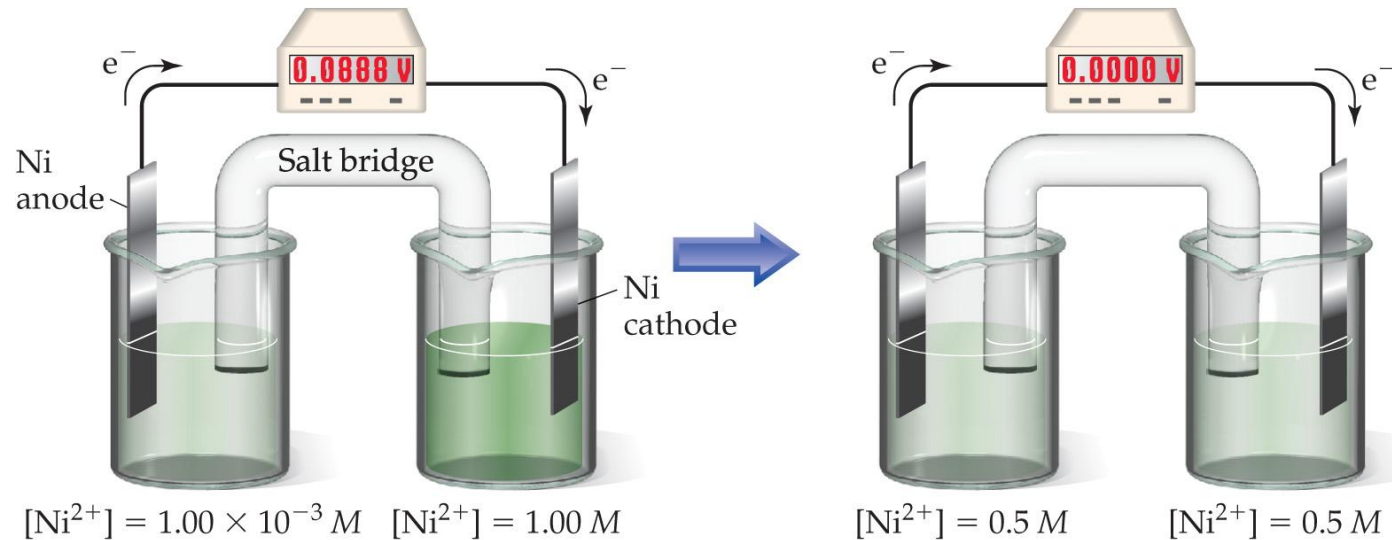
$$E = E^\circ - \frac{2.303 RT}{nF} \log Q$$

και η σχέση γίνεται:

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



4. Εξίσωση Nernst



- Σημειώστε ότι η εξίσωση Nernst υποδηλώνει ότι θα μπορούσε να δημιουργηθεί ένα κελί που έχει την ίδια ουσία και στα δύο ηλεκτρόδια.
- For such a cell, E_{cell}° would be 0, but Q would not.
- Therefore, as long as the concentrations are different, E will not be 0.



5. Νόμος Faraday

Ο Πρώτος Νόμος της Ηλεκτρόλυσης του Faraday λέει ότι «Η μάζα μιας ουσίας που εναποτίθεται σε οποιοδήποτε ηλεκτρόδιο είναι ευθέως ανάλογη με την ποσότητα φορτίου που διέρχεται

□ Faraday's law:

$$n = \frac{it}{zF}$$

n = αριθμός mol ($n = m/M$)
 t = ο χρόνος επιβολής ρεύματος i
 z = ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται

□ Non-faradaic processes

φόρτιση/ εκφόρτιση (charging/discharging)

□ Faradaic processes

Οξειδοαναγωγές (redox (reducing/oxidizing) events)