



ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ

Υπεύθυνη Εργαστηρίου

καθ. Γ. Παπαβασιλείου (email: ipapavas@upatras.gr)

Συνδιδάσκοντες

Π. Μπούτικος (email: panagiotisb@upatras.gr)

Κ. Παπαγεωργίου (email: cmng3190@upnet.gr)

Κ. Παπαδόπουλος (email: krpapadop@chemeng.upatras.gr)

ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΛΥΣΗ

Ηλεκτρανάλυση

- ❑ Μια κλασσική μέθοδος Χημικής Ανάλυσης, με την οποία υπολογίζονται ποσότητες ή συγκεντρώσεις ουσιών και ανήκει στην **Ηλεκτρααναλυτική Χημεία**.
- ❑ Η Ηλεκτρααναλυτική Χημεία στηρίζεται στις χημικές αντιδράσεις στις οποίες ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από ένα χημικό είδος στο άλλο.
- ❑ Μετράει ηλεκτρικά μεγέθη, φορτίο, δυναμικό, ρεύμα κ.λ.π.

Βασικός Εξοπλισμός  **ένα Ηλεκτροχημικό στοιχείο**

Ηλεκτροχημικό στοιχείο

Υπάρχουν Δύο ειδών ηλεκτροχημικά στοιχεία
(ηλεκτρολύτης-ζευγάρι ηλεκτροδίων)

ΓΑΛΒΑΝΙΚΟ ΣΤΟΙΧΕΙΟ

χρησιμοποιείται για την
παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας
κατά την εκτέλεση χημικών
αντιδράσεων

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟ ΣΤΟΙΧΕΙΟ

χρησιμοποιείται για την
εκτέλεση χημικών αντιδράσεων
όταν παρέχεται ηλεκτρική
ενέργεια

Ηλεκτροχημικό στοιχείο

Ανάλογα με την κατασκευή και τη λειτουργία ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου, δημιουργείται ένα πλήθος τεχνικών για ειδικές χρήσεις.

- Ποτενσιομετρία
- Ποτενσιομετρική Τιτλοδότηση
- **Ηλεκτρόλυση**
- Κουλομετρία
- Βολταμετρία
- Πολαρογραφία
- Χρονοποτενσιομετρία
- Αγωγιμομετρία

Η ποσότητα μιας ουσίας προσδιορίζεται από την αναγωγή ή την οξείδωσή της σ' ένα ηλεκτρόδιο (**ηλεκτραπόθεση**), μετρώντας τη **μεταβολή του βάρους του ηλεκτροδίου (ζύγιση)** ή **το φορτίο σε coulombs που απαιτείται για τη συμπλήρωση της αντίδρασης (κουλομετρία)**.

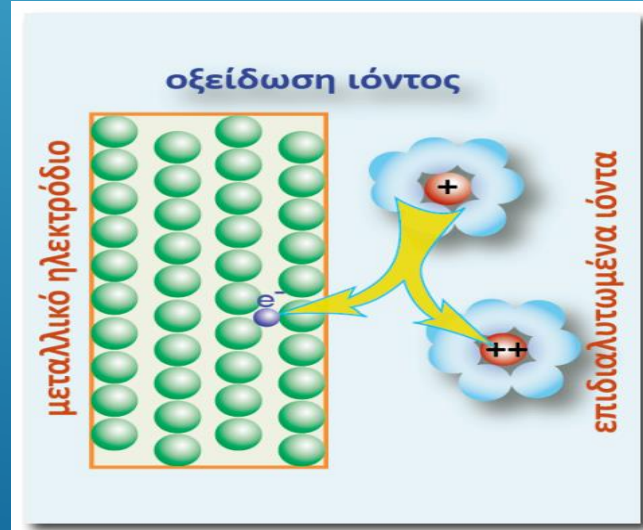
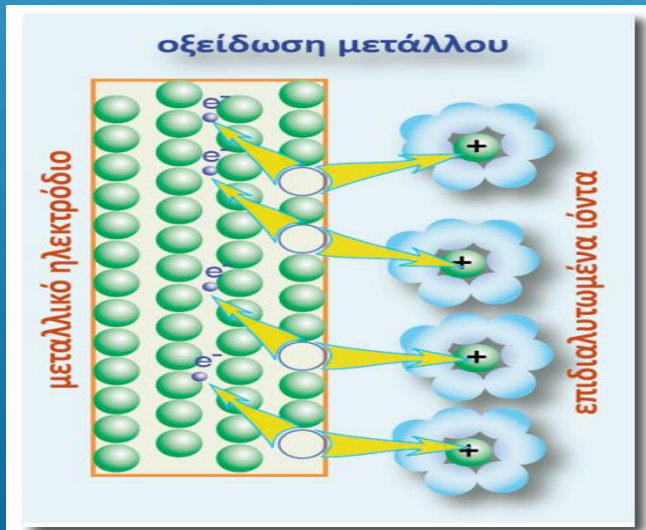
Ηλεκτροδιαλυτική τάση μετάλλου

Είναι η τάση που εμφανίζει κάθε μέταλλο M να δημιουργεί ιόντα (M^{n+}) όταν έρχεται σε επαφή με το νερό ή με διάλυμα αλατός του. Η ισορροπία που περιγράφει το φαινόμενο είναι η εξής:



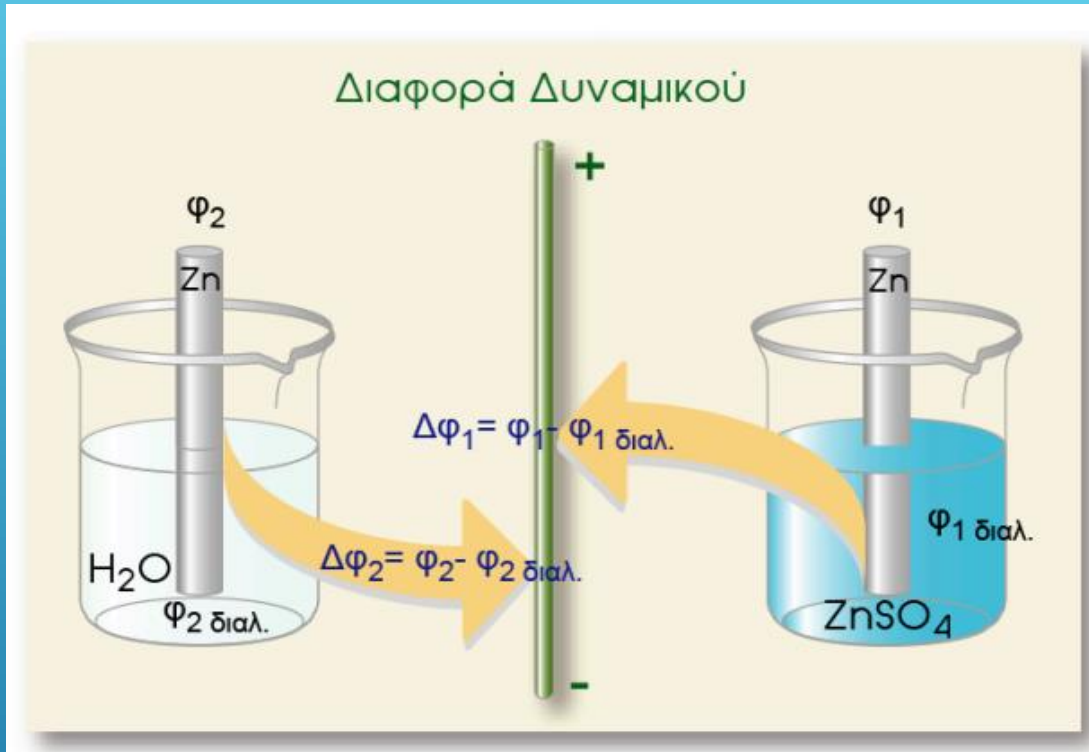
και εξαρτάται από:

- Τη φύση του μετάλλου: **Li K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb H₂ Bi Cu Hg Ag Pt Au**
- Τη συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου στο διάλυμα (Εξίσωση Nerst)
- Τη θερμοκρασία (ενδόθερμο φαινόμενο)

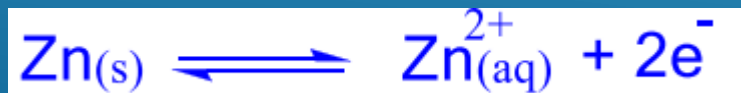


Ηλεκτροδιαλυτική τάση μετάλλου

Η προσθήκη μεταλλοκατιόντων οδηγεί σε αλγεβρική αύξηση του δυναμικού του μετάλλου, μείωση της συγκέντρωσης των e^- στο μέταλλο και απόθεση κατιόντων.



Zn σε H_2O

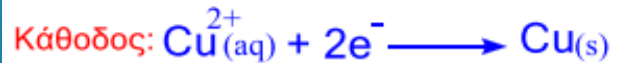
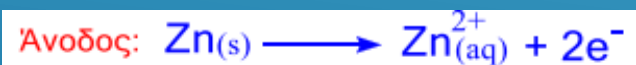
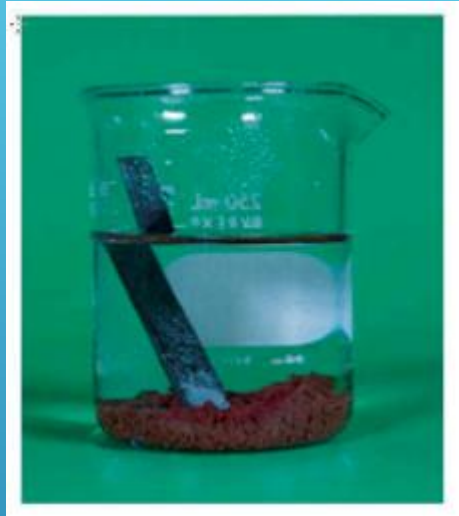


Zn σε $H_2O + ZnSO_4$



Αυθόρμητη και Μη Οξειδοαναγωγική Αντίδραση

Έλασμα Zn(s)
μέσα σε
διάλυμα που
περιέχει ιόντα
 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$
(CuSO_4)

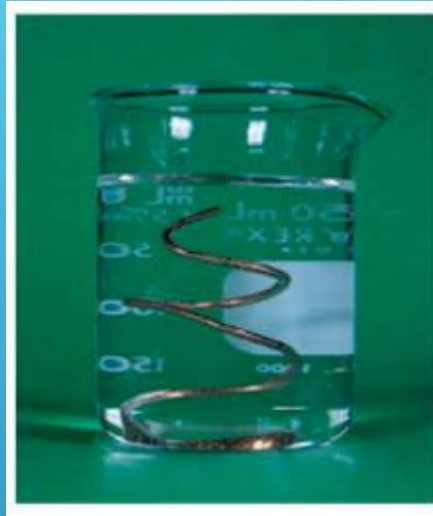


$$E_{\text{ανόδου}}^0 < E_{\text{καθόδου}}^0 \quad \text{δηλαδή} \quad E_{\text{καθόδου}}^0 - E_{\text{ανόδου}}^0 > 0$$

$$E_{\text{καθόδου}}^0 - E_{\text{ανόδου}}^0 = + 0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = + 1,1 \text{ V} > 0$$

Εδώ η ενέργεια που εκλύεται δεν την εκμεταλλευόμαστε, αλλά μετατρέπεται σε θερμότητα στο διάλυμα, (ΑΥΘΟΡΜΗΤΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ)

Σύρμα Cu(s)
μέσα σε
διάλυμα που
περιέχει ιόντα
 Zn^{2+} (aq)
(ZnSO_4)



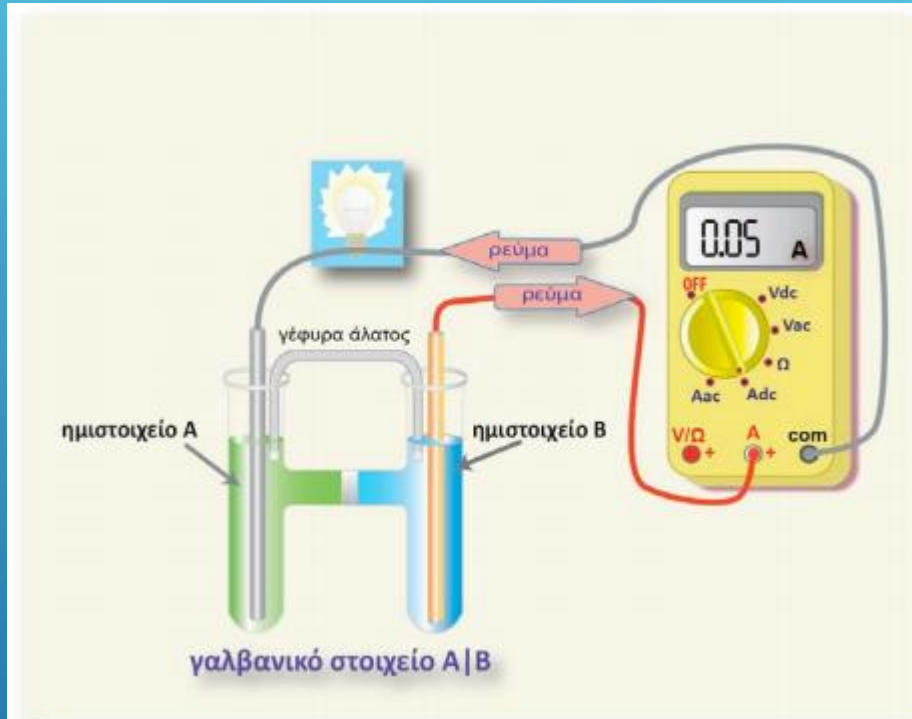
Εδώ η οξειδοαναγωγική αντίδραση δεν μπορεί να λάβει χώρα διότι θα έπρεπε το ημιστοιχείο (σύρμα χαλκού/ιόντα χαλκού), $\text{Cu(s)}/\text{Cu}^{2+}$ να λειτουργεί ως άνοδος και το ημιστοιχείο (ιόντα $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}$) ως κάθοδος. Αλλά:

$$E_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,76 \text{ V} < E_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}}^0 = +0,34 \text{ V}$$

