

ΠΕΙΡΑΜΑ 3B ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ
(HX3B)

Τίτλος Πειράματος:
ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ: ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ
[Fe(CN)₆]³⁻ / [Fe(CN)₆]⁴⁻



ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ



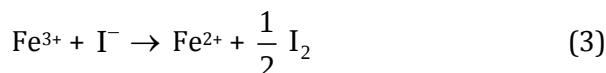
Όλες οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις της χημείας μπορούν να παρασταθούν ως ανταγωνισμός μεταξύ δύο συστημάτων για την πρόσληψη των ηλεκτρονίων. Για παράδειγμα, τα ιόντα Fe³⁺ έχουν μια οξειδωτική τάση, δηλ. μια τάση να προσλάβουν ηλεκτρόνια και να μετατραπούν σε Fe²⁺



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

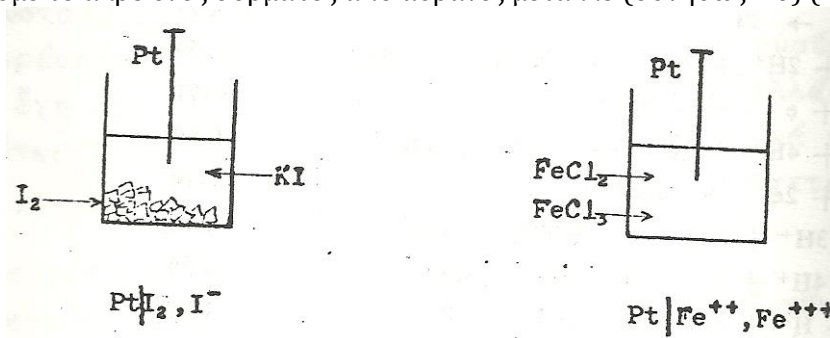


Αλλά η τάση για να πραγματοποιηθεί η (1) είναι μεγαλύτερη από την τάση για να πραγματοποιηθεί η (2) και γι αυτό, αν αναμείξουμε ένα διάλυμα που περιέχει FeCl₃ και FeCl₂ με ένα άλλο που περιέχει I₂ διαλυμένο σε KI, θα πραγματοποιηθεί η αντίδραση (3)



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 άλατος**, 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: Στην άσκηση αυτή θα χρησιμοποιήσετε το οξειδοαναγωγικό σύστημα



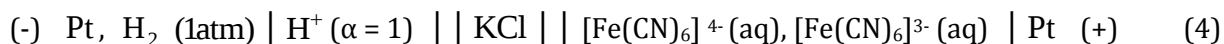
σε συνδυασμό με ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, το κεκορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος, προκειμένου να επιτύχετε τα εξής:

- 1) Να επιβεβαιώσετε την εξίσωση του Nernst.
- 2) Να προσδιορίσετε το κανονικό δυναμικό οξειδοαναγωγής του παραπάνω οξειδοαναγωγικού συστήματος, $E^0_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$.
- 3) Να δείτε στην πράξη τις επιπτώσεις των αλληλεπιδράσεων ιόντος-ιόντος (θεωρία Debye-Hückel).



ΣΥΝΤΟΜΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΑΡΧΗΣ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Για να μετρήσουμε πειραματικά το κανονικό δυναμικό E^0 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.

Αποδεικνύεται ότι (βλ. τη θεωρητική επεξεργασία στο τέλος των σημειώσεων αυτών) το ΔΕ του στοιχείου αυτού υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\Delta E_{\text{στοιχείου}} \cong E^0_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} - \beta \left(\log \frac{V_{\text{Fe}^{2+}}}{V_{\text{Fe}^{3+}}} - \frac{7A\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \right) - \text{σταθερά} \quad (5)$$

Σε υδατικά διαλύματα, στους 25 °C, η σταθερά $A=0,507$. Από την (6) έπεται ότι η γραφική παράσταση του $\Delta E_{\text{στοιχείου}}$ συναρτήσει του $\log \frac{V_{\text{Fe}^{2+}}}{V_{\text{Fe}^{3+}}} - \frac{7A\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$ θα δώσει ευθεία γραμμή με

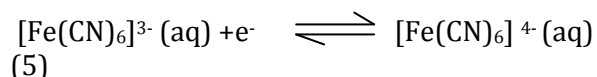
κλίση $-\beta$ και τεταγμένη επί την αρχή τη ζητούμενη τιμή του κανονικού δυναμικού οξειδοαναγωγής $E^0_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$.



