

ΠΕΙΡΑΜΑ 3Α ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ
(ΗΧ3Α)

Τίτλος Πειράματος:
ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ:
ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$



ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ



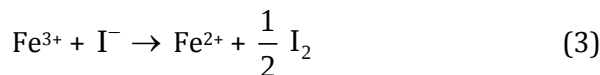
Όλες οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις της χημείας μπορούν να παρασταθούν ως ανταγωνισμός μεταξύ δύο συστημάτων για την πρόσληψη των ηλεκτρονίων. Για παράδειγμα, τα ιόντα Fe^{3+} έχουν μια οξειδωτική τάση, δηλ. μια τάση να προσλάβουν ηλεκτρόνια και να μετατραπούν σε Fe^{2+}



Από την άλλη, το ιώδιο σε διάλυμα έχει ανάλογη τάση:

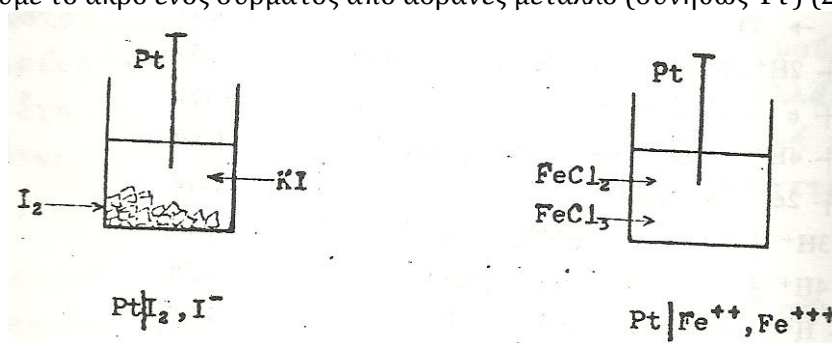


Αλλά η τάση για να πραγματοποιηθεί η (1) είναι μεγαλύτερη από την τάση για να πραγματοποιηθεί η (2) και γι αυτό, αν αναμείξουμε ένα διάλυμα που περιέχει FeCl_3 και FeCl_2 με ένα άλλο που περιέχει I_2 διαλυμένο σε KI , θα πραγματοποιηθεί η αντίδραση (3)



και όχι η αντίστροφη.

Η «τάση» αυτή ενός οξειδοαναγωγικού ζεύγους, όπως τα προηγούμενα, μπορεί να εκδηλωθεί και να μετρηθεί ως ηλεκτρική τάση, εάν μέσα σε ποτήρι που περιέχει τα συστατικά αυτού του ζεύγους βυθίσουμε το άκρο ενός σύρματος από αδρανές μέταλλο (συνήθως Pt) (Σχ. 1).



Σχήμα 1. Ηλεκτρόδια οξειδοαναγωγής

Τότε το διάλυμα έχει τάση να αφαιρεί ηλεκτρόνια από το μέταλλο, το ελεύθερο άκρο του οποίου αποκτά με αυτό τον τρόπο, ένα δυναμικό τόσο μεγαλύτερο όσο μεγαλύτερη είναι η **οξειδωτική τάση** του διαλύματος (δηλαδή η τάση να συμβεί η **ημιαντίδραση αναγωγής** στο διάλυμα. Αυτό καλείται **δυναμικό οξειδοαναγωγής** του συγκεκριμένου οξειδωτικού μείγματος. Το γυάλινο δοχείο με τα περιεχόμενά του αποτελεί ένα «**ηλεκτρόδιο οξειδοαναγωγής**» (Σχ. 1).

Αν συνδέσουμε τα δύο ηλεκτρόδια λευκοχρύσου εξωτερικά με έναν **μεταλλικό αγωγό** (και ταυτόχρονα συνδέσουμε τα διαλύματα στα δύο ποτήρια με έναν **ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο / γέφυρα αλάτος**, τότε ηλεκτρόνια (δηλαδή ηλεκτρικό ρεύμα) θα κινηθούν από το ηλεκτρόδιο που

έχει τη μεγαλύτερη τάση να κερδίσει ηλεκτρόνια από το διάλυμα (δηλαδή το διάλυμα που έχει τη μικρότερη τάση να **αναχθεί**, άρα μεγαλύτερη τάση να οξειδωθεί) προς το ηλεκτρόδιο που αντιστοιχεί στο διάλυμα με τη μεγαλύτερη τάση να αναχθεί. Έτσι ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια δημιουργείται μια **διαφορά δυναμικού ΔΕ** (ή **ηλεκτρεγερτική δύναμη, ΗΕΔ**) που μπορεί να μετρηθεί με ένα βολτόμετρο. Το σύστημα των δύο ηλεκτροδίων που περιγράψαμε παραπάνω συνιστά ένα **γαλβανικό στοιχείο**.



ΠΡΟΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ: οξειδωτική/αναγωγική ουσία, ηλεκτρόδιο αναφοράς, ηλεκτρόδιο καλομέλανος, δυναμικό οξειδοαναγωγής, κανονικό δυναμικό οξειδοαναγωγής, γαλβανικό στοιχείο, συμβολισμός γαλβανικών στοιχείων, εξίσωση του Nernst.

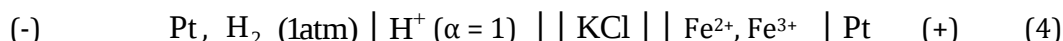


ΣΚΟΠΟΣ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ: Ο προσδιορισμός του κανονικού δυναμικού οξειδοαναγωγής του συστήματος $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$



ΣΥΝΤΟΜΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΑΡΧΗΣ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Για να μετρήσουμε πειραματικά το κανονικό δυναμικό E° ενός ηλεκτροδίου είναι προφανές ότι πρέπει να κατασκευάσουμε το κατάλληλο γαλβανικό στοιχείο, συνδυάζοντας το προς μέτρηση ημιστοιχείο με το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Συμβολικά το γαλβανικό αυτό στοιχείο δείχνεται ως εξής (βλ. θεωρία πειράματος):



και να φροντίσουμε ώστε οι ενεργότητες των διαφόρων ιόντων του οξειδωτικού μείγματος να δίνουν στο κλάσμα που περιέχει ο λογάριθμος στην αντίστοιχη εξίσωση του Nernst να πάρει τιμή ίση με τη μονάδα.

Μολονότι εξ ορισμού τα δυναμικά όλων των ηλεκτροδίων αναφέρονται ως προς το ηλεκτρόδιο υδρογόνου, στην πράξη η μέτρησή τους γίνεται ως προς το ηλεκτρόδιο του καλομέλανα (**δες το ειδικό θέμα ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΑΝΑΦΟΡΑΣ – ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΚΑΛΟΜΕΛΑΝΟΣ στο τέλος του πειράματος αυτού**).

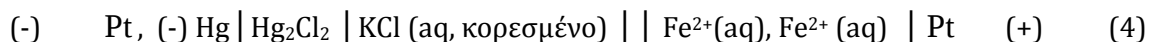


ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΛΕΠΤΟΜΕΡΕΙΕΣ

Για τον προσδιορισμό του κανονικού δυναμικού οξειδοαναγωγής χρησιμοποιούνται ως ουσία που παρέχει ιόντα Fe^{2+} το άλας του Mohr $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και ως ουσία που παρέχει ιόντα Fe^{3+} θα χρησιμοποιηθεί η στυπτηρία σιδήρου-αμμωνίου $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Μετρείται η ΗΕΔ του γαλβανικού στοιχείου σε διαφορετικές αναλογίες $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ και προσδιορίζεται το κανονικό δυναμικό οξειδοαναγωγής.

Το γαλβανικό στοιχείο

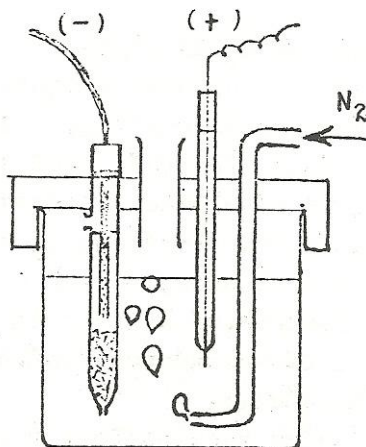
Το γαλβανικό στοιχείο που χρησιμοποιείται για τις μετρήσεις στην παρούσα άσκηση αποτελείται από ένα ποτήρι ζέσης (περίπου 250 ml), μέσα στο οποίο αναρτώνται τα ηλεκτρόδια του Pt [σημειώνεται ως (+) και του καλομέλανα (σημειώνεται ως (-))]. Συμβολικά, το γαλβανικό στοιχείο γράφεται ως εξής:



όπου στο αριστερό μέρος δείχνεται συμβολικά το ημιστοιχείο καλομέλανος. Το γαλβανικό στοιχείο είναι δυνατόν να είναι τοποθετημένο σε νερό που θερμοστατείται μέσα σε ευρύτερο δοχείο.



Το νερό που θα χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή των διαλυμάτων πρέπει να είναι απαλλαγμένο από οξυγόνο. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιούμε απιοντισμένο νερό που έχει πρόσφατα βραστεί. Τέτοιο νερό έχει ετοιμαστεί από το προσωπικό του εργαστηρίου.



