

ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ - ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

Χρήστος Παππάς
Καθηγητής

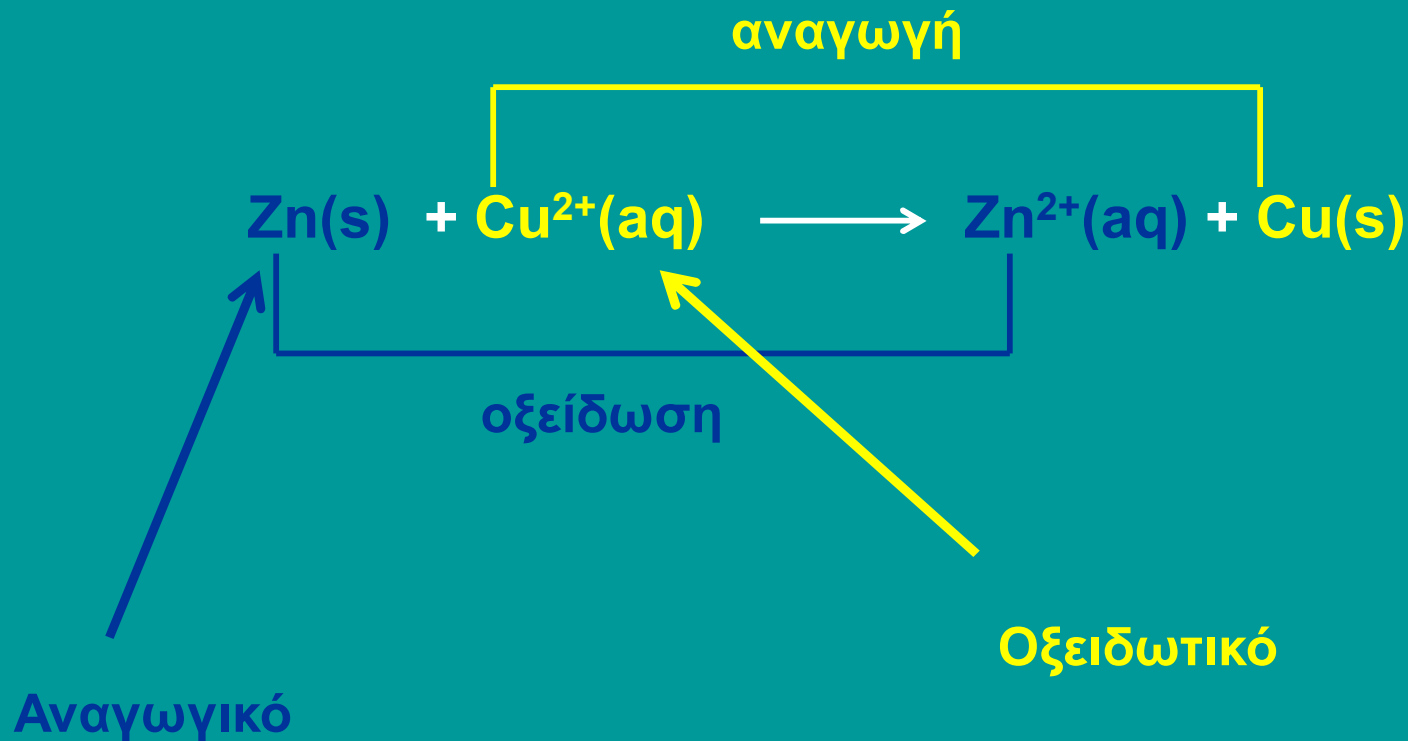
ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Οξείδωση ονομάζεται η αύξηση του αριθμού οξείδωσης.

Κατά τη διάρκεια της οξείδωσης αποβάλλονται ηλεκτρόνια.

Αναγωγή ονομάζεται η μείωση του αριθμού οξείδωσης.

Κατά τη διάρκεια της αναγωγής προσλαμβάνονται ηλεκτρόνια.



ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Ημιαντιδράσεις



Ημιαντίδραση οξείδωσης



Ημιαντίδραση αναγωγής

ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Ισοστάθμιση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων

1. Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε όξινο περιβάλλον

Έστω η χημική αντίδραση:



Για να κάνουμε ισοστάθμιση της χημικής αντίδρασης ακολουθούμε τη παρακάτω διαδικασία.

1. Γράφουμε τις ημιαντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής χωρίς ηλεκτρόνια.



ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Ισοστάθμιση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων

1. Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε όξινο περιβάλλον

2. Ισοσταθμίζουμε τα άτομα που οξειδώνονται και ανάγονται.

Τα άτομα Ο ισοσταθμίζονται προσθέτοντας τον ανάλογο αριθμό μορίων H₂O στο κατάλληλο μέλος κάθε ημιαντίδρασης.



ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Ισοστάθμιση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων

1. Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε όξινο περιβάλλον

3. Ισοσταθμίζουμε τα άτομα H προσθέτοντας τον ανάλογο αριθμό H⁺ στο κατάλληλο μέλος κάθε ημιαντίδρασης.



ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Ισοστάθμιση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων

1. Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε όξινο περιβάλλον

4. Ισοσταθμίζουμε το ηλεκτρικό φορτίο προσθέτοντας τον ανάλογο αριθμό e στο κατάλληλο μέλος κάθε ημιαντίδρασης.



ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Ισοστάθμιση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων

1. Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε όξινο περιβάλλον

5. Πολλαπλασιάζουμε κάθε ημιαντίδραση με έναν κατάλληλο συντελεστή, ώστε σε κάθε ημιαντίδραση να υπάρχει ίδιος αριθμός e.



ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Ισοστάθμιση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων

1. Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε όξινο περιβάλλον

6. Προσθέτουμε αλγεβρικά τις δύο ημιαντιδράσεις.



ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Ισοστάθμιση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων

2. Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε βασικό περιβάλλον

Έστω η χημική αντίδραση:



Για να κάνουμε ισοστάθμιση της χημικής αντίδρασης ακολουθούμε τη παρακάτω διαδικασία.

1. Γράφουμε τις ημιαντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής χωρίς ηλεκτρόνια.



ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Ισοστάθμιση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων

2. Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε βασικό περιβάλλον

2. Ισοσταθμίζουμε τα άτομα που οξειδώνονται και ανάγονται.
Τα άτομα O ισοσταθμίζονται προσθέτοντας τον ανάλογο αριθμό μορίων H₂O στο κατάλληλο μέλος κάθε ημιαντίδρασης.



ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Ισοστάθμιση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων

2. Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε βασικό περιβάλλον

4. Ισοσταθμίζουμε τα άτομα H προσθέτοντας τον ανάλογο αριθμό H⁺ στο κατάλληλο μέλος κάθε ημιαντίδρασης.



ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Ισοστάθμιση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων

2. Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε βασικό περιβάλλον

5. Προσθέτουμε τον κατάλληλο ανάλογο αριθμό OH^- ώστε να εξουδετερωθούν τα H^+ . Και στα δύο μέλη κάθε ημιαντίδρασης προσθέτουμε τον ίδιο αριθμό OH^- .



ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Ισοστάθμιση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων

2. Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε βασικό περιβάλλον

6. Τα H^+ και τα OH^- που βρίσκονται στο ίδιο μέλος αντιδρούν και παράγεται H_2O .



ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Ισοστάθμιση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων

2. Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε βασικό περιβάλλον

7. Επειδή εμφανίζονται μόρια H_2O στα πρώτα και στα δεύτερα μέλη των ημιαντιδράσεων, κάνουμε αναγωγή ομοίων όρων.



ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Ισοστάθμιση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων

2. Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε βασικό περιβάλλον

8. Ισοσταθμίζουμε το ηλεκτρικό φορτίο προσθέτοντας τον ανάλογο αριθμό e στο κατάλληλο μέλος κάθε ημιαντίδρασης.



ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Ισοστάθμιση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων

2. Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε βασικό περιβάλλον

9. Πολλαπλασιάζουμε κάθε ημιαντίδραση με έναν κατάλληλο συντελεστή, ώστε σε κάθε ημιαντίδραση να υπάρχει ίδιος αριθμός e.



ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Ισοστάθμιση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων

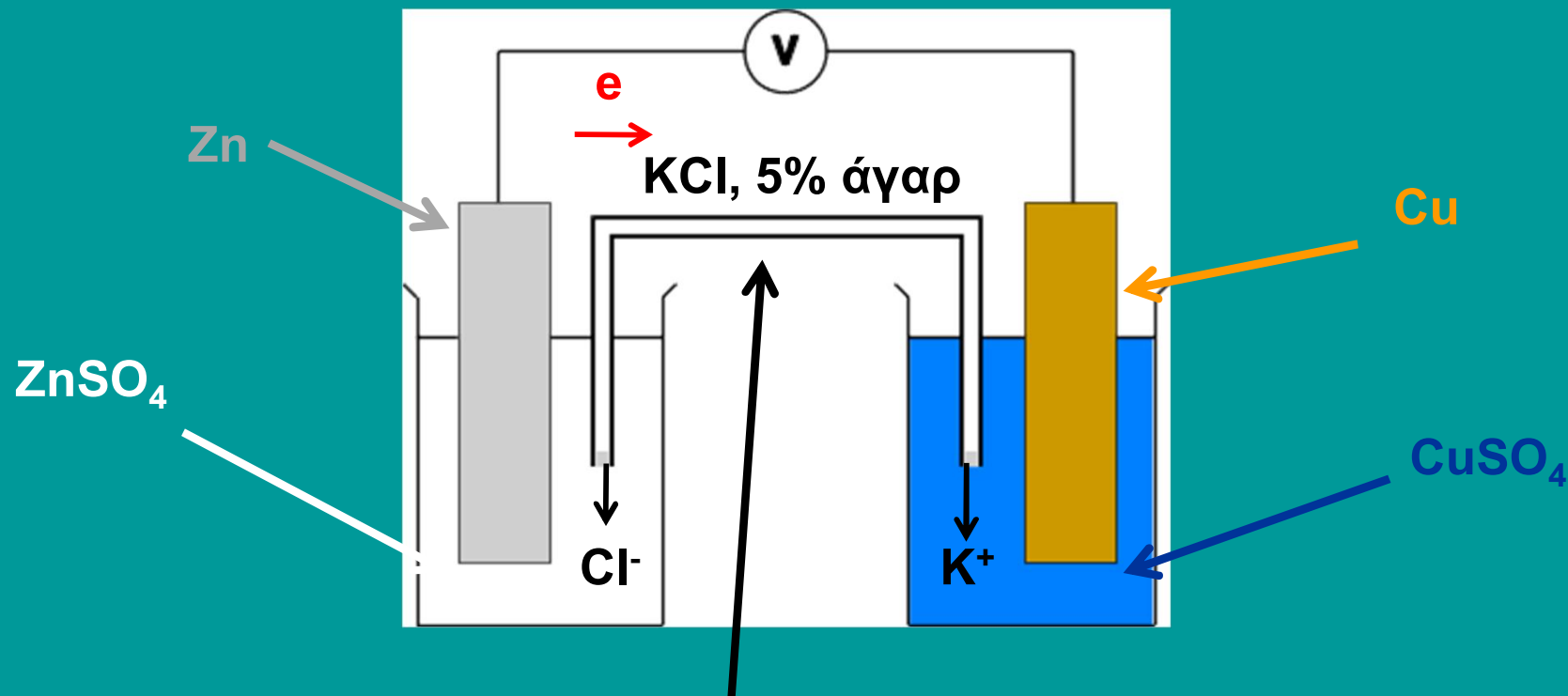
2. Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε βασικό περιβάλλον

10. Προσθέτουμε αλγεβρικά τις δύο ημιαντιδράσεις.



ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Ηλεκτροχημικά στοιχεία



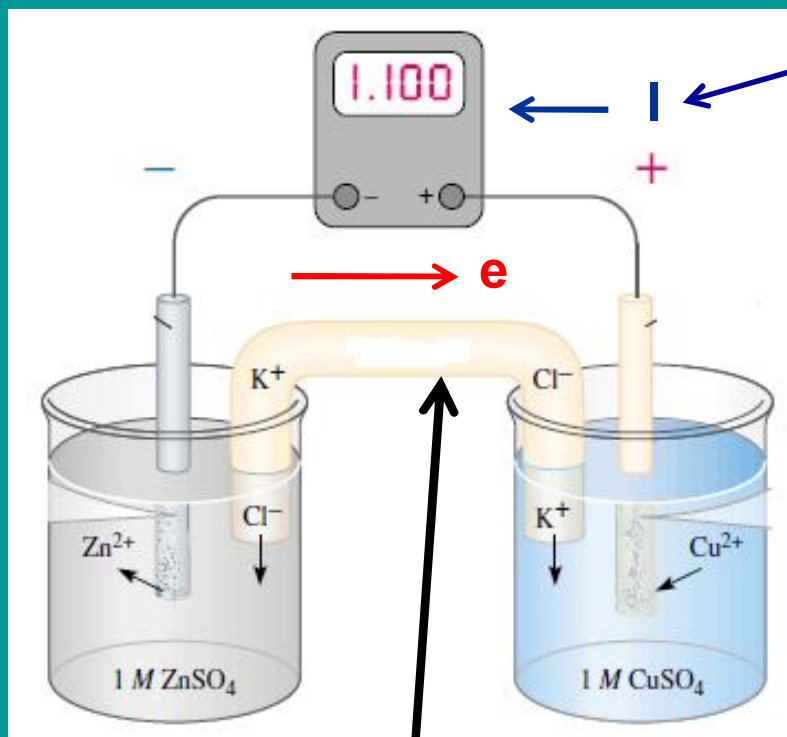
Γέφυρα άλατος



Μεταφορά **e** από το αναγωγικό στο οξειδωτικό.

ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Ηλεκτροχημικά στοιχεία



Ένταση ηλεκτρικού ρεύματος

Η μάζα του Zn μειώνεται ενώ του Cu αυξάνεται.

Η γέφυρα άλατος κλείνει το κύκλωμα και διατηρεί την ηλεκτρική ουδετερότητα σε κάθε δοχείο.

Στο πρώτο δοχείο τα παραγόμενα Zn^{2+} εξουδετερώνονται από Cl^- ενώ στο δεύτερο δοχείο η μείωση των Cu^{2+} αναπληρώνεται από K^+ .

