



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

Τμήμα Αειφορικής
Γεωργίας Γεωπονική Σχολή

Εργαστηριακές Ασκήσεις Γενικής Ανόργανης Χημείας

11^η ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ

Ημιαντιδράσεις οξειδοαναγωγής - Οξείδωση μετάλλων-Βολταϊκά
στοιχεία

Αγγελική Απ. Γαλάνη
Χημικός PhD,
Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό (ΕΔΙΠ)

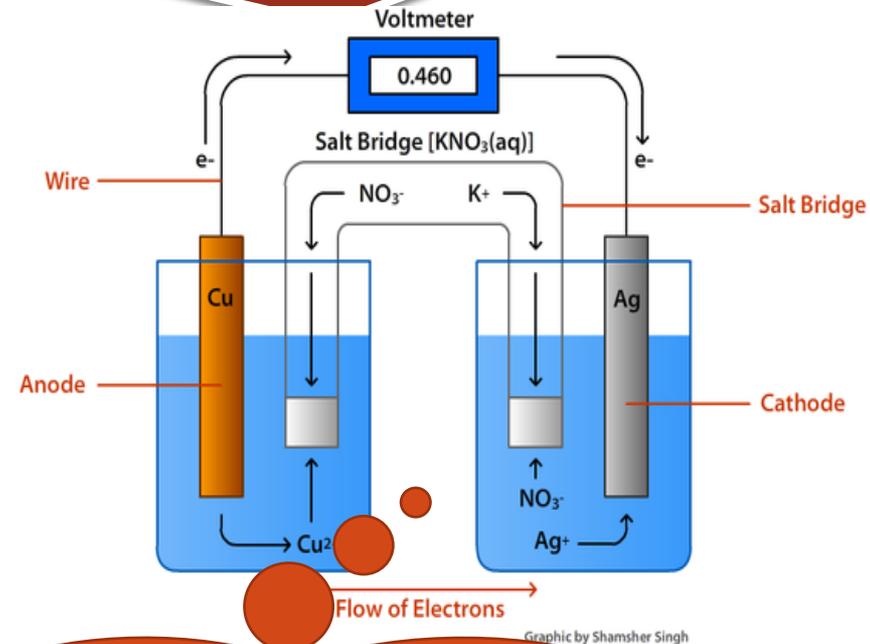
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Γαλβανικά στοιχεία(Βολταϊκά στοιχεία)

Πειραματικές διατάξεις στις
οποίες παράγεται ηλεκτρικό
ρεύμα μέσω μιας αυθόρμητης
χημικής εξίσωσης

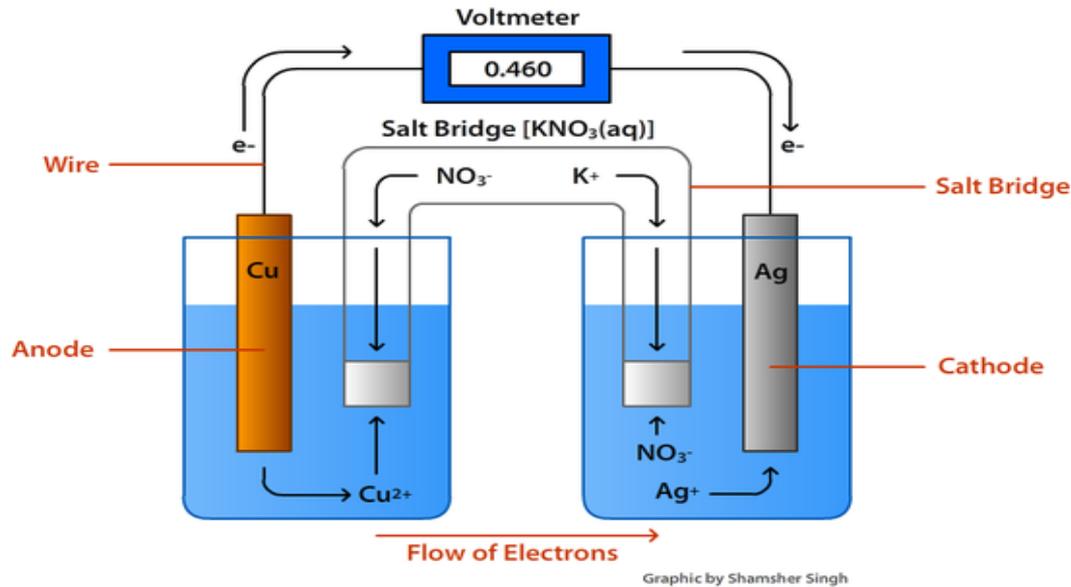
Γαλβανικά στοιχεία (Βολταϊκά στοιχεία)

- Αποτελούνται από δύο ημιστοιχεία, των οποίων τα ηλεκτρόδια εξωτερικά, συνδέονται με αγωγό. Αν στον τελευταίο παρεμβληθεί βολτόμετρο, μπορεί να μετρηθεί η διαφορά δυναμικού, ενώ αν συνδεθεί αμπερόμετρο μπορεί να μετρηθεί η ένταση του ρεύματος.



Η γέφυρα προμηθεύει κατιόντα και ανιόντα τα διαλύματα. Τα ιόντα αυτά, αντικαθιστούν αυτά που καταναλώνονται στα ηλεκτρόδια.

Έτσι κλείνει το κύκλωμα, άρα μπορεί να υπάρχει κίνηση φορτίων από το ένα στο άλλο δοχείο.