Σχήμα 2. Απλό γαλβανικό στοιχείο για μετρήσεις δυναμικών οξειδοαναγωγής υπό αδρανή ατμόσφαιρα

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Το παρακάτω τμήμα αυτό (που παλιότερα γινόταν στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας) τώρα δεν γίνεται για πρακτικούς λόγους.

Στο διάλυμα διαβιβάζεται συνεχώς καθαρό N_2 ώστε οι ευοξειδωτες ουσίες που βρίσκονται σε αυτό (όπως π.χ. ο Fe^{2+}) να μην προσβάλλονται από το O_2 του αέρα. Το ρεύμα του N_2 χρησιμεύει επίσης για την ανάδευση του διαλύματος.



ΟΡΓΑΝΑ, ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όργανα: 1 βολτόμετρο, 1 ηλεκτρόδιο καλομέλανος, 1 ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου, 1 μαγνητικός αναδευτήρας

Υαλικά και σκεύη: 1 ογκομετρικός κύλινδρος των 100 ml, 10 ύαλους ωρολογίου, 2 ποτήρια ζέσεως των 250 ml, 1 μαγνητάκι, 1 κωνική φιάλη με αποσταγμένο νερό απαλλαγμένο από O_2

Αντιδραστήρια: άλας Mohr $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (στερεό), $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (στερεό), H_2SO_4 1:1(υγρό), βρασμένο νερό.



ΚΑΝΟΝΕΣ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ

Χρησιμοποιήστε με προσοχή το τροφοδοτικό ηλεκτρικού ρεύματος. Αποφύγετε επαφών αντιδραστηρίων, με στόμα, δέρμα και μάτια. Το χρησιμοποιούμενο διάλυμα H_2SO_4 είναι ισχυρό οξύ. Σε περίπτωση επαφής, ξεπλύνετε αμέσως με άφθονο νερό βρύσης. Σε περίπτωση ατυχήματος να το αναφέρετε αμέσως σε υπεύθυνο του εργαστηρίου.

Απορρίψετε τα χρησιμοποιηθέντα αντιδραστήρια στις ειδικές σημασμένες φιάλες. Θα σας ενημερώσει γι' αυτές το προσωπικό του εργαστηρίου.



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Σε σειρά 10 υάλων ωρολογίου, ζυγίζουμε διάφορες ποσότητες αλάτων δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου σύμφωνα με τον Πίνακα 1. Η μάζα του κάθε δείγματος δεν είναι απαραίτητο να είναι ακριβώς όσο δείχνεται στον πίνακα, αλλά κοντά στις τιμές του πίνακα. Το ηλεκτροχημικό στοιχείο παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.

Πίνακας 1 Σύσταση των προς μέτρηση διαλυμάτων

α/α σωληναρίου	Ουσία	Μάζα ουσίας (g)
A	στυπτηρία Fe(III)	6,-
1	Άλας Mohr, Fe(II)	0,5
2	>>	1,-
3	>>	2,-
4	>>	2,5
B	Άλας Mohr, Fe(II)	6,5
5	στυπτηρία Fe(III)	0,5
6	>>	1,-
7	>>	2,-
8	>>	2,5



ΠΡΟΣΟΧΗ

- Μη χρονοτριβείτε προσπαθώντας να ζυγίσετε ακριβείς ποσότητες, π.χ. 1,0000 g.
 - Σε αυτή τη σειρά ζυγίσεων σημειώνουμε μόνο τη μεικτή μάζα (δείγμα συν ύαλο) και αργότερα θα λάβουμε το απόβαρο.
- Ξεπλύνουμε το εσωτερικό του ποτηριού και τα ηλεκτρόδια και εισάγουμε στο ποτήρι 100-200 mL απεσταγμένο και απαλλαγμένου από οξυγόνο νερό. Η μέτρηση του όγκου του διαλύτη πρέπει να γίνει με την επιβαλλόμενη ακρίβεια, π.χ με ογκομετρική φιάλη. Για κάθε 100 ml νερού προσθέτουμε περίπου 6 mL H_2SO_4 1:1.
 - Εισάγουμε στο ποτήρι με τα ηλεκτρόδια αρχικά την στυπτηρία και τα 0,5 gr από το άλας Mohr, καταγράφουμε την ΗΕΔ (Ε) του σχηματισθέντος γαλβανικού στοιχείου, την οποία σημειώνουμε