ΑΝΟΔΟΣ

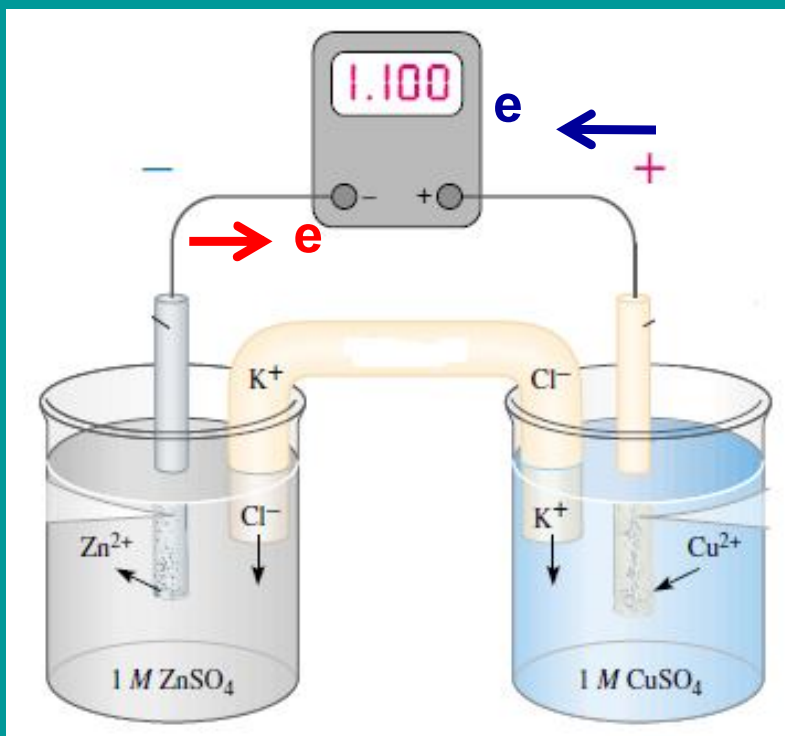
Γέφυρα άλατος

ΚΑΘΟΔΟΣ



ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

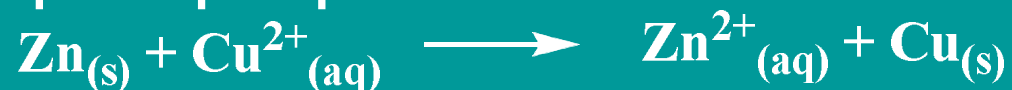
Ηλεκτροχημικά στοιχεία



Το E_{cell} αντιπροσωπεύει την κινητήρια δύναμη της χημικής αντίδρασης.

Αν το ηλεκτροχημικό στοιχείο συνδεθεί με μια ανεξάρτητη πηγή μεταβλητής τάσης αλλά η τάση του E να είναι αντίθετη της E_{cell} τότε υπάρχουν τρεις περιπτώσεις:

1. Αν $E < E_{\text{cell}}$ θα υπάρχει ροή ηλεκτρονίων προς τα δεξιά, δηλαδή θα πραγματοποιείται η αντίδραση



2. Αν $E = E_{\text{cell}}$ δεν θα υπάρχει ροή ηλεκτρονίων και επομένως δεν πραγματοποιείται καμία αντίδραση.

3. Αν $E > E_{\text{cell}}$ θα υπάρχει ροή ηλεκτρονίων προς τα αριστερά, δηλαδή θα πραγματοποιείται η αντίδραση



ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Πρότυπα δυναμικά αναγωγής

• Σε κάθε ηλεκτρόδιο λαμβάνει χώρα μια ημιαντίδραση.
Άρα σε κάθε ηλεκτρόδιο αναπτύσσεται ηλεκτρεγερτική δύναμη (δυναμικό ηλεκτροδίου).

• Η διαφορά των δυναμικών των δύο ηλεκτροδίων λέγεται δυναμικό στοιχείου (E_{cell}).

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ΚΑΘΟΔΟΥ}} - E_{\text{ΑΝΟΔΟΥ}}$$

ή

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ}} + E_{\text{ΑΝΑΓΩΓΗΣ}}$$

• Όταν η μέτρηση πραγματοποιηθεί σε πρότυπες συνθήκες (298 K, 1 atm, 1M), το δυναμικό του στοιχείου λέγεται **πρότυπο δυναμικό στοιχείου** (E^0_{cell}).

• Όταν η χημική ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική, το στοιχείο λέγεται **γαλβανικό ή βολταϊκό** ενώ όταν η **ηλεκτρική** μετατρέπεται σε **χημική ηλεκτρολυτικό** .

ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

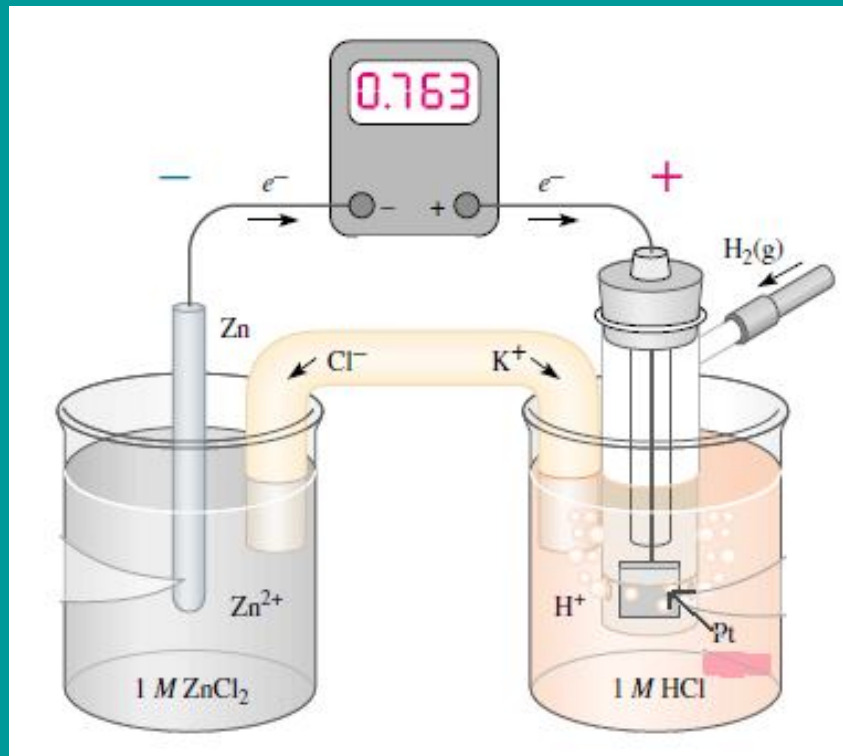
Πρότυπα δυναμικά αναγωγής (E^0)

Οι δύο ημιαντιδράσεις (οξείδωση – αναγωγή) είναι αδύνατον να λαμβάνουν χώρα μεμονωμένα.

Άρα είναι αδύνατον να μετρηθεί το δυναμικό κάθε ημιαντίδρασης χωριστά.

Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται ένα **ηλεκτρόδιο αναφοράς** στο οποίο αυθαίρετα το δυναμικό του ορίσθηκε το μηδέν.

Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς επιλέχθηκε το ηλεκτρόδιο H_2 .



$$E^0_{\text{cell}} = E^0_{Zn/Zn^{2+}} + E^0_{H^+/H_2} \longrightarrow$$

$$E^0_{\text{cell}} = E^0_{Zn/Zn^{2+}}$$

ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

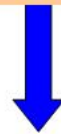
Πρότυπα δυναμικά αναγωγής

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1 Πρότυπα δυναμικά αναγωγής

(Σε όλες τις περιπτώσεις οι τιμές αναφέρονται σε πρότυπη κατάσταση)