Αυτή η διαφορά δυναμικού, είναι υπεύθυνη για τη διεξαγωγή αντιδράσεων

Αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων

- 1) Υπάρχει κίνηση e^- στο διάλυμα άρα εμφάνιση ηλεκτρικού ρεύματος στο εξωτερικό κύκλωμα
- 2) Υπάρχει κίνηση ιόντων στη γέφυρα άλατος

Άνοδος

- Άνοδος το ηλεκτρόδιο στο οποίο γίνεται οξείδωση, ανεξάρτητα από το δυναμικό του ηλεκτροδίου και την ουσία που οξειδώνεται

Κάθοδος

Κάθοδος το ηλεκτρόδιο στο οποίο γίνεται αναγωγή, ανεξάρτητα από το δυναμικό του ηλεκτροδίου και την ουσία που ανάγεται



Τα δύο ημιστοιχεία διαχωρίζονται με διπλή κάθετη γραμμή

Αριστερά γράφεται το ημιστοιχείο με το μικρότερο δυναμικό

Συμβολισμός αλλαγής φάσης μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολυτικού διαλύματος με απλή γραμμή

Εφαρμογές Γαλβανικών στοιχείων

- Στις μπαταρίες

1^ο είδους (π.χ. αλκαλικές μπαταρίες)

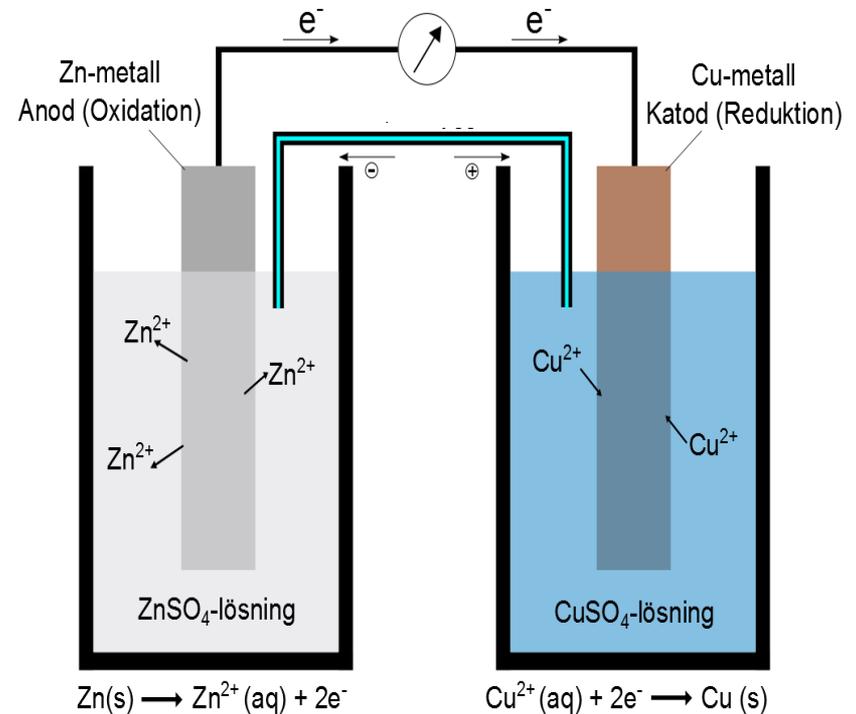
2^ο είδους επαναφορτιζόμενες μπαταρίες
(π.χ. μπαταρίες αυτοκινήτου)

Μπαταρίες καυσίμου fuel cells (π.χ.
άμεσα στοιχεία καύσης μεθανόλης)

- Στην πρόβλεψη της ηλεκτροχημικής σειράς των στοιχείων
- Σε υπολογισμούς σχετικούς με την απόδοση και τη σταθερά ισορροπίας μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης

Στοιχείο Daniell το πιο κλασικό παράδειγμα γαλβανικού στοιχείου

- Στο αριστερό ποτήρι, υπάρχει διάλυμα ZnSO_4 1 M, στο οποίο υπάρχει βυθισμένο έλασμα Zn
- Στο δεξιό ποτήρι, υπάρχει διάλυμα 1 M CuSO_4 , στο οποίο βρίσκεται βυθισμένο σύρμα Cu.
- Συνδέουμε τα ελάσματα Cu και Zn με βολτόμετρο και κλείνουμε με γέφυρα άλατος το κύκλωμα.



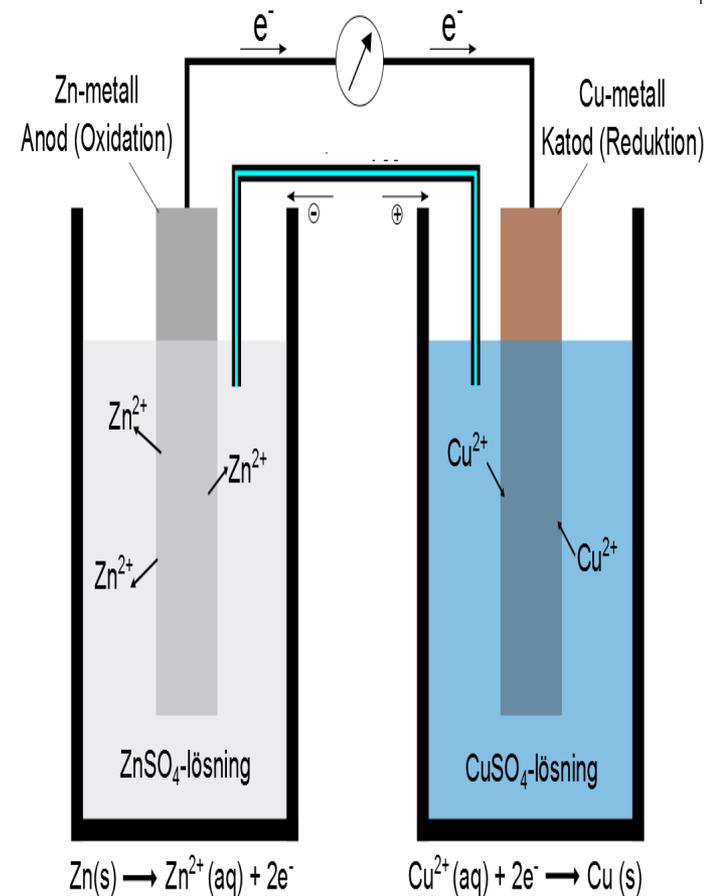
<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Daniell-element.png>