- στην αντίστοιχη θέση στον πίνακα μετρήσεων. Στη συνέχεια εισάγουμε ομοίως τα δείγματα 2, 3 και 4 και μετρούμε κάθε φορά την E.
- Τέλος, ξεπλύνουμε τα ηλεκτρόδια και το δοχείο, εισάγουμε νέα ποσότητα απιοντισμένο και απαλλαγμένο από O_2 νερό, προσθέτουμε H_2SO_4 κατά παρόμοιο τρόπο και στα δείγματα Β και 5, 6, 7 και 8.
 - Στο τέλος του πειράματος, ξεπλύνουμε και ασφαλίζουμε τα χρησιμοποιηθέντα όργανα.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Το παρακάτω τμήμα (που παλιότερα γινόταν στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας) τώρα δεν γίνεται για πρακτικούς λόγους.

Χωρίς χρονοτριβή καλύπτουμε το ποτήρι και διαβιβάζουμε από την οβίδα του υγρού αζώτου ένα βραδύ ρεύμα αζώτου.



ΑΠΟΡΡΙΠΤΟΥΜΕ ΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΛΛΗΛΗ ΦΙΑΛΗ
ΣΥΛΛΟΓΗΣ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΕΝΤΩΝ ΥΓΡΩΝ.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

Πίνακας 2 Καταγραφή των αντίστοιχων ΗΕΔ

α/α σωληναρίου	Ουσία	Μάζα ουσίας (g)	E (mV)
A	στυπτηρία Fe(III)	6,-	
1	Άλας Mohr, Fe(II)	0,5	
2	>>	1,-	
3	>>	2,-	
4	>>	2,5	
B	Άλας Mohr, Fe(II)	6,5	
5	στυπτηρία Fe(III)	0,5	
6	>>	1,-	
7	>>	2,-	
8	>>	2,5	



ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Κατασκευάζουμε (1) το διάγραμμα E συναρτήσεως του $\text{mol Fe}^{3+} / \text{mol Fe}^{2+}$ και (2) το διάγραμμα E συναρτήσεως του L. Τέλος, από το διάγραμμα $E = f(L)$, προσδιορίζουμε το E° του συστήματος $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$, την κλίση της ευθείας και συγκρίνουμε τα αποτελέσματα με τις βιβλιογραφικές τιμές.

Πίνακας 2 Επεξεργασία αποτελεσμάτων

α/α σωληναρίου	Ουσία	Μάζα ουσίας (g)	Μολ ουσίας (mol)	mol Fe ³⁺ / mol Fe ²⁺	E (mV)	L (*)
A	στυπτηρία Fe(III)					
1	Άλας Mohr, Fe(II)					
2	>>					
3	>>					
4	>>					
B	Άλας Mohr, Fe(II)					
5	στυπτηρία Fe(III)					
6	>>					
7	>>					
8	>>					

(*) L = log [mol Fe³⁺ / mol Fe²⁺]



ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Να καταγράψετε στα δικά σας φύλλα τα αποτελέσματα.



ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Να συγκρίνετε την τιμή του $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ που προσδιορίσατε με τη βιβλιογραφική τιμή. Επίσης να σημειώσετε στα δικά σας φύλλα παρατηρήσεις, σχόλια και συμπεράσματα.



ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Να απαντήσετε στις ερωτήσεις που δίδονται στο τέλος των σημειώσεων αυτού του πειράματος.



ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

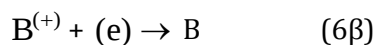
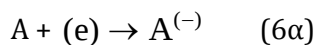
Όπως είναι γνωστό, ως οξειδωτική χαρακτηρίζεται μια ουσία, Α, εάν μπορεί να αφαιρέσει ηλεκτρόνια από κάποια άλλη, Β. Αλλά και η Β είναι δυνατό να έχει οξειδωτική ικανότητα, δηλ. «τάση» να προσλάβει ηλεκτρόνια. Έτσι, η οξειδωτική ικανότητα είναι έννοια σχετική. Αν



δηλαδή η υποθετική αντίδραση (5) πραγματοποιείται κατά τη σημειούμενη φορά, λέμε ότι η ουσία Α είναι περισσότερο οξειδωτική από τη Β. Αν πάλι, αναμειγνύοντας τις ουσίες $A^{(-)}$ και

$B^{(+)}$ παρατηρήσουμε ότι η αντίδραση (5) πραγματοποιείται από τα δεξιά προς τα αριστερά, αυτό σημαίνει ότι η $B^{(+)}$ είναι περισσότερο οξειδωτική από την $A^{(-)}$.