Άνοδος
Κάθοδος

Τα e- δεν μπορούν να μεταβούν από περιοχή υψηλού σε περιοχή χαμηλού δυναμικού. (ΜΗ ΑΥΘΟΡΜΗΤΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ)

Γαλβανικό Στοιχείο



$$E_{\text{στοιχ}} = E_{\text{καθ}}^{\circ} - E_{\text{ανοδ}}^{\circ} > 0$$

ΑΝΟΔΟΣ

ΟΞΕΙΔΩΣΗ

ΜΙΚΡΟΤΕΡΟ
ΔΥΝΑΜΙΚΟ

ΣΥΝΔΕΕΤΑΙ ΜΕ ΤΟΝ
ΑΡΝΗΤΙΚΟ ΠΟΛΟ ΤΟΥ
ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΟΥ

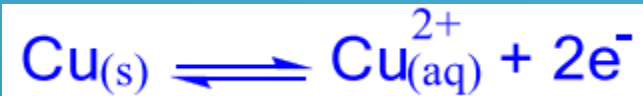
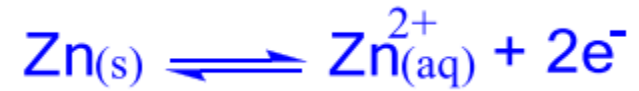
ΚΑΘΟΔΟΣ

ΑΝΑΓΩΓΗ

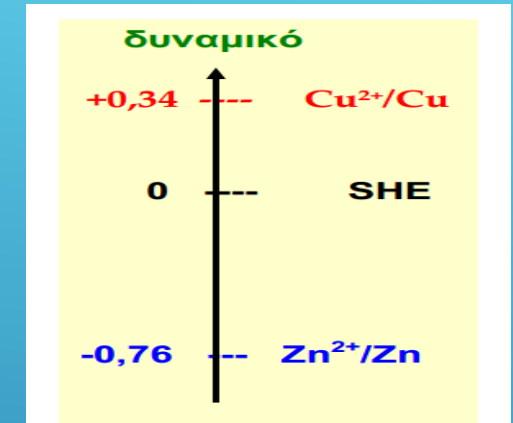
ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΟ
ΔΥΝΑΜΙΚΟ

ΣΥΝΔΕΕΤΑΙ ΜΕ ΤΟ
ΘΕΤΙΚΟ ΠΟΛΟ ΤΟΥ
ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΟΥ

Ηλεκτροχημικό (γαλβανικό) στοιχείο Daniel



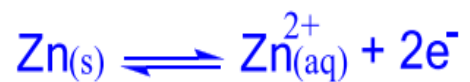
$$V = 0.34 - (-0.76) = 1.1 \text{ V}$$



Ηλεκτροχημικό (γαλβανικό) στοιχείο Daniel



1. Αρχικά : Ισορροπία στα Ημιστοιχεία (Zn, Cu)



2. Κλείνουμε κύκλωμα, e^{-} μεταφέρονται από $\text{Zn}(-) \rightarrow \text{Cu}(+)$

3. Το ημιστοιχείο Zn συνεχώς δημιουργεί e^{-} (**ηλεκτροδιάλυση** μετάλλου Zn) για να αντισταθμίσει αυτά που πάνε στο ημιστοιχείο Cu, ενώ

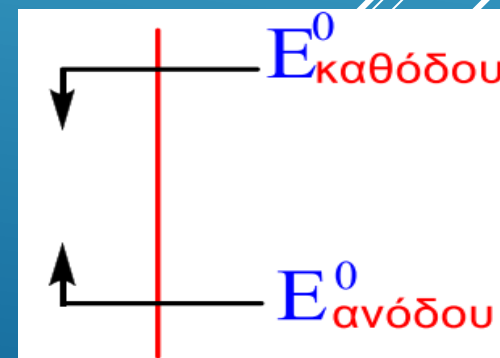
4. Το ημιστοιχείο Cu συνεχώς καταναλώνει την περίσσεια e^{-} που φτάνουν παράγοντας μεταλλικό χαλκό από τα κατιόντα χαλκού στο διάλυμα, (**ηλεκτραπόθεση**)

5. Με την πάροδο του χρόνου τα δύο δυναμικά οξειδοαναγωγής θα «εξισωθούν», αποκαθίσταται ισορροπία