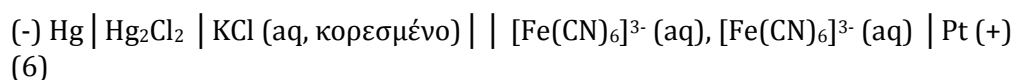
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΛΕΠΤΟΜΕΡΕΙΕΣ

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).

Χρησιμοποιώντας τον συμβολισμό $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (αντί $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) για το σύστημα



Το ηλεκτροχημικό στοιχείο που θα σχηματίσετε συμβολίζεται ως εξής:



όπου το αριστερό ημιστοιχείο παριστάνει συμβολικά το ηλεκτρόδιο καλομέλανος.



ΟΡΓΑΝΑ, ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

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

Λοιπά υλικά: 2 προχοϊδες, 2 ποτήρια ζέσεως**

Αντιδραστήρια: στερεά $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ και $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$



ΚΑΝΟΝΕΣ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ

Αποφύγετε επαφών αντιδραστηρίων με στόμα, δέρμα και μάτια. Μη χρησιμοποιείτε σιφώνιο αναρροφώντας με το στόμα – χρησιμοποιείτε γι' αυτό το ειδικό πονάρι. Σε περίπτωση επαφής, ξεπλύνετε αμέσως με άφθονο νερό βρύσης. Σε περίπτωση ατυχήματος να το αναφέρετε αμέσως σε υπεύθυνο του εργαστηρίου.

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



ΤΑ ΚΥΑΝΙΟΥΧΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΔΕΝ ΠΡΕΠΕΙ ΝΑ ΕΡΧΟΝΤΑΙ ΣΕ ΕΠΑΦΗ ΜΕ ΟΞΥ, για να αποφύγουμε την έκλυση του θανατηφόρου αερίου υδροκυάνιο (HCN).



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

- 1) Να παρασκευάσετε 25mL διαλύματος $K_4[Fe(CN)_6]$ 0,016 M (διάλυμα Fe^{2+}) και 25 mL διαλύματος $K_3[Fe(CN)_6]$ επίσης 0,016M (διάλυμα Fe^{3+}).
- 2) Να γεμίσετε δυο προχοίδες με τα διαλύματα αυτά.
- 3) Να συνδέσετε με το ψηφιακό χιλιοστοβολτόμετρο τα δυο ηλεκτρόδια, ένα καλομέλανος (ηλεκτρόδιο αναφοράς, πάει στη θέση REF του οργάνου) και ένα ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου.
- 4) Να τοποθετήσετε σε καθαρό μικρό ποτήρι ζέσεως των 50 mL, στο οποίο υπάρχει μαγνητικός αναδευτήρας, 16 mL διαλύματος $[Fe(CN)_6]^{4-}$ και 1 mL διαλύματος $[Fe(CN)_6]^{3-}$.
- 5) Να βυθίσετε τα δυο ηλεκτρόδια στο διάλυμα και να θέσετε σε λειτουργία τον μαγνητικό αναδευτήρα.
- 6) Να συνδέσετε στο ρεύμα το χιλιοστοβολτόμετρο και να πατήσετε το κουμπί mV. Να περιμένετε μέχρι να σταθεροποιηθεί η ένδειξη. Να πάρετε τη θερμοκρασία του διαλύματος.
- 7) Μετά την πρώτη μέτρηση, να προσθέσετε στο ποτήρι άλλο 1mL διαλύματος $[Fe(CN)_6]^{3-}$ και να μετρήσετε το δυναμικό του, κ.ο.κ. σύμφωνα με τη δεύτερη στήλη του Πίνακα Μετρήσεων.



ΠΡΟΣΟΧΗ, ΣΕ ΚΥΑΝΙΟΥΧΑ ΔΕΝ ΠΡΟΣΘΕΤΟΥΜΕ ΟΞΥ



Τα διαλύματα πρέπει να είναι φρεσκοφτιαγμένα διότι τα σιδηροκυανιούχα $[Fe(CN)_6]^{3-}$, διασπώνται βραδέως. Εξάλλου για την παρασκευή των διαλυμάτων θα χρησιμοποιηθεί βρασμένο απιοντισμένο νερό.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

Πίνακας 1. Μετρήσεις θερμοκρασία: _____ °C

(ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Χρησιμοποιούμε τους συμβολισμούς Fe^{3+} και Fe^{2+} αντί των $[Fe(CN)_6]^{3-}$ και $[Fe(CN)_6]^{4-}$ αντιστοίχως.)