Κάθε οξειδωτική ουσία που προσλαμβάνει ηλεκτρόνια (από κάποια άλλη) μετατρέπεται στην αναγμένη της μορφή:



Άτομα, ή συγκροτήματα ατόμων, που διαφέρουν μεταξύ τους κατά ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια, όπως τα παραπάνω A και $A^{(-)}$ ή B και $B^{(+)}$, λέμε ότι αποτελούν ένα οξειδοαναγωγικό ζεύγος ή σύστημα. Παραδείγματα οξειδωμένης και αναγμένης μορφής κάποιων οξειδοαναγωγικών ζευγών αναφέρονται στον Πίνακα 3.

Όπως αναφέραμε στην αρχή, όλες οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις της χημείας μπορούν να παρασταθούν ως ανταγωνισμός μεταξύ δύο συστημάτων για την πρόσληψη των ηλεκτρονίων, ενώ κάθε ουσία έχει τη δική της τάση να προσλάβει ηλεκτρόνια και να αναχθεί. Η τάση αυτή μετρείται ως ηλεκτρική τάση, με **δυναμικό οξειδοαναγωγής**. Η μέτρηση γίνεται με τη δημιουργία γαλβανικού στοιχείου, όπου το ένα ημιστοιχείο περιέχει το προς μέτρηση οξειδοαναγωγικό ζεύγος, ενώ το άλλο είναι ένα **ηλεκτρόδιο (ημιστοιχείο) αναφοράς**. Ο Πίνακας 3 δίνει τιμές **κανονικών δυναμικών οξειδοαναγωγής** E^0 για διάφορα **οξειδοαναγωγικά ζεύγη** ως προς το **πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου** που ενεργεί ως το ηλεκτρόδιο αναφοράς.

Συμβολισμός των ηλεκτροδίων οξειδοαναγωγής

Ο συμβολισμός των ηλεκτροδίων οξειδοαναγωγής γίνεται, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1, δηλαδή με το χημικό σύμβολο του αδρανούς μετάλλου και με μια κάθετη γραμμή που συμβολίζει μια επιφάνεια που διαχωρίζει τη στερεή και την υγρή φάση, Pt, που ακολουθούνται από τα χημικά σύμβολα όλων των συστατικών του μείγματος στην οξειδωμένη και αναγμένη του μορφή. Τα συστατικά αυτά φαίνονται από την αντίστοιχη οξειδοαναγωγική ημιαντίδραση του Πίνακα 3. Στον συμβολισμό δεν αναφέρεται το H_2O (εάν συμμετέχει στην ημιαντίδραση) ούτε και τα ηλεκτρόνια (e).

Κανονικό δυναμικό οξειδοαναγωγής

Αν η ημιαντίδραση που λαμβάνει χώρα σε ένα ηλεκτρόδιο είναι η (7):



τότε αποδεικνύεται θερμοδυναμικά ότι το δυναμικό E του ηλεκτροδίου αυτού δίνεται από την (8):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(A)^\alpha \cdot (B)^\beta}{(\Gamma)^\gamma \cdot (\Delta)^\delta} \quad (8)$$

όπου n ο αριθμός των ηλεκτρονίων που είναι απαραίτητα για να συμπληρωθεί η ημιαντίδραση (7).

Με τις παρενθέσεις στην (8) συμβολίζονται οι ενεργότητες των αντίστοιχων μορίων ή ιόντων. Καθεμιά είναι υψωμένη σε δύναμη που ισούται με τον αντίστοιχο στοιχειομετρικό συντελεστή. Να προσεχθεί ότι στον αριθμητή του κλάσματος του οποίου σημειώνεται ο φυσικός λογάριθμος τοποθετούνται οι ενεργότητες των συστατικών της οξειδωμένης μορφής του μείγματος, δηλ. της πλευράς της (7) στην οποία εισέρχονται τα ηλεκτρόνια. Υπό αυτή την προϋπόθεση, η (8) δίνει το δυναμικό οξειδοαναγωγής του υπόψη ηλεκτροδίου ως προς το υδρογόνο, δηλ. την ΗΕΔ του στοιχείου (6). Η (8) εκφράζει **τον νόμο του Nernst** στη γενικευμένη του μορφή. Η σταθερά E^0 είναι το **κανονικό δυναμικό** του ηλεκτροδίου και εκφράζει όπως είπαμε την οξειδωτική ικανότητα του μείγματος. Εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

Πίνακας 3 Δυναμικά οξειδοαναγωγής (σε Volt)