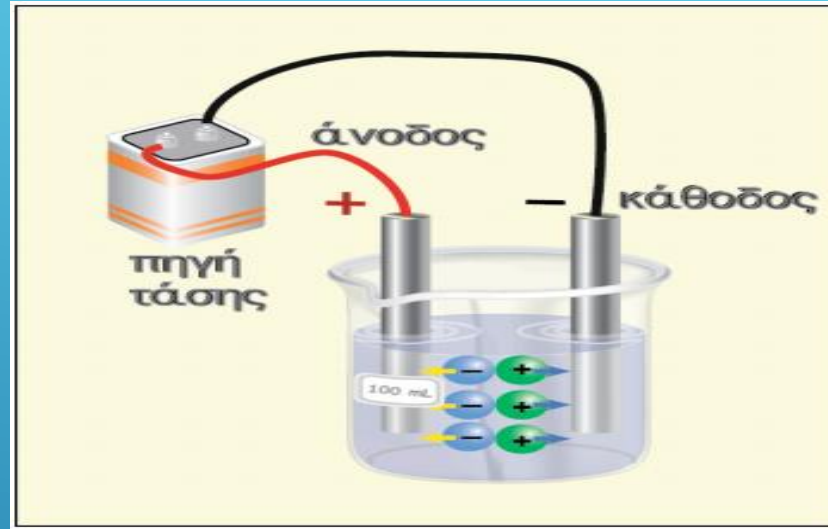


Άνοδος

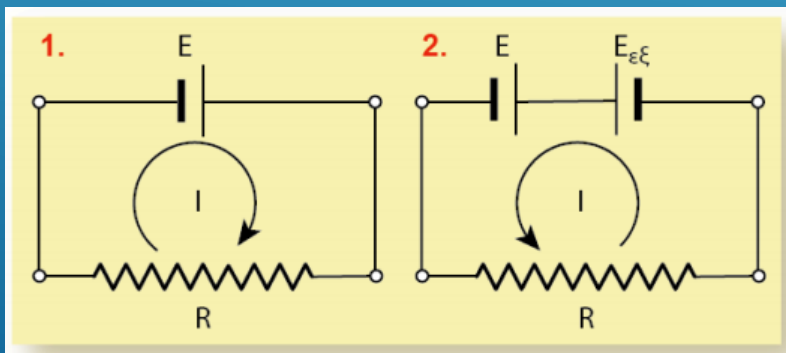
Κάθοδος



Ηλεκτρολυτικό στοιχείο



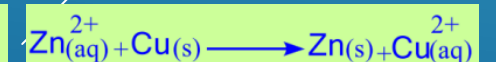
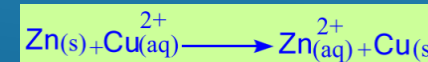
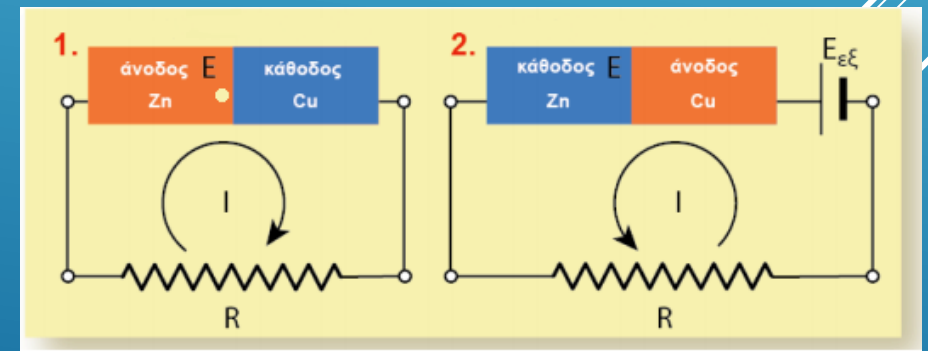
Σύνδεση εξωτερικής πηγής ανάστροφα



Μετατροπή του γαλβανικού
στοιχείου Daniell σε
ηλεκτρολυτικό, (μετατροπή
ηλεκτρικής ενέργειας σε χημική)

γαλβανικό

ηλεκτρολυτικό



Μετατροπή γαλβανικού στοιχείου σε ηλεκτρολυτικό

- Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία και όταν δε λειτουργούν έχουν μια Η.Ε.Δ.
- Αν προσθέσουμε στο κύκλωμα ενός στοιχείου μια εξωτερική πηγή $E_{εξ}$ ώστε οι δύο Η.Ε.Δ. να είναι αντίθετες και η $E_{εξ}$ να είναι μεγαλύτερη από την $E_{στοιχ}$, τότε αντιστρέφεται η αυθόρμητη φορά της αντίδρασης. Δηλαδή έχουμε ηλεκτρόλυση του διαλύματος.

Στην πράξη πρέπει να ικανοποιείται η παρακάτω σχέση:

$$E_{εξ} = E_{στοιχ} + E_{υπερ} + i R$$

Το άθροισμα των υπερτάσεων
στα ηλεκτρόδια

R η ολική αντίσταση
του κυκλώματος

Εξίσωση Nerst

- Η εξίσωση Nerst χρησιμοποιείται όταν θέλουμε να βρούμε το $E_{\text{στοιχείου}}$ σε συνθήκες που δεν είναι πρότυπες, όπως σε συγκεντρώσεις ιόντων $\neq 1\text{M}$

$$E_{\text{στοιχείου}} = E_{\text{στοιχείου}}^0 - \frac{0.0592}{n} \cdot \log \frac{[\text{προϊόντα}]}{[\text{αντιδρώντα}]}$$

- όπου:

$E_{\text{στοιχείου}}$

= το δυναμικό του στοιχείου στις νέες συνθήκες.

$E_{\text{στοιχείου}}^0$

= το πρότυπο ή κανονικό δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου.

n

= ο συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων e^- που μετακινούνται στην οξειδοαναγωγική αντίδραση.

$[\text{προϊόντα}], [\text{αντιδρώντα}]$ = συγκεντρώσεις προϊόντων και αντιδρώντων για τα οποία ισχύει:

- εάν είναι στερεά η συγκέντρωση είναι μονάδα.
- εάν είναι αέρια βάζουμε τις μερικές πιέσεις αυτών υψωμένες σε δύναμη ίση με τον αντίστοιχο συντελεστή.
- εάν είναι ιόντα βάζουμε τις συγκεντρώσεις τους υψωμένες σε δύναμη ίση με τον αντίστοιχο συντελεστή.

Ηλεκτρόλυση- Ιστορική Ανασκόπηση

Το 1800 οι Νίκολσον και Καρλάιλ παρατήρησαν ότι όταν βύθιζαν δύο μεταλλικές ράβδους (ηλεκτρόδια) σε διαλύματα (ηλεκτρολύτες) και τις συνέδεαν με μια μπαταρία, το ηλεκτρικό ρεύμα κυκλοφορούσε μέσω του ηλεκτρολύτη. Μάλιστα στο ένα από τα δύο ηλεκτρόδια παρατήρησαν εναπόθεση μιας ουσίας.

Εξήγηση: Ορισμένες ουσίες μέσα στα διαλύματα διασπώνται σε φορτισμένα σωματίδια, τα οποία με την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου οδεύουν προς τα αντίθετα φορτισμένα ηλεκτρόδια. Το 1832 ο Faraday τελειοποίησε τους νόμους που διέπουν το παραπάνω φαινόμενο και ονόμασε τα φορτισμένα σωματίδια ιόντα από τη μετοχή αορίστου του ρήματος ειμί, ιόν = εκείνο που πηγαίνει.

Ηλεκτρόλυση είναι η χημική αποσύνθεση μιας ουσίας με τη βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος.

Faraday, από τους
μεγαλύτερους πειραματικούς
Φυσικούς όλων των εποχών



Νόμοι της ηλεκτρόλυσης, (Faraday's Laws)

- Πρώτος νόμος: Η μάζα της ουσίας που αποτίθεται σε κάθε ηλεκτρόδιο είναι ανάλογη της ποσότητας του ηλεκτρισμού (ηλεκτρικού φορτίου) που διέρχεται από τον ηλεκτρολυτικό αγωγό.
- Δεύτερος νόμος: Οι μάζες των διαφορετικών ιόντων που αποτίθενται στα ηλεκτρόδια κατά τη δίοδο της ίδιας ποσότητας ηλεκτρισμού (ηλεκτρικού φορτίου) είναι χημικά ισοδύναμες, είναι δηλαδή ανάλογες προς τα γραμμοϊσοδύναμα (g_{eq}) αυτών.