$\text{Li}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Li}(s)$	-3.05
$\text{K}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{K}(s)$	-2.93
$\text{Ba}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ba}(s)$	-2.90
$\text{Sr}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Sr}(s)$	-2.89
$\text{Ca}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ca}(s)$	-2.87
$\text{Na}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Na}(s)$	-2.71
$\text{Mg}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Mg}(s)$	-2.37
$\text{Be}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Be}(s)$	-1.85
$\text{Al}^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{Al}(s)$	-1.66
$\text{Mn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}(s)$	-1.18
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-(aq)$	-0.83
$\text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Zn}(s)$	-0.76
$\text{Cr}^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{Cr}(s)$	-0.74
$\text{Fe}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Fe}(s)$	-0.44
$\text{Cd}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Cd}(s)$	-0.40
$\text{PbSO}_4(s) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$	-0.31
$\text{Co}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Co}(s)$	-0.28
$\text{Ni}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ni}(s)$	-0.25
$\text{Sn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}(s)$	-0.14
$\text{Pb}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(s)$	-0.13
$2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(g)$	0.00
$\text{Sn}^{4+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(aq)$	+0.13
$\text{Cu}^{2+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Cu}^+(aq)$	+0.15
$\text{SO}_4^{2-}(aq) + 4\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{SO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.20
$\text{AgCl}(s) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(aq)$	+0.22
$\text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}(s)$	+0.34
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \longrightarrow 4\text{OH}^-(aq)$	+0.40
$\text{I}_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2\text{I}^-(aq)$	+0.53
$\text{MnO}_4^-(aq) + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \longrightarrow \text{MnO}_2(s) + 4\text{OH}^-(aq)$	+0.59
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(aq)$	+0.68
$\text{Fe}^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(aq)$	+0.77
$\text{Ag}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s)$	+0.80
$\text{Hg}_2^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Hg}(l)$	+0.85
$2\text{Hg}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(aq)$	+0.92
$\text{NO}_3^-(aq) + 4\text{H}^+(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{NO}(g) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
$\text{Br}_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Br}^-(aq)$	+1.07
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(aq) + 14\text{H}^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(aq) + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(aq)$	+1.36
$\text{Au}^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{Au}(s)$	+1.50
$\text{MnO}_4^-(aq) + 8\text{H}^+(aq) + 5e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{Ce}^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(aq)$	+1.61
$\text{PbO}_2(s) + 4\text{H}^+(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{PbSO}_4(s) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.70
$\text{H}_2\text{O}_2(aq) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.77
$\text{Co}^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}(aq)$	+1.82
$\text{O}_3(g) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+2.07
$\text{F}_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2\text{F}^-(aq)$	+2.87

Ισχυρότερα
οξειδωτικά



Ισχυρότερα
αναγωγικά



ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Πρότυπα δυναμικά αναγωγής

Σε ποια κατεύθυνση οδεύει μια αντίδραση;

1. Αν $E_{\text{cell}} > 0$, η αντίδραση πραγματοποιείται προς τα δεξιά.
2. Αν $E_{\text{cell}} < 0$, η αντίδραση πραγματοποιείται προς τα αριστερά.

ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Πρότυπα δυναμικά αναγωγής

ΑΣΚΗΣΗ

Δίνεται το ηλεκτροχημικό στοιχείο: $\text{Fe}_{(s)} \mid \text{Fe}^{2+}_{(aq)} \parallel \text{Al}^{3+}_{(aq)} \mid \text{Al}_{(s)}$

1. Σε ποια κατεύθυνση πραγματοποιείται η χημική αντίδραση;
2. Ποια η χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα;
3. Ποια η άνοδος και η κάθοδος του ηλεκτροχημικού στοιχείου;

Δίνονται τα κανονικά δυναμικά οξειδοαναγωγής:

$$E^0_{\text{Fe}^{2+}_{(aq)}/\text{Fe}_{(s)}} = -0,440\text{V}, E^0_{\text{Al}^{3+}_{(aq)}/\text{Al}_{(s)}} = -1,66\text{V}$$

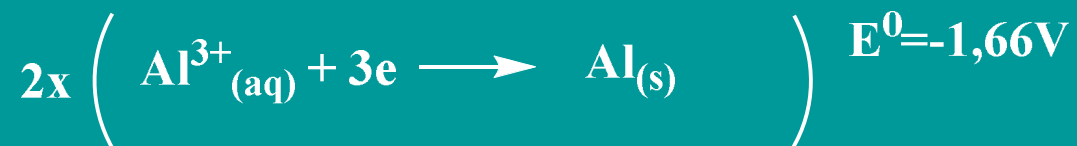
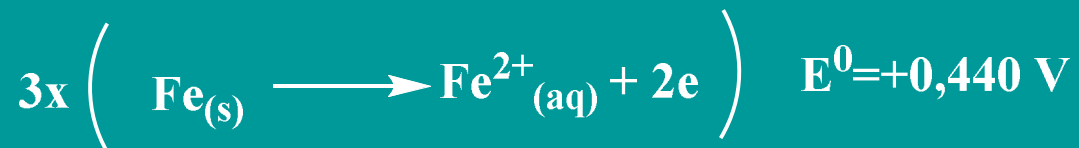
ΛΥΣΗ