➤ Πριν κλείσει το κύκλωμα, στο ημιστοιχείο του Zn, έχει αποκατασταθεί η ισορροπία $\text{Zn}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2e$

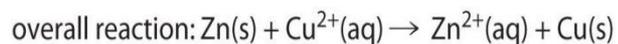
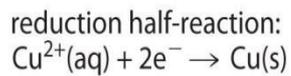
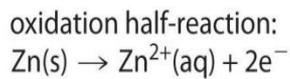
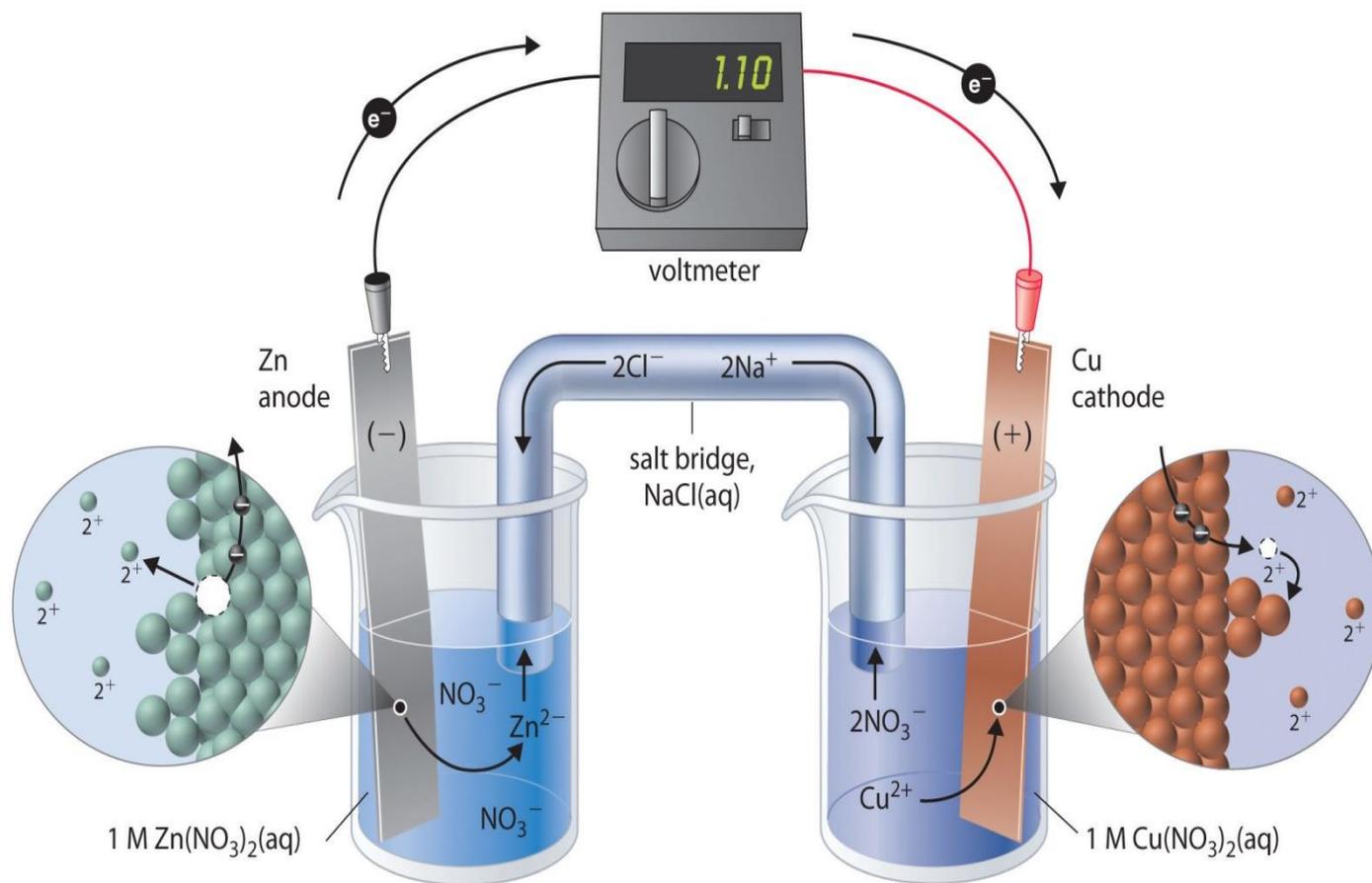
➤ Όταν το κύκλωμα κλείνει, τα ηλεκτρόνια κινούνται από το ηλεκτρόδιο του ψευδαργύρου, (χαμηλό δυναμικό), προς το ηλεκτρόδιο του χαλκού, (υψηλό).

➤ Άρα σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier μετακινείται η ισορροπία προς τα δεξιά και ο Zn διαλύεται.