Η μάζα ενός γραμμοϊσοδύναμου (g_{eq}) ενός ιόντος σε gr, ισούται με το πηλίκο της ατομικής μάζας του ιόντος δια του αριθμού οξείδωσης (σθένος) του ιόντος.

Για την ηλεκτρόλυση συγκεκριμένα, ο αριθμός οξείδωσης του ιόντος αντιστοιχεί στον αριθμό ηλεκτρονίων που μεταφέρονται στην οξειδοαναγωγική αντίδραση που λαμβάνει χώρα.

Δηλαδή, για ένα ιόν της μορφής M^{n+} έχουμε :

$$1 \text{ } g_{eq} M(\text{gr}) = \frac{A_{r,M}}{n}$$

Αριθμός $g_{eq} M$ = αριθμό $g_{ion} M \cdot n$

Στόχος του εργαστηρίου

- A** → Ηλεκτρόλυση ελεγχόμενου ρεύματος
Σταθερό ρεύμα (με αλλαγή της $E_{εξ}$)
Μία ηλεκτροδιακή αντίδραση

$$F \cdot \text{greq ιόντος} = i \cdot t$$

Όπου F η σταθερά του Faraday ίση με 96500 cb και είναι το φορτίο που απαιτείται για να αντιδράσει ή παραχθεί 1 γραμμοϊσοδύναμο του ιόντος.

- B** → Ηλεκτρόλυση ελεγχόμενου καθοδικού (ή ανοδικού) δυναμικού
Σταθερό καθοδικό ή ανοδικό δυναμικό

$$F \cdot \text{greq ιόντος} = \int i \cdot dt$$

Με μετατροπή των greq έχουμε:

$$F \cdot \frac{m \cdot n_{e^-}}{A_r} = Q$$

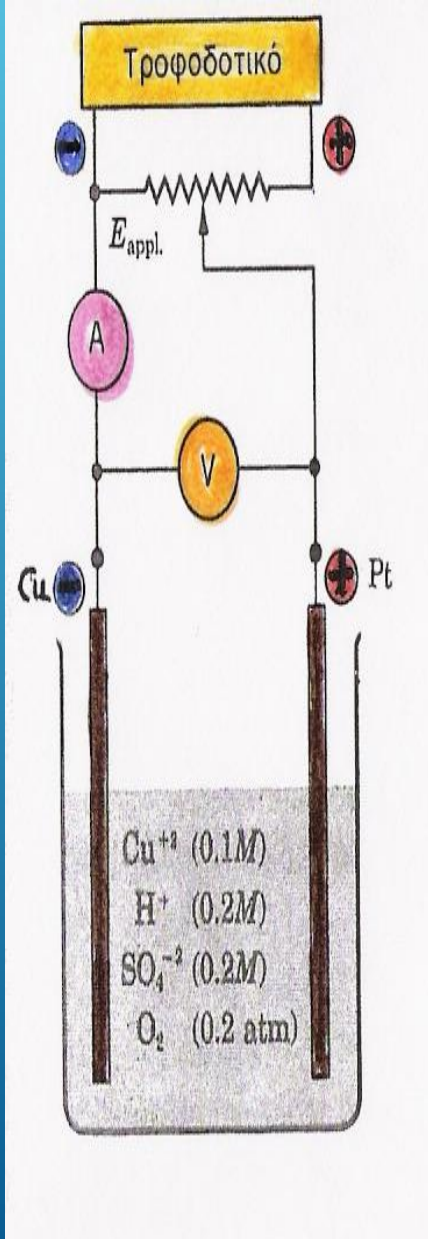
Σκοπός της άσκησης

Ο υπολογισμός της ποσότητας του Cu που εναποτίθεται στη κάθοδο ενός ηλεκτρολυτικού στοιχείου με τη μέθοδο της **ηλεκτραπόθεσης**.

Στη μέθοδο της ηλεκτραπόθεσης η ποσότητα μιας ουσίας προσδιορίζεται από :

1. την αναγωγή ή οξείδωσή της σ' ένα ηλεκτρόδιο, μετρώντας τη μεταβολή του βάρους του ηλεκτροδίου.
2. την αναγωγή ή οξείδωσή της σ' ένα ηλεκτρόδιο, μετρώντας το συνολικό φορτίο που διέρχεται κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, διατηρώντας σταθερή τη διαφορά δυναμικού. (ηλεκτρόλυση ελεγχόμενου δυναμικού).

Πειραματική διαδικασία



Κατά την ηλεκτρόλυση δ. CuSO_4 πραγματοποιούνται οι παρακάτω αντιδράσεις:



$$E_{\text{ανοδ}} = 1.18 \text{ V}$$



$$E_{\text{καθ}} = 0.31 \text{ V}$$



$$E_{\text{στοιχ}} = 1.18 - 0.31 = 0.87 \text{ V}$$

$$E_{\text{υπερτ}} = 0.47 \text{ V}$$

$$E_{\text{εξωτ}} = E_{\text{στοιχ}} + E_{\text{υπερ}} + iR = 0.87 \text{ V} + 0.47 \text{ V} + iR = \underline{1.34 \text{ V}} + iR$$

Αν στο εξωτερικό κύκλωμα εφαρμοσθεί τάση $E > 1.34 \text{ V}$ τότε θα αρχίσει η ηλεκτρόλυση και μεταλλικός χαλκός θα εναποτεθεί στην κάθοδο.

Ηλεκτράνάλυση

Η ποσότητα μιας ουσίας προσδιορίζεται από την αναγωγή της ή την οξείδωσή της σε ένα ηλεκτρόδιο. Ο προσδιορισμός γίνεται:

- είτε με προσδιορισμό της μεταβολής του βάρους του ηλεκτροδίου (**ζύγιση**)
- είτε με προσδιορισμό του φορτίου (coulomb) για να ολοκληρωθεί η αντίδραση (**κουλομετρία**)

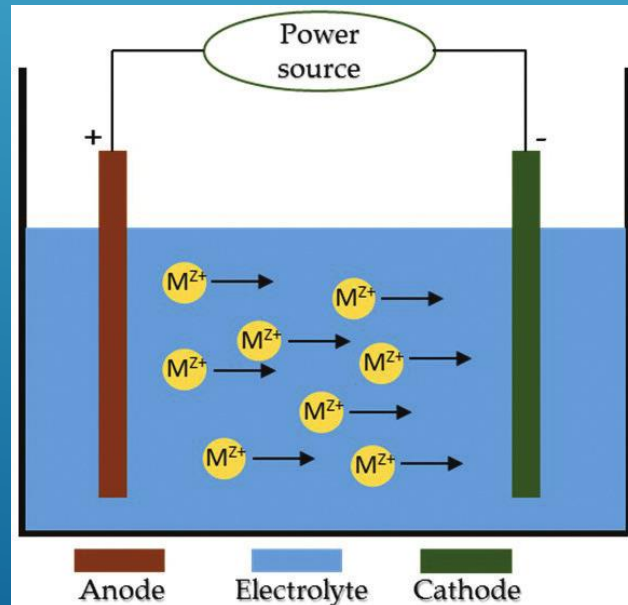
Άνοδος

Λαμβάνει χώρα η οξείδωση



Μικρότερο δυναμικό από την κάθοδο

Σε ηλεκτρολυτικό στοιχείο είναι θετικά πολωμένη (αρνητική σε γαλβανικό στοιχείο)