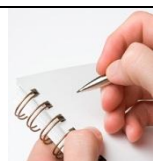
$V_{Fe^{2+}}$ (mL)	$V_{Fe^{3+}}$ (mL)	I	$7A \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$	$\log(V_{Fe^{2+}}/V_{Fe^{3+}})$	$\log(V_{Fe^{2+}}/V_{Fe^{3+}}) - 7A \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$	$\Delta E_{στοιχείου}$
16	+1					
	+1=2					
	+1=3					
	+1=4					
	+1=5					
	+3=8					
	+4=12					
	+4=16					
	+4=20					



ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

- 1) Να συμπληρώσετε τις στήλες του πίνακα μετρήσεων.
- 2) Να παραστήσετε γραφικώς την $\Delta E_{\text{στοιχείου}}$ συναρτήσεως του $\log(V_{\text{Fe}^{2+}}/V_{\text{Fe}^{3+}})$.
- 3) Να παραστήσετε γραφικώς την $\Delta E_{\text{στοιχείου}}$ συναρτήσεως του $\log(V_{\text{Fe}^{2+}}/V_{\text{Fe}^{3+}}) - 7A\sqrt{I}/(1+\sqrt{I})$.
 A (στους 25°C) = 0,507.
- 4) Να υπολογίσετε την κλίση β του δεύτερου διαγράμματος. Η θεωρητική τιμή της κλίσεως είναι $\beta = \frac{2,303RT}{nF} = \frac{0,059}{1} = 0,059 \text{ V}$ (στους 25°C).
- 5) Από την τεταγμένη επι την αρχή, να υπολογίσετε το $E^0_{\text{Fe(3+)}/\text{Fe(2+)}}$ θεωρώντας ότι $E_{\text{συνδέσμου}} = 0$ και $E_{\text{καλομέλανος}} = 0,2415 - 7 \cdot 10^{-4}(\theta - 25)$ (Volt, στους $\theta^\circ\text{C}$)

Δίδονται βιβλιογραφικές τιμές του $E^0_{[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}/[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}}$ στους 25°C σε mV : 356,0 364,4 370,4 $\pm 0,5$ 355 ± 1 361,0 $\pm 0,5$



ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Να καταγράψετε στα δικά σας φύλλα τα αποτελέσματα.



ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Να συγκρίνετε την τιμή του $E^0_{[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}/[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}}$ που προσδιορίσατε με τις βιβλιογραφικές τιμές. 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, A, εάν μπορεί να αφαιρέσει ηλεκτρόνια από κάποια άλλη, B. Αλλά και η B είναι δυνατό να έχει οξειδωτική ικανότητα, δηλ. «τάση» να προσλάβει ηλεκτρόνια. Έτσι, η οξειδωτική ικανότητα είναι έννοια σχετική. Αν



δηλαδή η υποθετική αντίδραση (7) πραγματοποιείται κατά τη σημειούμενη φορά, λέμε ότι η ουσία A είναι περισσότερο οξειδωτική από τη B. Αν πάλι, αναμειγνύοντας τις ουσίες $A^{(-)}$ και $B^{(+)}$ παρατηρήσουμε ότι η αντίδραση (7) 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 κάποιαν 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° 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 2. 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 (9):



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

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(A)^\alpha \cdot (B)^\beta}{(\Gamma)^\gamma \cdot (\Delta)^\delta} \quad (10)$$

όπου n ο αριθμός των ηλεκτρονίων που είναι απαραίτητα για να συμπληρωθεί η ημιαντίδραση (9). Με τις παρενθέσεις στην (10) 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 (9) στην οποία εισέρχονται τα ηλεκτρόνια. Υπό αυτή την προϋπόθεση, η (10) δίνει το δυναμικό οξειδοαναγωγής του υπόψη ηλεκτροδίου ως προς το υδρογόνο, δηλ. την ΗΕΔ του στοιχείου (8). Η (10) εκφράζει **τον νόμο του Nernst** στη γενικευμένη του μορφή. Η σταθερά E° είναι το **κανονικό δυναμικό** του ηλεκτροδίου και εκφράζει όπως είπαμε την οξειδωτική ικανότητα του μείγματος. Εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