➤ Τα αντίθετα συμβαίνουν στο ηλεκτρόδιο του Cu, στο οποίο θα παρατηρήσουμε να επικάθεται κολλοειδής μεταλλικός χαλκός, που στη συνέχεια επικάθεται στον πυθμένα ως κολλοειδής κοκκινωπή μάζα.



<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Daniell-element.png>



(a)

(b)

Τρόποι σύνδεσης του πολύμετρου



~ : Εναλλασσόμενο
- , - - : συνεχές

<https://alexkaltsas.wordpress.com/2013/04/05/%CE%B4%CE%AF%CE%BF%CE%B4%CE%BF%CF%82-%CF%80%CF%85%CF%81%CE%B9%CF%84%CE%AF%CE%BF%CF%85-%CF%89%CF%82-%CF%84%CE%AC%CF%83%CE%B7-%CE%B1%CE%BD%CE%B1%CF%86%CE%BF%CF%81%CE%AC%CF%82/>

Ω : Αντίσταση
V : Τάση
A : Ρεύμα



Σε ένα γαλβανικό στοιχείο, εάν η ένδειξη του βολτόμετρου είναι θετική, σημαίνει πως το ηλεκτρόδιο που συνδέθηκε στο θετικό ακροδέκτη έχει το μεγαλύτερο αλγεβρικό δυναμικό

Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα τα δυναμικά εξισώνονται και το βολτόμετρο θα δείξει 0. Στην αντίδραση οξειδοαναγωγής έχει επέλθει ισορροπία



<http://electrochemistry.web.auth.gr/cells/index.php/2013-11-04-18-59-58/2013-10-30-10-49-10>

Η θετική διαφορά δυναμικού η
οποία αναπτύσσεται στο στοιχείο
Daniel, ονομάζεται
ηλεκτρεγερτική δύναμη (ΗΕΔ) του
γαλβανικού στοιχείου.
Συμβολίζεται με E^0 και ισχύει
πάντα για τέτοιο στοιχείο

$$E^0_{\text{καθ}} - E^0_{\text{αν}} > 0$$

Η ηλεκτρεγερτική δύναμη μιας μόνο ημιαντίδρασης δεν μπορεί να μετρηθεί παρά μόνο δίνοντας **αυθαίρετα στο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου την τιμή $E^0 = 0,00 \text{ V}$**
($P=1 \text{ atm}$, $T = 25^{\circ}\text{C}$)

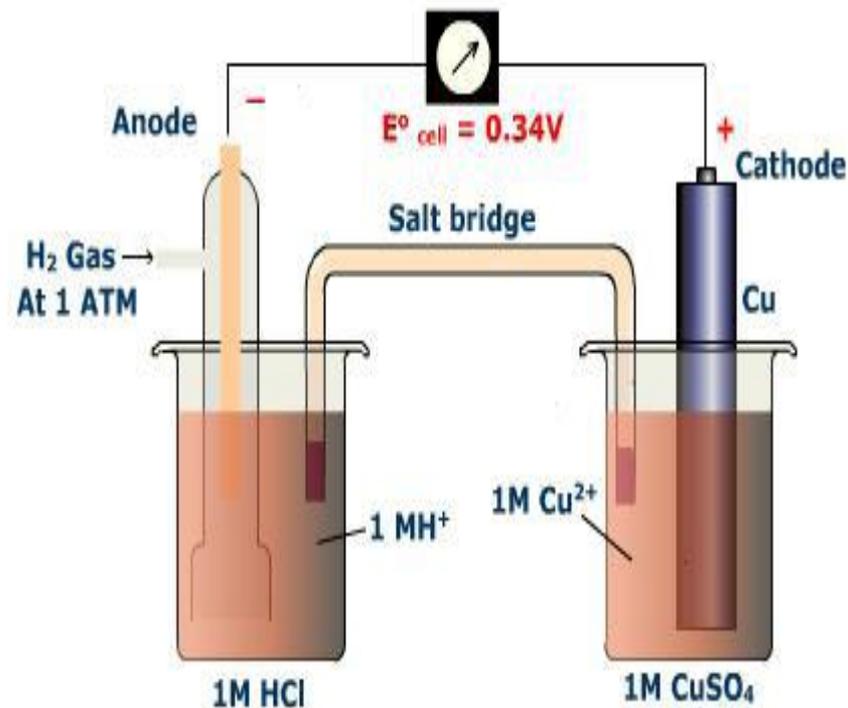
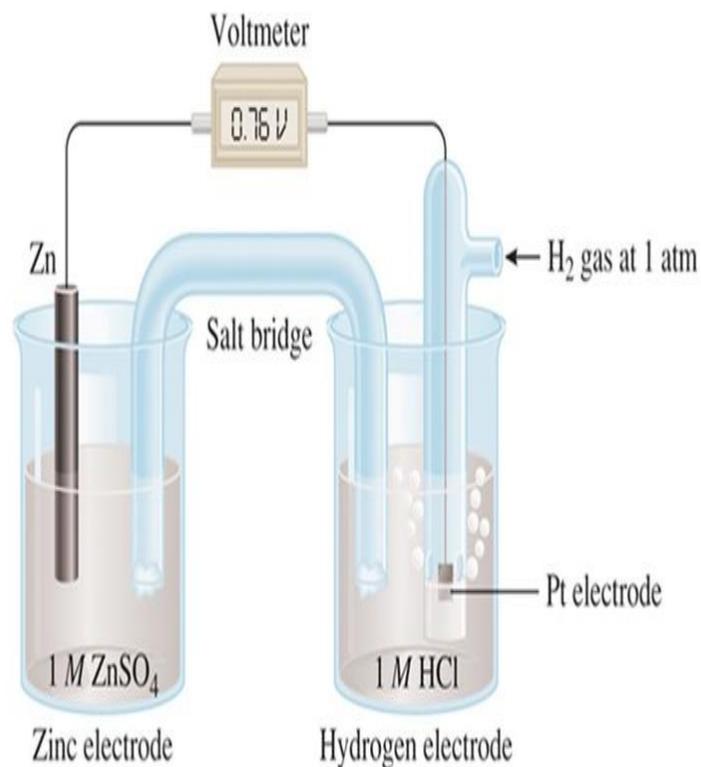
Το ηλεκτρόδιο του υδρογόνου θα είναι:



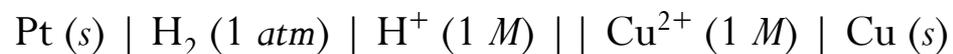
Εάν $E^0 = 0,00 \text{ V}$, τότε και $\Delta G^0_{\text{R}} = 0,00$
και άρα $G^0 (\text{H}^+) = 0,00$ και $G^0 (\text{e}^-) = 0,00$

Επίσης για το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου θα ισχύει $[\text{H}^+] = [\text{H}_2] = 1$

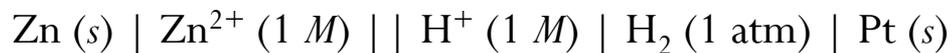
Standard Potential of Zn/Zn²⁺ Redox Couple (Zn Electrode)



<http://butane.chem.uiuc.edu/pshapley/genchem2/c6/1.html>



<https://www.google.gr/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=images&cd=&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwiR4pOR9fLXAhVNzKQKHci8CJIqjhwIBQ&url=http%3A%2F%2Fslideplayer.com%2Fslide%2F6108049%2F&sig=AOvVaw2XtoigCxPollyLN9EsUsvW&ust=1512564776442887>

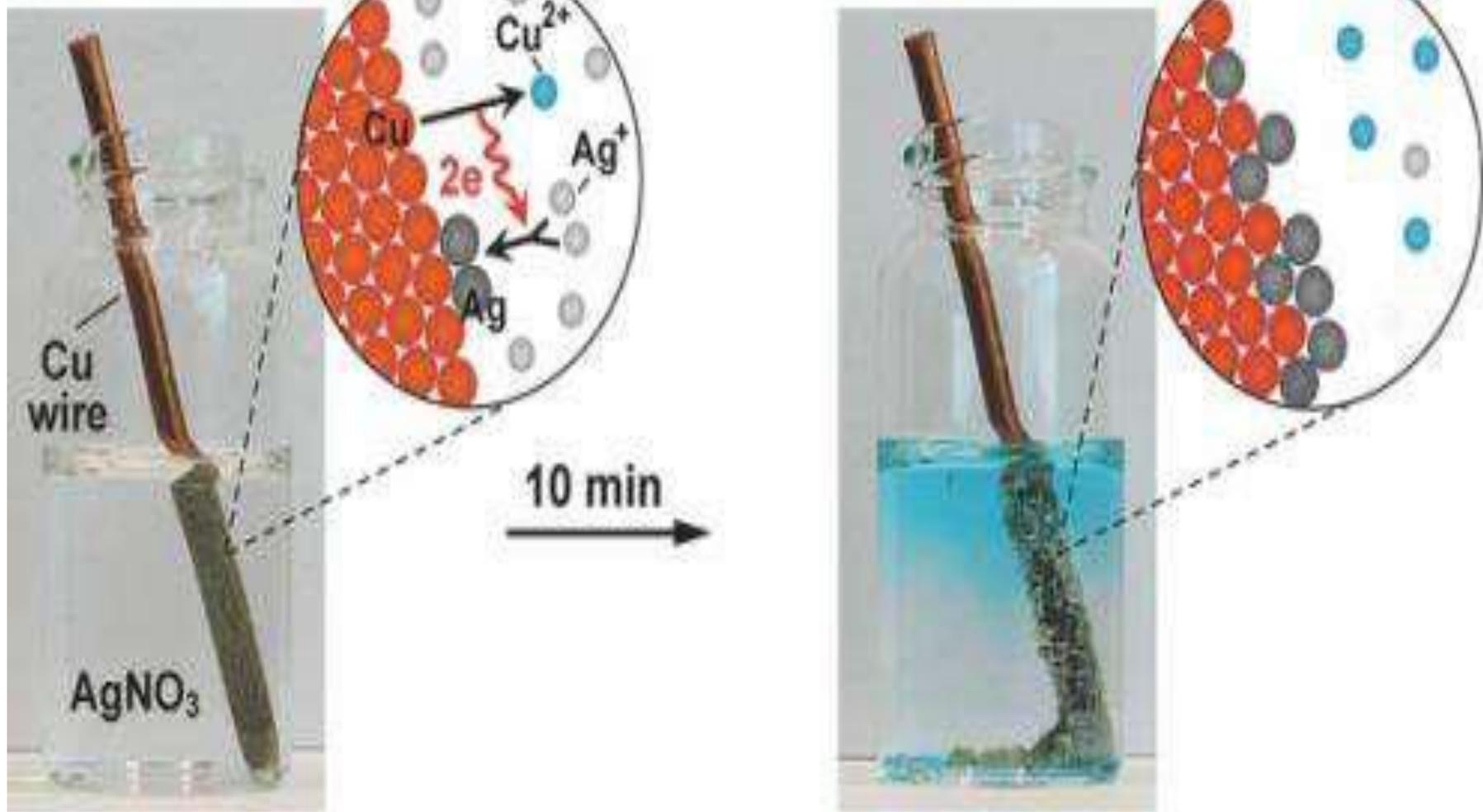


Electrode	Electrode reaction	E^\ominus/V	
Au	Gold	$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au$	+1.43
Ag	Silver	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0.80
Cu	Copper	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+0.34
H	Hydrogen	$H^+ + e^- \rightleftharpoons H$	0
Pb	Lead	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0.13
Sn	Tin	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	-0.14
Ni	Nickel	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	-0.25
Cd	Cadmium	$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	-0.40
Fe	Iron	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0.44
Zn	Zinc	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0.76
Ti	Titanium	$Ti^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti$	-1.63
Al	Aluminium	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1.66
Mg	Magnesium	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2.37
Na	Sodium	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	-2.71