Κάθοδος

Λαμβάνει χώρα η αναγωγή



Σε ηλεκτρολυτικό στοιχείο είναι αρνητικά πολωμένη (θετική σε γαλβανικό στοιχείο)

Πειραματική διάταξη

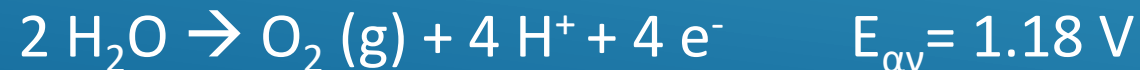
Στην πειραματική διαδικασία γίνεται εναπόθεση χαλκού στο ηλεκτρόδιο της καθόδου:



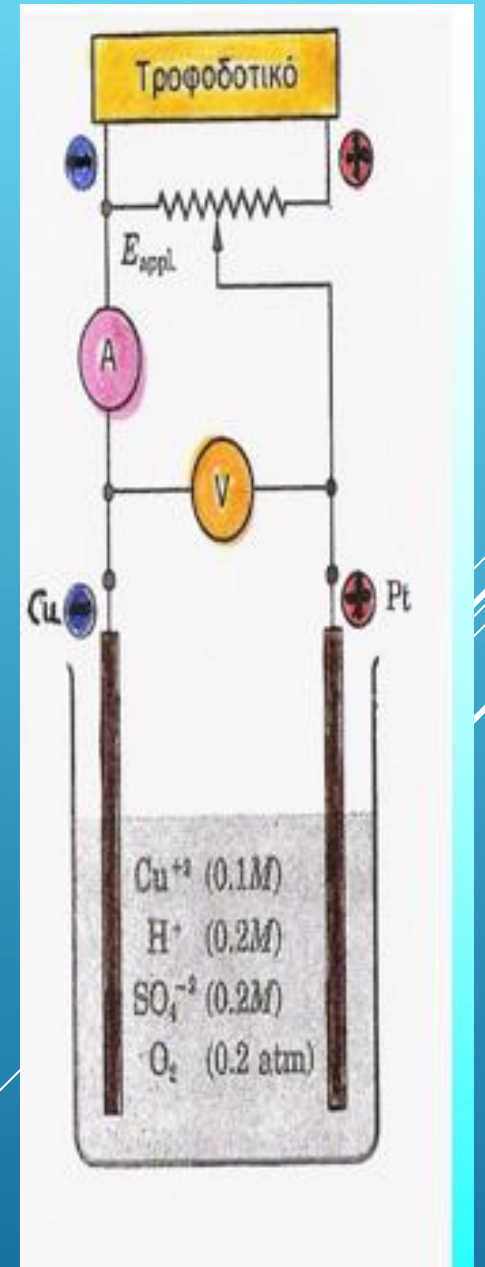
Τα ιόντα χαλκού προέρχονται από διάλυμα CuSO_4 0.1 M

Στο διάλυμα προστίθεται και θειικό οξύ για να αποφευχθούν αλκαλικές συνθήκες λόγω ηλεκτρόλυσης του νερού (εμποδίζουν την ηλεκτραπόθεση του χαλκού)

Στην άνοδο πραγματοποιείται η οξείδωση:



Το δυναμικό του στοιχείου θα είναι: $E_{\text{στοιχ}} = E_{\text{αν}} - E_{\text{καθ}} = 0.87 \text{ V}$



Πειραματική διάταξη

Αν η τάση της πηγής είναι μεγαλύτερη από την $E_{\text{στοιχ}}$ και την υπερταση τότε θα πραγματοποιηθεί η μη αυθόρμητη αντίδραση. Θα πρέπει:

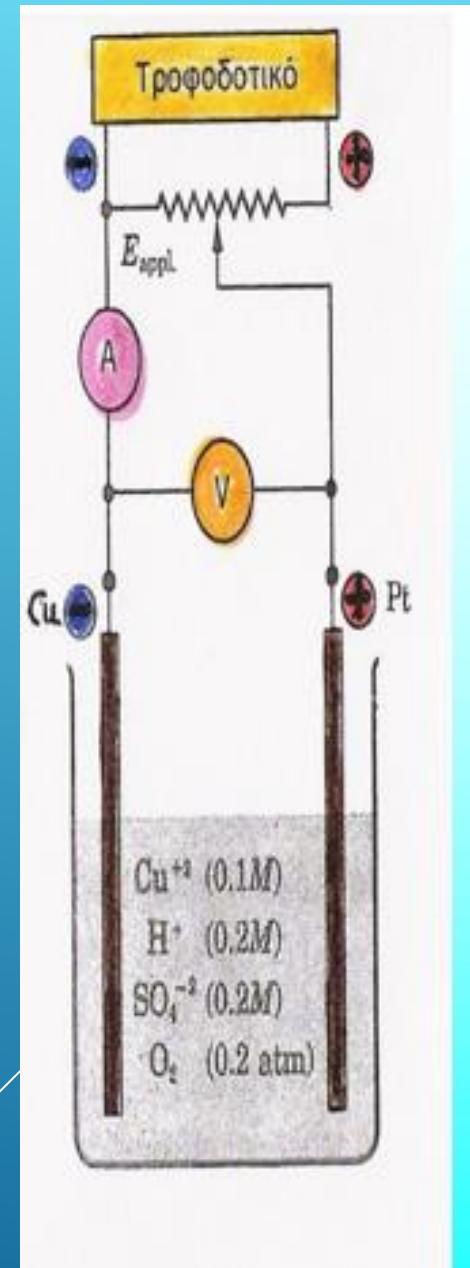
$$E_{\text{εξ}} = E_{\text{στοιχ}} + E_{\text{υπερ}} + I R = 0.87 + 0.47 + I R = 1.34 \text{ V} + I R$$

Στην περίπτωση μας εφαρμόζουμε τάση από την πηγή 2 V



Θερμαίνουμε το διάλυμα και αναδεύουμε για γρήγορη μεταφορά μάζας στα ηλεκτρόδια. Το δυναμικό της αντίδρασης θα διαφέρει από αυτό σε πρότυπες συνθήκες. Ακολουθείται η εξ. Nernst

$$E_{\text{στοιχ}} = E_{\text{στοιχ}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$



Ανάλυση

Νομοι Faraday

Δύο μέθοδοι ηλεκτρόλυσης:

- Σταθερού ρεύματος

Στην περίπτωση αυτή το φορτίο που θα απαιτηθεί

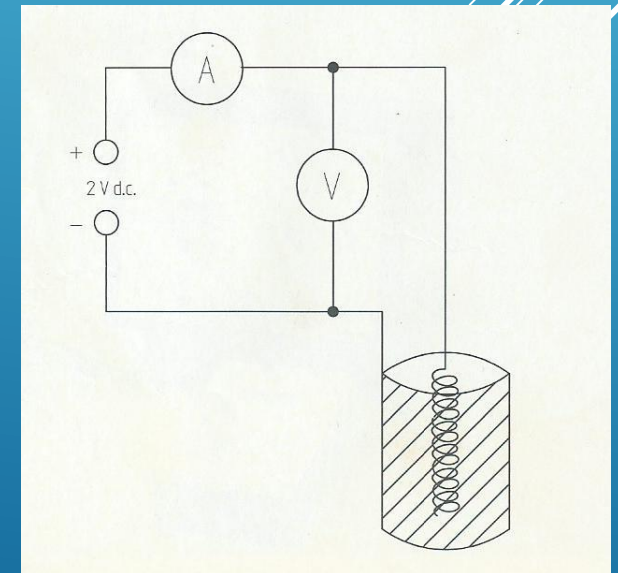
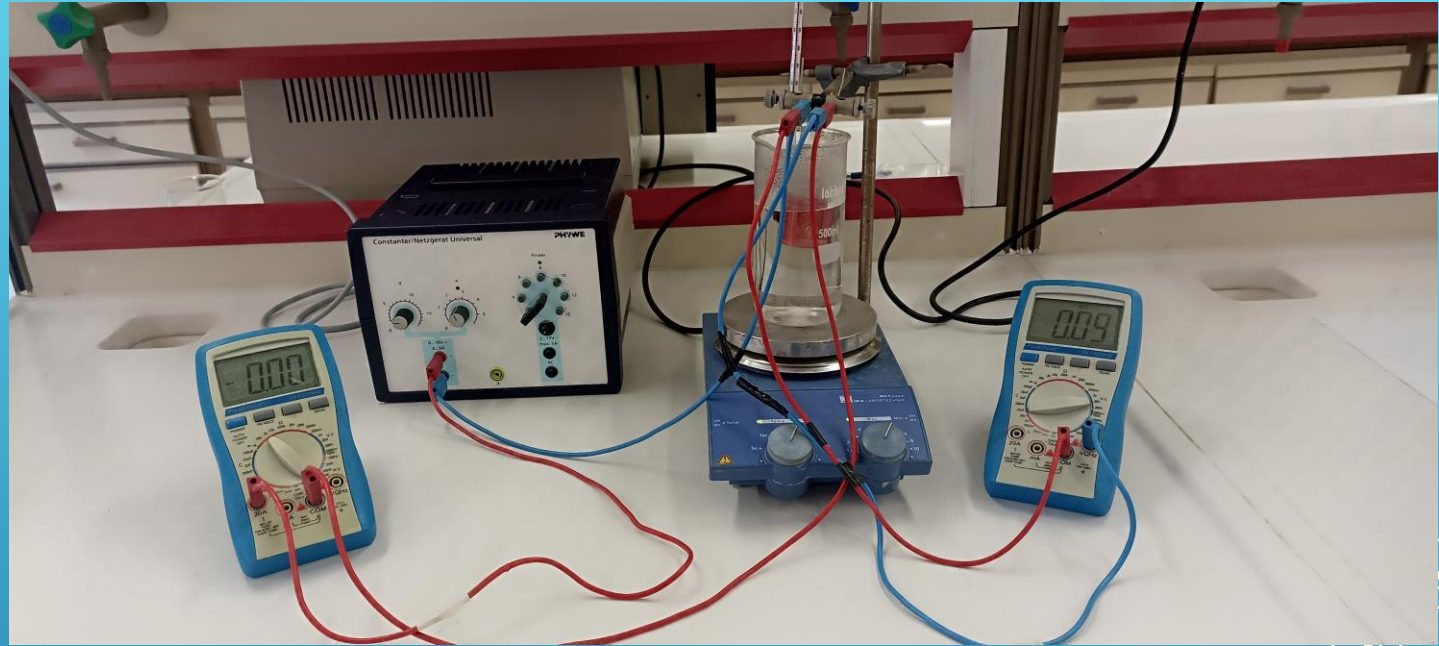
$$Q \text{ (F greq)} = i t$$

- Σταθερού δυναμικού στα ηλεκτρόδια

Τώρα θα μεταβάλλεται το ρεύμα άρα το φορτίο θα είναι

$$F \text{ greq} = \int i dt$$

Για τα γραμμοϊσοδύναμα greq θα ισχύει $\text{greq} = m_{\text{Cu}} n_e / A r_{\text{Cu}}$



Πειραματική Διαδικασία

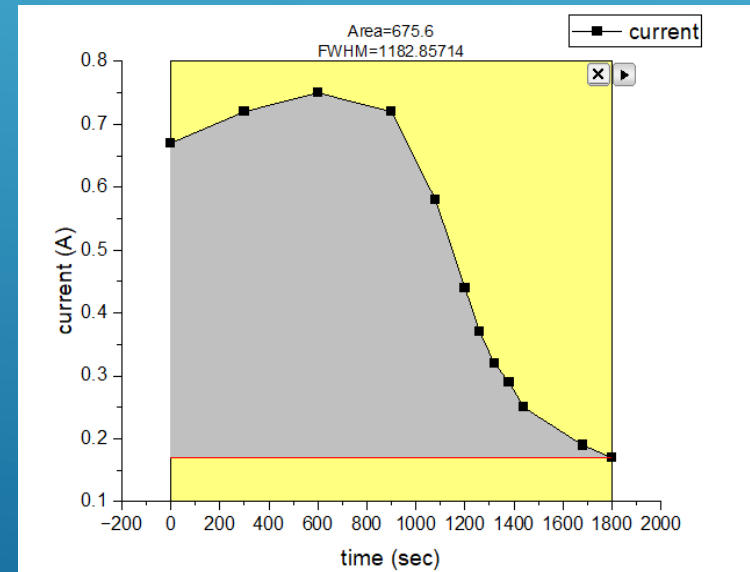
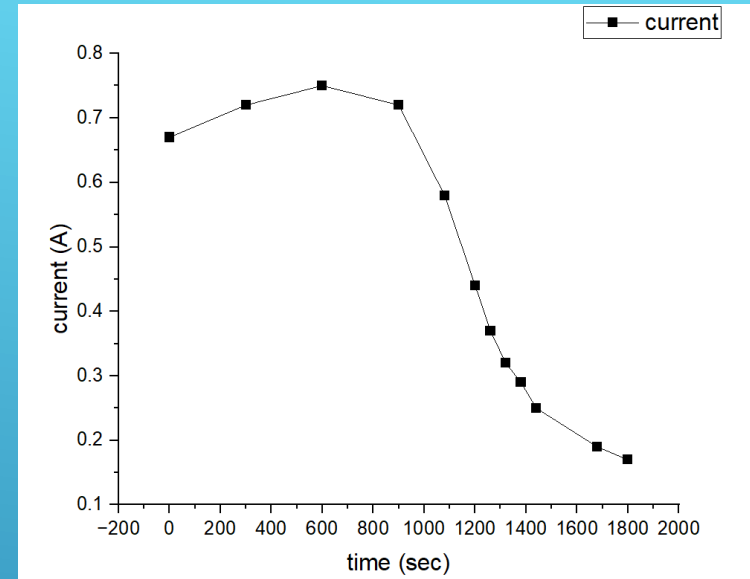
- ✓ Σε ποτήρι ζέσεως ετοιμάζουμε το διάλυμα θειικού χαλκού CuSO_4 και το τοποθετούμε για ανάδευση/θέρμανση
- ✓ Ξηραίνουμε τα ηλεκτρόδια και ζυγίζουμε το καθοδικό ηλεκτρόδιο πλέγματος σε αναλυτικό ζυγό
- ✓ Τοποθετούμε τα ηλεκτρόδια στις κατάλληλες υποδοχές (το κυλινδρικό πλέγμα να είναι η κάθοδος)
- ✓ Όταν η θέρμανση φτάσει στο επιθυμητό σημείο ξεκινάμε τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης
- ✓ Εφαρμόζουμε στην άνοδο ένα δυναμικό 2 Volt