Πίνακας 2 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 (10) για τα ηλεκτρόδια σιδήρου και υπερμαγγανικού καλίου παίρνει αντίστοιχα τη μορφή:

$$E = 0.771 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(\text{Fe}^{+++})}{(\text{Fe}^{++})} \quad \text{Volt} \quad (11)$$

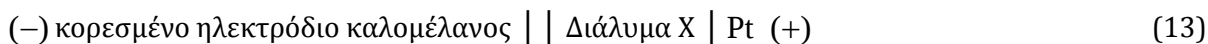
$$\text{και } E = 1.51 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{(\text{MnO}_4^-) \cdot (\text{H}^+)^8}{(\text{Mn}^{++})} \quad \text{Volt} \quad (12)$$

Τα E° ελήφθησαν από τον Πίνακα 2.

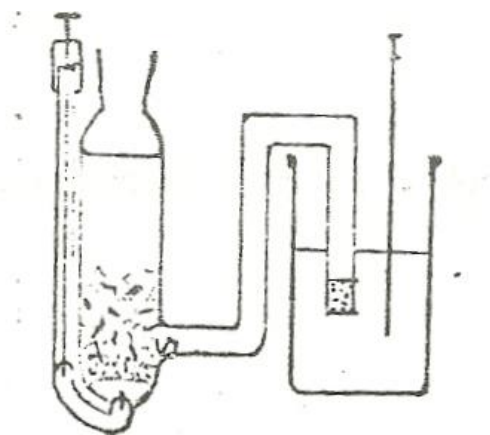
Για να μετρήσουμε πειραματικά το κανονικό δυναμικό E° ενός ηλεκτροδίου είναι προφανές ότι πρέπει να συνδέσουμε το κατάλληλο στοιχείο (όπως είναι το στοιχείο 6) και να φροντίσουμε ώστε οι ενεργότητες των διαφόρων ιόντων του οξειδωτικού μείγματος να δίνουν στο κλάσμα που περιέχει ο λογάριθμος (στην 10) 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 υπερμαγνητικών, για να μηδενίζεται ο λογάριθμος του κλάσματος (στη 12), 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). Μετρούμε δηλ. την ΗΕΔ του στοιχείου (13):



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 (13) σκιαγραφείται στο Σχήμα 2.

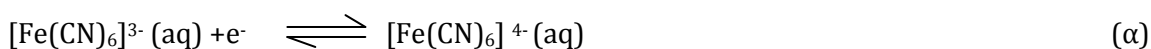


Σχήμα 2. Μέτρηση δυναμικού οξειδοαναγωγής ως προς κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος

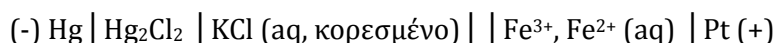


ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Χρησιμοποιώντας τον συμβολισμό Fe^{3+}/Fe^{2+} (αντί $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$) για το σύστημα



Το ηλεκτροχημικό στοιχείο που θα σχηματίσετε συμβολίζεται ως εξής:



Το ΔΕ του στοιχείου αυτού είναι

$$\Delta E_{\text{στοιχείου}} = E_{[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}} - E_{\text{καλομέλανος}} + E_{\text{συνδέσμου}} \quad (\beta)$$

$$\text{ή } \Delta E_{\text{στοιχείου}} \cong E_{[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}} - \text{σταθερά} \quad (\gamma)$$

Εξάλλου από την εξίσωση Nernst έχουμε

$$E_{[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}} = E^0_{[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}} - \beta \log \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}}$$

$$\begin{aligned}
&= E^0_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} - \beta \left(\log \frac{C_{\text{Fe}^{2+}}}{C_{\text{Fe}^{3+}}} + \log \frac{\gamma_{\text{Fe}^{2+}}}{\gamma_{\text{Fe}^{3+}}} \right) \\
&= E^0_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} - \beta \left(\log \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{n_{\text{Fe}^{3+}}} + \log \frac{\gamma_{\text{Fe}^{2+}}}{\gamma_{\text{Fe}^{3+}}} \right)
\end{aligned} \quad (\delta)$$