K	Potassium	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	-2.93
Li	Lithium	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3.05

Τα μέταλλα
κατατάσσονται με
βάση την
αναγωγική τους
ικανότητα σε σειρά,
η οποία ονομάζεται
ηλεκτροχημική
σειρά μετάλλων

Όσο πιο ψηλά
βρίσκεται ένα
στοιχείο στον
πίνακα με τα
θετικά δυναμικά
πάνω, τόσο πιο
οξειδωτικό είναι

A



<https://phys.org/news/2014-12-composition-nanoparticles-electrochemistry.html>

Η ηλεκτρεγερτική δύναμη E και η ελεύθερη ενέργεια μιας αντίδρασης, συνδέονται με τη σχέση

$$\Delta G_R = -nFE_{\text{cell}}$$

όπου:

ΔG_R : η ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης σε οποιαδήποτε κατάσταση

E_{cell} : η αντίστοιχη ηλεκτρεγερτική δύναμη

n : ο αριθμός ηλεκτρονίων τα οποία μεταφέρονται κατά την αντίδραση

F : η σταθερά του Faraday = **96489 coulombs/mol**

Παράδειγμα: Εμβαπτίζεται σύρμα Cu, σε διάλυμα αργύρου, (Ag⁺)



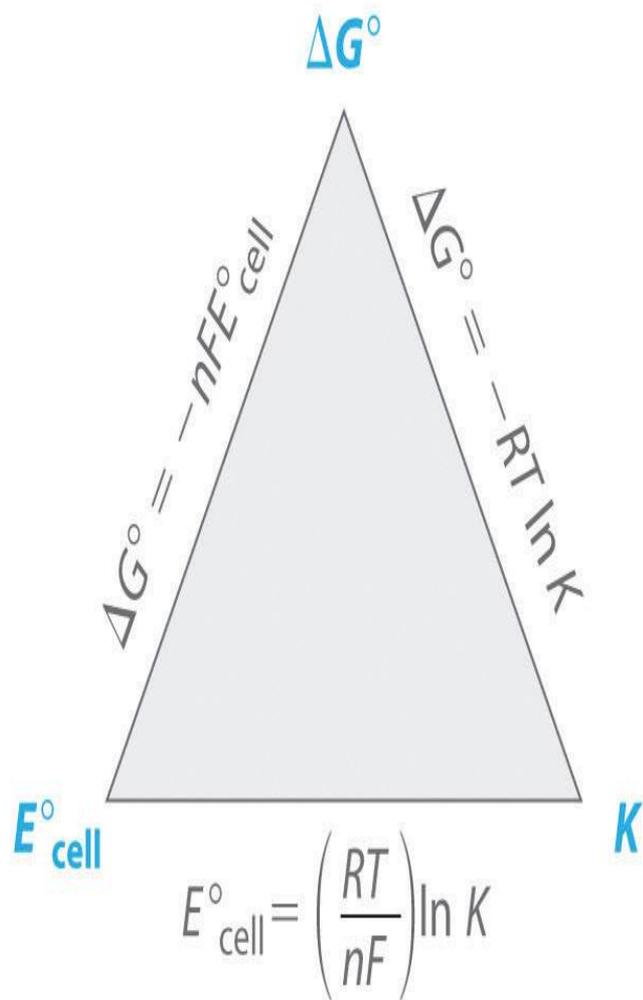
	$E^{\circ}_{\text{red}} (\text{V})$
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	0.80
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	0.34

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = 0.46 \text{ V}$$

$$\Delta G = -nFE_{\text{cell}} = -2 (\text{mol e}^-) (96489 \text{ C/mol e}^-) (0,46 \text{ J/C}) \\ = - 88,77\text{KJ}$$

Αρνητικό πρόσημο
άρα αυθόρμητη

$$V = \text{J/C}$$



ΔG°	E°_{cell}	K	Direction of Reaction
< 0	> 0	> 1	spontaneous in forward direction
> 0	< 0	< 1	spontaneous in reverse direction
0	0	1	no net reaction: system at equilibrium

[https://chem.libretexts.org/LibreTexts/University_of_Missouri/UM%3A_Chem_1320_\(Keller\)/20%3A_Electrochemistry/20.5%3A_Gibbs_Energy_and_Redox_Reactions](https://chem.libretexts.org/LibreTexts/University_of_Missouri/UM%3A_Chem_1320_(Keller)/20%3A_Electrochemistry/20.5%3A_Gibbs_Energy_and_Redox_Reactions)