Πειραματική Διαδικασία

- ✓ Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης η τιμή της έντασης του ρεύματος ελαττώνεται.
- ✓ Καταγράφουμε τις τιμές της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος με το χρόνο (αρχικά κάθε 5 min, στη συνέχεια κάθε 2 min)
- ✓ Όταν η τιμή της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος φθάσει στο $1/10$ της αρχικής τιμής, το διάλυμα έχει αποχρωματισθεί και η ηλεκτρόλυση έχει ολοκληρωθεί.
- ✓ Επιβεβαιώνουμε το τέλος της ηλεκτρόλυσης.
- ✓ Διακόπτουμε την τάση, ξεπλένουμε, στεγνώνουμε και ζυγίζουμε εκ νέου το ηλεκτρόδιο πλέγματος.

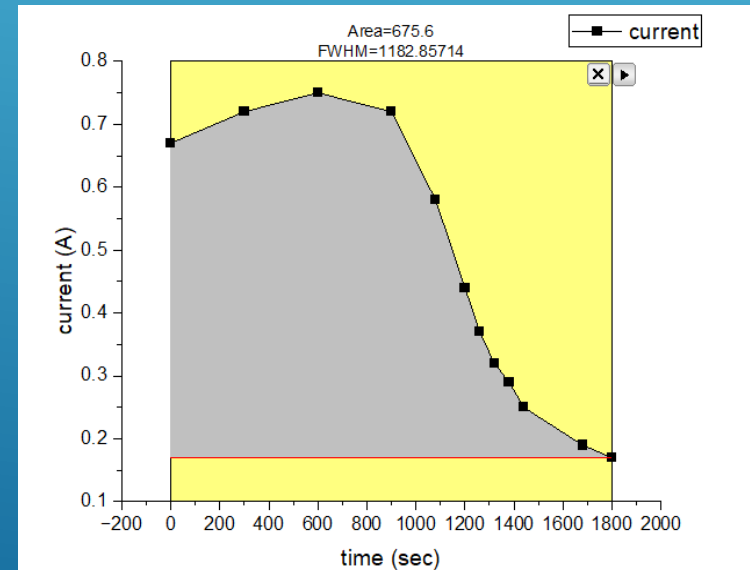
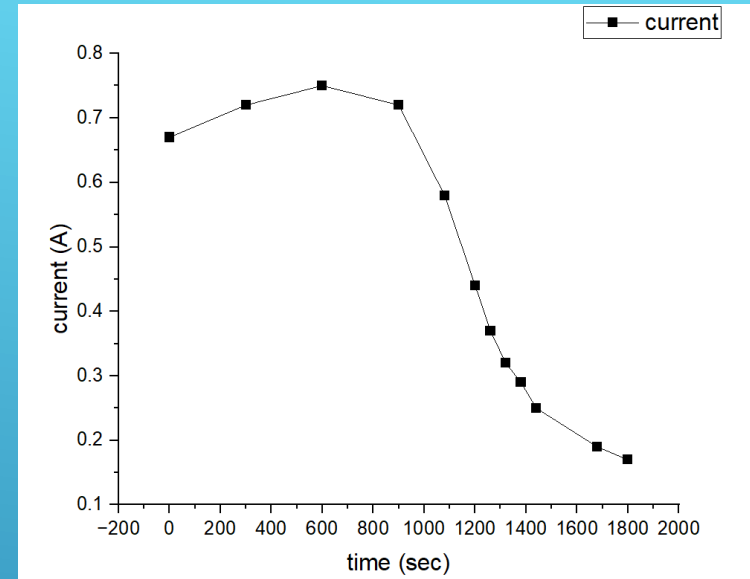
Ανάλυση

- Καταγράφεται η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος ανά διαστήματα.
- Υπολογισμός της μάζας του Cu που εναποτέθηκε στην κάθοδο, χρησιμοποιώντας το νόμο του Faraday.
- Από τη γραφική παράσταση και το εμβαδό κάτω από την καμπύλη μπορεί να υπολογιστεί το φορτίο που απαιτήθηκε για την ηλεκτραπόθεση και από αυτό, τη μάζα του χαλκού που εναποτέθηκε στο ηλεκτρόδιο
- Η μάζα αυτή μπορεί να συγκριθεί με τη διαφορά της μάζας του ηλεκτροδίου πριν και μετά το φαινόμενο και με την ποσότητα του χαλκού στο διάλυμα με βάση γνωστή συγκέντρωση CuSO_4



Ανάλυση

- Υπολογισμός της μάζας του Cu που αποτέθηκε στην κάθοδο χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της ζύγισης, δηλαδή από την αύξηση του βάρους του καθοδικού ηλεκτροδίου πριν και μετά την ηλεκτραπόθεση.
- Στο εργαστήριο θα σας δίνεται η συγκέντρωση του δ. CuSO_4 . Με βάση αυτή την τιμή θα υπολογίσετε τη θεωρητική τιμή της μάζας του Cu και θα τη συγκρίνετε με τις δύο πειραματικές τιμές (σχετικό σφάλμα). Ποια από τις δύο μεθόδους είναι πιο ακριβής. Αιτιολογήσατε.



Η συνέχεια στο Εργαστήριο