Τώρα από τη θεωρία Debye-Hückel έχουμε

$$\log \gamma_i = -A z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (\epsilon)$$

Άρα

$$\log \frac{\gamma_{\text{Fe}^{2+}}}{\gamma_{\text{Fe}^{3+}}} = -A z_i^2 \frac{-A \sqrt{I} (z_{\text{Fe}^{2+}}^2 - z_{\text{Fe}^{3+}}^2)}{1 + \sqrt{I}} = -\frac{7A \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (\zeta)$$

Εξάλλου, αν χρησιμοποιήσουμε $V_{\text{Fe}^{2+}}$ mL συγκεντρώσεως C_0 και $V_{\text{Fe}^{3+}}$ mL συγκεντρώσεως επίσης C_0 ,

τότε $\frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{n_{\text{Fe}^{3+}}} = \frac{V_{\text{Fe}^{2+}}}{V_{\text{Fe}^{3+}}}$ και η (δ), λαμβανομένης υπόψη και της (ζ), γίνεται:

$$E_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = E^0_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} - \beta \left(\log \frac{V_{\text{Fe}^{2+}}}{V_{\text{Fe}^{3+}}} - \frac{7A \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) \quad (\eta)$$

Άρα

$$\Delta E_{\text{στοιχείου}} \cong E^0_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} - \beta \left(\log \frac{V_{\text{Fe}^{2+}}}{V_{\text{Fe}^{3+}}} - \frac{7A \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) - \text{σταθερά} \quad (\theta)$$

Από την εξίσ. (θ) έπεται ότι η γραφική παράσταση του $\Delta E_{\text{στοιχείου}}$ συναρτήσει του $\log \frac{V_{\text{Fe}^{2+}}}{V_{\text{Fe}^{3+}}} - \frac{7A \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$ θα δώσει ευθεία γραμμή με κλίση $-\beta$.

Σε υδατικά διαλύματα, στους 25 °C, $A=0,507$.

Εξάλλου, μπορεί να δειχθεί ως άσκηση ότι

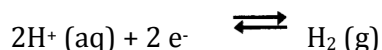
$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i = 2 C_0 \left(3 + 2 \frac{1}{1 + \frac{V_{\text{Fe}^{3+}}}{V_{\text{Fe}^{2+}}}} \right) \quad (\iota)$$

Απόδειξη της σχέσεως (ι)

$$\begin{aligned}
I &= \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i \\
&= \frac{1}{2} \left(16 \frac{C_0 V_{\text{Fe}^{2+}}}{V_{\text{Fe}^{2+}} + V_{\text{Fe}^{3+}}} + 9 \frac{C_0 V_{\text{Fe}^{3+}}}{V_{\text{Fe}^{2+}} + V_{\text{Fe}^{3+}}} + 4 \frac{C_0 V_{\text{Fe}^{2+}}}{V_{\text{Fe}^{2+}} + V_{\text{Fe}^{3+}}} + 3 \frac{C_0 V_{\text{Fe}^{3+}}}{V_{\text{Fe}^{2+}} + V_{\text{Fe}^{3+}}} \right) \\
&= \frac{C_0}{2} \left(\frac{20 V_{\text{Fe}^{2+}} + 12 V_{\text{Fe}^{3+}}}{V_{\text{Fe}^{2+}} + V_{\text{Fe}^{3+}}} \right) = \frac{C_0}{2} \left(12 + \frac{8 V_{\text{Fe}^{2+}}}{V_{\text{Fe}^{2+}} + V_{\text{Fe}^{3+}}} \right) \\
&= \frac{4 C_0}{2} \left(3 + \frac{2 V_{\text{Fe}^{2+}}}{V_{\text{Fe}^{2+}} + V_{\text{Fe}^{3+}}} \right) = 2 C_0 \left(3 + 2 \frac{1}{1 + \frac{V_{\text{Fe}^{3+}}}{V_{\text{Fe}^{2+}}}} \right)
\end{aligned}$$

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 H₂. 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:

$$E = E^\circ + RT/nF(\ln p_{\text{H}_2} / a_{\text{H}^+}^2) = E^\circ + \ln 0 = E^\circ$$