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σκεύη-Αντιδραστήρια

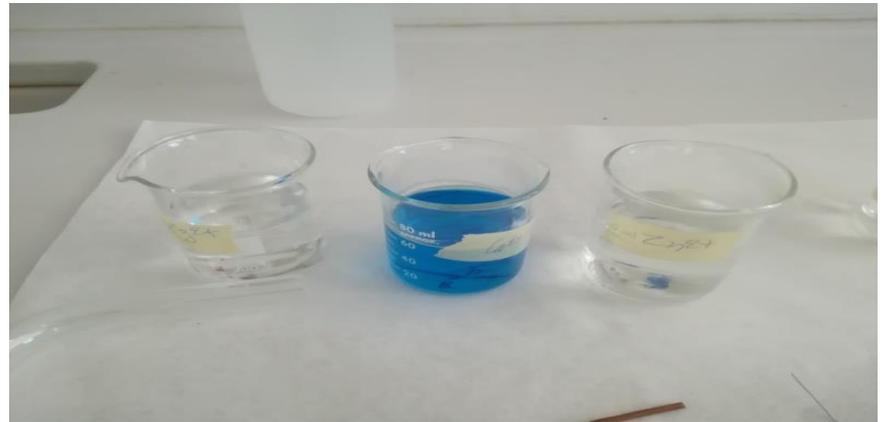
- ✓ Διάλυμα CuSO_4 1M
- ✓ Διάλυμα ZnSO_4 1M
- ✓ Διάλυμα MgSO_4 1M
- ✓ Διάλυμα KCl 2 M
- ✓ Διάλυμα HNO_3 5M
- ✓ Ωοειδείς γυάλινες γέφυρες
- Ελάσματα μετάλλων Cu , Zn , Al , Mg
- Πολύμετρο

Μέτρα Ασφαλείας

- ✓ Απαραίτητη η χρήση ποδιάς, γαντιών και προστατευτικών γυαλιών

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ

1. Εμβαπτίστε το κάθε μέταλλο σε όλα τα διαλύματα εκτός από το διάλυμα που αντιστοιχεί σε αυτό.



2. Πριν εμβαπτίσετε στο επόμενο διάλυμα το μέταλλο, καθαρίστε το βυθίζοντάς το σε HNO_3 5 M και σκουπίζοντας το με χαρτί.



3. Παρατηρήστε τις τυχόν μεταβολές που υφίσταται το κάθε μέταλλο κατά την εμβάπτιση του σε κάθε διάλυμα, (πλην αυτού που αντιστοιχεί στο ίδιο).

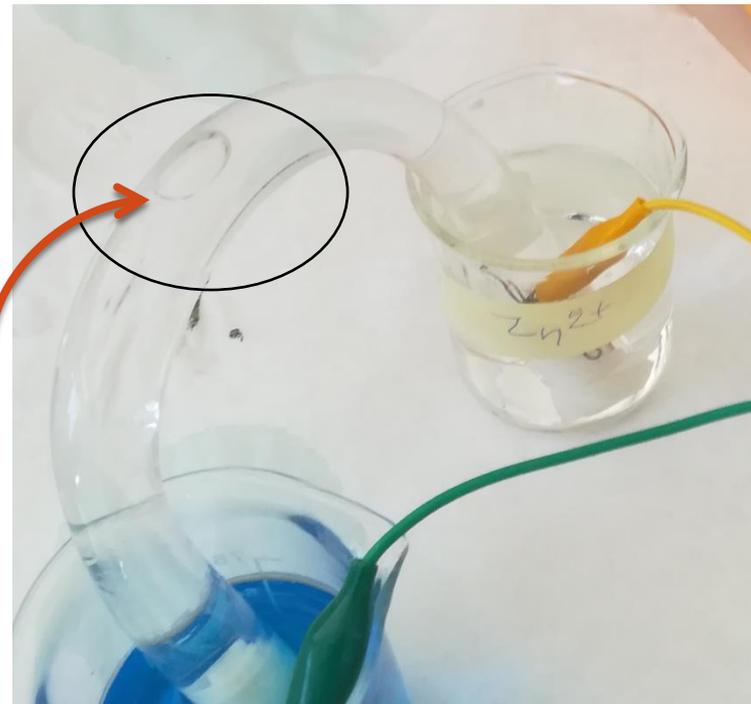


4. Καταγράψτε σε πίνακα τις παρατηρήσεις σας

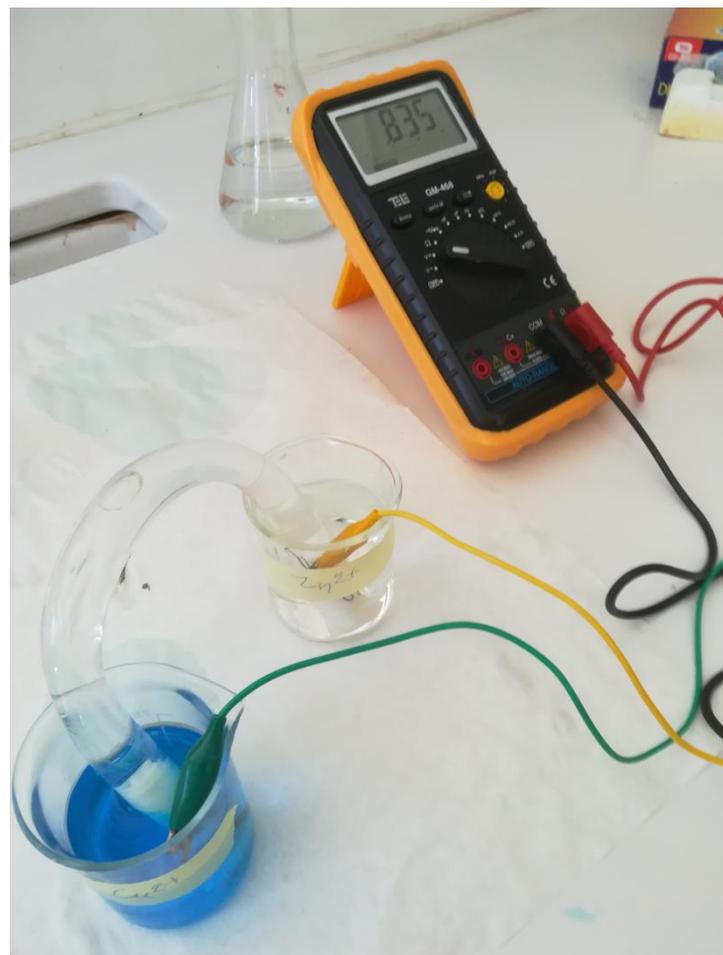
	Cu^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}
Cu			
Mg			
Zn			