$\text{Cr}^{+++} + e \rightarrow \text{Cr}^{++}$	-0.41
$\text{Pb SO}_4 + 2e \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{--}$	-0.356
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.196
$\text{S}_4\text{O}_6^{--} + 2e \rightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{--}$	0.07
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	0.141
$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightarrow \text{Sn}^{++}$	0.15
$\text{SO}_4^{--} + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.17
$\text{AgCl} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.222
$2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^+ + 4e \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{--} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.40
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e \rightarrow \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.45
$\text{I}_2 + 2e \rightarrow 2\text{I}^-$	0.5355
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.559
$\text{Fe}^{+++} + e \rightarrow \text{Fe}^{++}$	0.771
$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.80
$2\text{Hg}^{++} + 2e \rightarrow \text{Hg}_2^{++}$	0.920
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.94
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.96
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1.00
$\text{Br}_2 (\text{l}) + 2e \rightarrow 2\text{Br}^-$	1.0652
$\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow 2\text{HNO}_2$	1.07
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e \rightarrow \frac{1}{2} \text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.119
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Mn}^{++} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{--} + 14\text{H}^+ + 6e \rightarrow 2\text{Cr}^{+++} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33
$\text{Cl}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.3595
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Pb}^{++} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.455
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightarrow \text{Mn}^{++} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{--} + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Pb SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.685
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.07

Παραδείγματα: Η (8) για τα ηλεκτρόδια σιδήρου και υπερμαγγανικού καλίου παίρνει αντίστοιχα τη μορφή:

$$E = 0.771 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(\text{Fe}^{+++})}{(\text{Fe}^{++})} \quad \text{Volt} \quad (9)$$

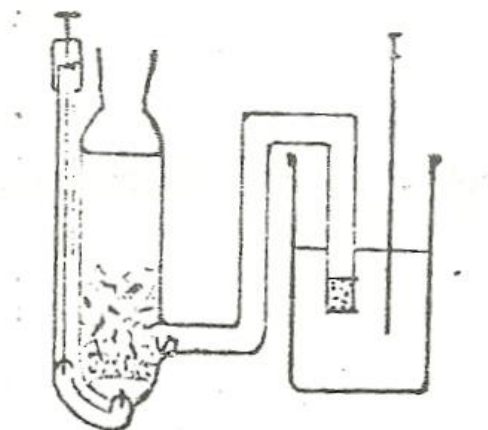
$$\text{και } E = 1.51 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{(\text{MnO}_4^-) \cdot (\text{H}^+)^8}{(\text{Mn}^{++})} \quad \text{Volt} \quad (10)$$

Τα E° ελήφθησαν από τον Πίνακα 3.

Για να μετρήσουμε πειραματικά το κανονικό δυναμικό E° ενός ηλεκτροδίου είναι προφανές ότι πρέπει να συνδέσουμε το κατάλληλο στοιχείο (όπως είναι το στοιχείο 6) και να φροντίσουμε ώστε οι ενεργότητες των διαφόρων ιόντων του οξειδωτικού μείγματος να δίνουν στο κλάσμα που περιέχει ο λογάριθμος (στην 8) τιμή ίση με τη μονάδα. Π.χ. για την περίπτωση του ηλεκτροδίου

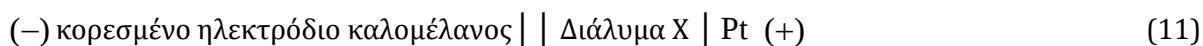
σιδήρου, το E θα είναι ίσο με το E^0 εάν οι συγκεντρώσεις των ιόντων Fe^{3+} και Fe^{2+} είναι ίσες. Στην περίπτωση των υπερμαγγανικών, για να μηδενίζεται ο λογάριθμος του κλάσματος (στη 10), πρέπει το pH του διαλύματος να είναι μηδέν ($a_{H^+} = 1$) και οι συγκεντρώσεις $KMnO_4$ και $MnSO_4$ να είναι ίσες.

Όπως αναφέραμε ήδη, μολονότι εξ ορισμού τα δυναμικά όλων των ηλεκτροδίων αναφέρονται ως προς το ηλεκτρόδιο υδρογόνου, στην πράξη η μέτρησή τους γίνεται ως προς το ηλεκτρόδιο του καλομέλανα (δες το ειδικό θέμα ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΑΝΑΦΟΡΑΣ - ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΚΑΛΟΜΕΛΑΝΟΣ στο τέλος του πειράματος αυτού).



Σχήμα 1. Μέτρηση δυναμικού οξειδοαναγωγής ως προς κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανα

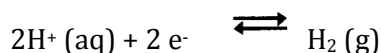
Μετρούμε δηλ. την ΗΕΔ του στοιχείου (11):



και σε αυτή προσθέτουμε το δυναμικό του ηλεκτροδίου καλομέλανος ως προς H_2 , που είναι, π.χ. για τους $25^\circ C$, $E_X = \text{ΗΕΔ στοιχ. (11)} + 0.244 \text{ V}$. Το στοιχείο (11) σκιαγραφείται στο Σχήμα 2.

ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΑΝΑΦΟΡΑΣ - ΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΚΑΛΟΜΕΛΑΝΟΣ

Τα διάφορα δυναμικά οξειδοαναγωγής που χρησιμοποιούμε στην ηλεκτροχημεία έχουν μετρηθεί ως προς το **πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου** που λαμβάνεται ως **ηλεκτρόδιο αναφοράς**. Αυτό αποτελείται από ένα καταλλήλως επεξεργασμένο έλασμα λευκοχρύσου, το οποίο εμβαπτίζεται κατά το ήμισυ σε διάλυμα HCl οξέος, ενώ κατά το άλλο ήμισυ περιβάλλεται από καθαρό αέριο H_2 . Το HCl οξύ έχει ενεργότητα μονάδα, δηλαδή $pH = 0$. Η πίεση του υδρογόνου είναι ίση με την ατμοσφαιρική πίεση (1 atm). Η ημιαντίδραση που γίνεται στο ηλεκτρόδιο υδρογόνου είναι η:



για την οποία η εξίσωση Nernst γράφεται:

$$E = E^0 + RT/nF(\ln p_{H_2} / a_{H^+}^2) = E^0 + \ln 0 = E^0$$

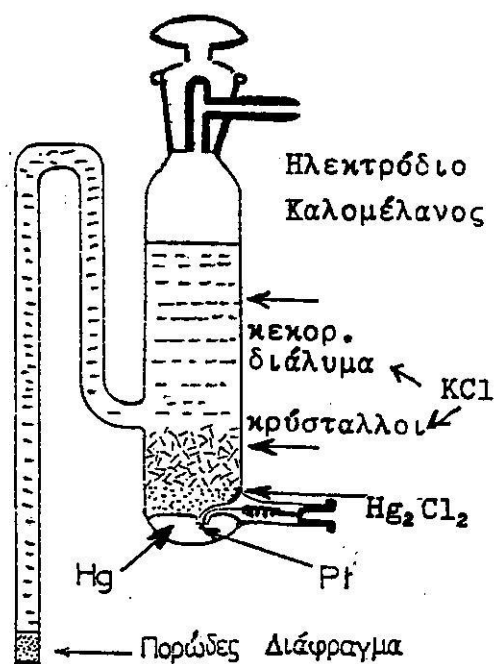
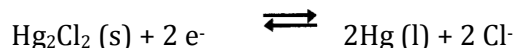


Για το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου λαμβάνεται κατά συνθήκη $E^0 = 0,00 \text{ V ΣΕ ΚΑΘΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ}$.

ΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΚΑΛΟΜΕΛΑΝΟΣ

Λόγω του ότι το **ηλεκτρόδιο υδρογόνου** είναι δύσχρηστο, στην πράξη χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια αναφοράς άλλα πρότυπα ηλεκτρόδια, και κυρίως το ηλεκτρόδιο καλομέλανος και το ηλεκτρόδιο αργύρου/χλωριούχου αργύρου (Ag/AgCl). Αν και δεν είναι δύσκολο να κατασκευάσουμε εμείς τα ηλεκτρόδια αυτά, στην πράξη χρησιμοποιούμε βιομηχανικά έτοιμα ηλεκτρόδια αναφοράς που έχουν όμως σχετικά υψηλό κόστος.

Το σχήμα δείχνει από τι αποτελείται ένα πρότυπο κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος. Το (δυσδιάλυτο στο νερό) άλας Hg_2Cl_2 (χλωριούχος υδράργυρος (I) ή χλωριούχος υφυδράργυρος) έχει την κοινή ονομασία **καλομέλας**. Η ημιαντίδραση που γίνεται στο στοιχείο αυτό είναι η



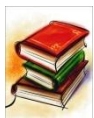
**Βιομηχανικό
ηλεκτρόδιο
καλομέλανος**

Το κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος και τα συστατικά του

Το E° του κανονικού ηλεκτροδίου καλομέλανος είναι 0,268 V. Το E του κορεσμένου ηλεκτροδίου καλομέλανα ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου είναι σταθερό και αναπαράγσιμο και ισούται με +0,2444 V στους 25°C. Για άλλες θερμοκρασίες θ ισχύει: $E = 0.2420 - 0,00076(\theta - 25)$. Επομένως αν μετρήσουμε ένα δυναμικό οξειδοαναγωγής ως προς το πρότυπο κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος και θέλουμε την τιμή που αντιστοιχεί στο πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου δεν έχουμε παρά να προσθέσουμε την τιμή του E του κορεσμένου ηλεκτροδίου καλομέλανος (+0,2444 V στους 25°C) στην μετρηθείσα τιμή του δυναμικού.



ΕΝΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΚΑΛΟΜΕΛΑΝΟΣ ΚΑΤΑΣΤΡΕΦΕΤΑΙ ΑΝ ΑΦΕΘΕΙ ΣΤΟΝ ΑΕΡΑ ΝΑ ΞΕΡΑΘΕΙ. Όταν δεν χρησιμοποιείται, το ηλεκτρόδιο πρέπει να φυλάσσεται με το άκρο του βυθισμένο μέσα σε κατάλληλο διάλυμα KCl (π.χ. το κορεσμένο ηλεκτρόδιο σε κορεσμένο διάλυμα KCl), φροντίζοντας το διάλυμα με το άκρο να είναι αποκλεισμένο από τον αέρα.



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Κ. Ν. Πολυδωρόπουλος, *Εργαστηριακή Φυσικοχημεία*, Β' Έκδοση, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 1987-88: σσ. 350-354, 355-357 & 364-365.

Επίσης μπορείτε να κάνετε αναζήτηση στο Google:

standard hydrogen electrode, reference electrodes, saturated calomel electrode, Ag-AgCl reference electrode



ΠΕΙΡΑΜΑ ΗΧ3Α ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

1. Να σχεδιάσεις την πειραματική διάταξη που θα χρησιμοποιήσεις για την άσκηση, σημειώνοντας τα μέρη που την αποτελούν.
2. Ποια ουσία χρησιμοποιείται ως πηγή ιόντων Fe^{2+} και ποια ως πηγή ιόντων Fe^{3+} ;
3. Να παραστήσεις συμβολικά το γαλβανικό στοιχείο και να γράφεις την συνολική αντίδραση που γίνεται σ' αυτό.
4. Στην παραπάνω συμβολική μορφή του στοιχείου, ποιο ημιστοιχείο είναι το ημιστοιχείο καλομέλανος (ημιστοιχείο αναφοράς) ;
5. Για ποιο λόγο χρησιμοποιούμε το ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου ;
6. Για ποιο λόγο διαβιβάζουμε αέριο άζωτο στα διαλύματα ; Για ποιο λόγο χρησιμοποιούμε για την παρασκευή των διαλυμάτων βρασμένο απιοντισμένο νερό ;
- 7.* Να γράφεις την εξίσωση Nernst για το γαλβανικό στοιχείο, χρησιμοποιώντας ενεργότητες και όχι συγκεντρώσεις. Στην εξίσωση αυτή, να εκφράσεις τον λόγο $\log (\gamma_{\text{Fe}^{2+}} / \gamma_{\text{Fe}^{3+}})$, χρησιμοποιώντας την εξίσωση Debye-Hückel, συναρτήσει της ιοντικής ισχύος I του διαλύματος. (Βλέπε και θεωρία ασκήσεως 7ηΒ, σελ. 388-389 του εργαστηριακού βιβλίου.)
- 8.* Στο διάλυμα του ημιστοιχείου του δεξιού μέλους του γαλβανικού στοιχείου



προστίθεται ένα από τα παρακάτω στους 25°C . α) CuSO_4 0,1M β) Na_2S 0,01 M . γ) Na_2SO_4 0,1 M δ) NH_3 0,1 M, ε) KOH 0,01 M. Τι θα κάνει το Ε του δεξιού ημιστοιχείου, $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$, θα αυξηθεί, θα ελαττωθεί ή δεν θα μεταβληθεί σε καθεμιά από τις παραπάνω περιπτώσεις. Να αμελήσεις φαινόμενα αραιώσεως και τους συντελεστές ενεργότητας.

9.* (α) Να υπολογίσεις το δυναμικό Ε ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου ενός σύρματος λευκοχρύσου, βυθισμένου σε διάλυμα FeCl_3 2,0 M και FeCl_2 $1,0 \times 10^{-4}$ M.

β) Να υπολογίσεις το Ε ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου ενός άλλου σύρματος λευκοχρύσου, βυθισμένου σε διάλυμα KBr 3,0 M και Br_2 $1,0 \times 10^{-4}$ M.

(γ) Θα γίνει κάποια αντίδραση, και αν ναι ποια, όταν τα δύο σύρματα λευκοχρύσου απομακρυνθούν και τα δύο παραπάνω διαλύματα αναμιχθούν ; Να εξηγήσεις την απάντησή σου.