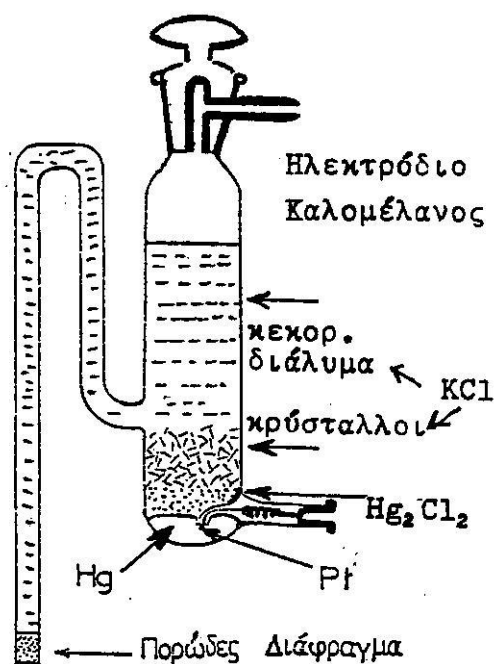
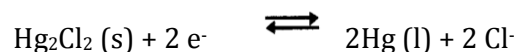


Για το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου λαμβάνεται κατά συνθήκη $E^\circ = 0,00 \text{ V}$ ΣΕ ΚΑΘΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ.

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 Hg₂Cl₂ (**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 καλομέλανος ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου είναι σταθερό και αναπαρώγимо 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.

Ποτενσιομετρικές Ογκομετρήσεις

Όπως είναι γνωστό μπορούμε να μετρήσουμε ποσοτικά μια ευοξειδωτή ουσία π.χ. Fe^{2+} , H_2SO_3 , $\text{HOOC}-\text{COOH}$ κλπ, ογκομετρώντας με διάλυμα μιας οξειδωτικής ουσίας, π.χ. με N/10 KMnO_4 , οπότε το τέλος της ο ογκομέτρησης δείχνεται με την επικράτηση του χρώματος μιας σταγόνας KMnO_4 . Αντί γι αυτό όμως, για να διαπιστώσουμε το τέλος της ογκομέτρησης, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε ως δείκτη το ίδιο το δυναμικό οξειδοαναγωγής, E_x , του ογκομετρούμενου διαλύματος. Βάζουμε το ευοξειδωτο διάλυμα στο δοχείο του Σχήματος 3, μετρούμε το δυναμικό του με βολτόμετρο ακριβείας $\pm 1\text{mV}$ (**χιλιοστοβολτόμετρο**) ή καλύτερης, και προσθέτουμε με προχοΐδα N/10 KMnO_4 ανά μικρά διαστήματα με συνεχή παρακολούθηση του δυναμικού E_x . Η καμπύλη δυναμομετρικής ογκομέτρησης $E_x = f(V)$, όπου V ο όγκος του προτύπου διαλύματος KMnO_4 που προστέθηκε, θα παρουσιάζει μια βαθμίδα (ένα «σκαλοπάτι»), όπως η γνωστή πεχαμετρική καμπύλη εξουδετέρωσης ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση. Το κατακόρυφο τμήμα αυτής της βαθμίδας δείχνει το τέλος της οξείδωσης.

Η ογκομέτρηση όμως που πραγματοποιείται με παρακολούθηση του δυναμικού, προφανώς δεν επηρεάζεται από το χρώμα ή από τη διαύγεια του διαλύματος κλπ.



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 ΗΧ3Β ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

1. Να σχεδιάσεις την πειραματική διάταξη που θα χρησιμοποιήσεις για την άσκηση, σημειώνοντας τα μέρη που την αποτελούν.
2. Να παραστήσεις συμβολικά το γαλβανικό στοιχείο και να γράφεις την συνολική αντίδραση που γίνεται σ' αυτό.
3. Στην παραπάνω συμβολική μορφή του στοιχείου, ποιο ημιστοιχείο είναι το ημιστοιχείο καλομέλανος (ημιστοιχείο αναφοράς) ;
4. Για ποιο λόγο χρησιμοποιούμε το ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου ;
5. Για ποιο λόγο χρησιμοποιούμε φρεσκοπαρασκευασμένα διαλύματα ;
6. Για ποιο λόγο χρησιμοποιούμε για την παρασκευή των διαλυμάτων βρασμένο απιοντισμένο νερό ;
- 7.* Στο διάλυμα του ημιστοιχείου του δεξιού μέλους του γαλβανικού στοιχείου



προστίδεται 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.

8.* (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.