5. Γεμίστε τη γυάλινη γέφυρα που σας δόθηκε με διάλυμα KCl 2 M και κλείστε τα άκρα της με κατασκευή που θα κάνετε με διηθητικό χαρτί.

- Προσοχή η γέφυρα δεν πρέπει να έχει κενά (φυσαλίδες)



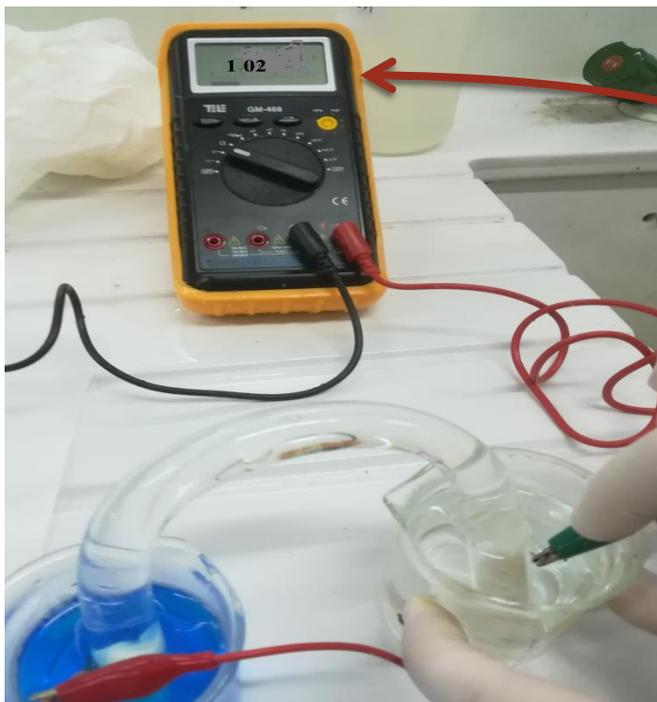
- 6. Κατασκευάστε στοιχείο Daniell με διαλύματα Cu^{2+} , Zn^{2+} και με τα αντίστοιχα μέταλλα.**
- **Εμβαπίστε σύρματα Cu και Zn στα αντίστοιχα διαλύματά τους.**
 - **Συνδέστε τα με εξωτερικούς αγωγούς και πολύμετρο.**
 - **Κλείστε το κύκλωμα με τη γυάλινη γέφυρα.**



➤ Συνδέστε το μαύρο καλώδιο εδώ και το κόκκινο εδώ.

➤ Γυρίστε την ένδειξη στην καταμέτρηση Volt και στο σήμα του συνεχούς





7. Καταγράψτε την ένδειξη V

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

1. Συμπληρώστε τον Πίνακα με τις παρατηρήσεις και τα αποτελέσματά σας.

	Cu^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}
Cu			
Mg			
Zn			

2. Δώστε την τιμή δυναμικού σε Volt την οποία βρήκατε για το στοιχείο Daniell που κατασκευάσατε στο εργαστήριο.

ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

1. Κατατάξτε με βάση τις παρατηρήσεις σας τα μέταλλα με αυξανόμενη οξειδωτική σειρά.
2. Υπολογίστε τη ΔG_R , για κάθε ζεύγος μετάλλου – διαλύματος που χρησιμοποιήσατε στο πείραμα και βγάλτε συμπέρασμα με βάση την τιμή της, για το αν η αντίδραση οξειδοαναγωγής είναι ή όχι αυθόρμητη.

Χρησιμοποιήστε τον τύπο

$$\Delta G_R = -nFE_{\text{cell}}$$

Όπου

- E_{cell} : $E^{\circ}_{\text{καθ}} - E^{\circ}_{\text{αν}}$

- n: ο αριθμός ηλεκτρονίων τα οποία μεταφέρονται κατά την αντίδραση

- F: 96489 coulombs/mol

Κάθοδος το διάλυμα
Άνοδος το μέταλλο

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ευκλείδου Τ., Παναγιώτου Σ., Γιαννακουδάκης Π., « Ηλεκτροχημικά στοιχεία Κεφ. 5 γαλβανικά στοιχεία », Τμήμα Χημείας Α.Π.Θ.
- Δεληγιαννάκης Ιωάννης, «Εργαστηριακές Ασκήσεις Γενικής Φυσικοχημείας», Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
- <https://pa01000599.schoolwires.net/cms/lib/PA01000599/Centricity/Domain/97/REDOX%20Reactions.ppt>
- <https://chem.libretexts.org/>
- http://www.engr.uconn.edu/~jmfent/CHEG320_electrochemistry%20lectures.pdf
- <http://www.chem1.com/acad/webtext/elchem/ec3.html#EMS>