1. Έστω ότι η χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι αυτή που δείχνει το ηλεκτροχημικό στοιχείο.
Οι ημιαντιδράσεις που πραγματοποιούνται καθώς και η συνολική αντίδραση είναι οι εξής:

ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Πρότυπα δυναμικά αναγωγής

ΑΣΚΗΣΗ



ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

1. Στη πρώτη ημιαντίδραση το πρόσημο αντιστρέφεται διότι το δεδομένο δυναμικό αφορούσε τη μετατροπή του Fe^{2+} σε Fe .
2. Το δυναμικό δεν μεταβάλλεται αν η ημιαντίδραση πολλαπλασιαστεί με κάποιον συντελεστή.

Επειδή το δυναμικό της αντίδρασης είναι μικρότερο του μηδενός, η αντίδραση οδεύει προς τα αριστερά.

ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Πρότυπα δυναμικά αναγωγής

ΑΣΚΗΣΗ

2. Δηλαδή η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η:



3. Επομένως κάθοδος είναι η Fe^{2+}/Fe και άνοδος η Al/Al^{3+} .

ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Σχέση ελεύθερης ενέργειας Gibbs και πρότυπου δυναμικού

Ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο χαρακτηρίζεται ως αντιστρεπτό όταν η οξειδοαναγωγική αντίδραση μπορεί να λάβει χώρα και κατά τις δύο κατευθύνσεις.

Μεταξύ της ελεύθερης ενέργειας και του δυναμικού ενός αντιστρεπτού ηλεκτροχημικού στοιχείου ισχύει η σχέση:

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

ΔG = η ελεύθερη ενέργεια

n = ο αριθμός των mol των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται κατά την αντίδραση

F = η σταθερά Faraday (96485 C)

E^0_{cell} = το δυναμικό του ηλεκτροχημικού στοιχείου

Η παραπάνω σχέση σε πρότυπη κατάσταση γίνεται:

$$\Delta G^0 = -nFE^0_{\text{cell}} \quad (1)$$

ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Σχέση ελεύθερης ενέργειας Gibbs και πρότυπου δυναμικού

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

1. Σε μια αυθόρμητη αντίδραση ισχύει ότι $\Delta G^0 < 0$ και επομένως με βάση τη σχέση (1) $E^0_{\text{cell}} > 0$.
2. Γνωρίζουμε ότι $\Delta G^0 = -2,303RT \log K$ (2). Από τις σχέσεις (1) και (2) προκύπτει ότι:

$$E^0_{\text{cell}} = \frac{0,0592}{n} \log K$$

K = σταθερά ισορροπίας μιας αμφίδρομης αντίδρασης.

ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Σχέση ελεύθερης ενέργειας Gibbs και πρότυπου δυναμικού

ΑΣΚΗΣΗ

Να υπολογιστεί η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης



Δίνονται: $E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44\text{V}$ και $E^0_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2,71\text{V}$

ΛΥΣΗ



ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Σχέση ελεύθερης ενέργειας Gibbs και πρότυπου δυναμικού

ΑΣΚΗΣΗ

$$E_{\text{cell}}^0 = \frac{0,0592}{n} \log K \quad \longrightarrow \quad \log K = \frac{nE_{\text{cell}}^0}{0,0592} = \frac{2.2,27}{0,0592} = 76,689$$

$$\longrightarrow \quad K = 4,9 \cdot 10^{76}$$

ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Εξίσωση Nerst

Έστω η χημική αντίδραση



Τότε η ελεύθερη ενέργεια Gibbs δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Λαμβάνοντας υπόψη το πηλίκο της αντίδρασης Q και μετατρέποντας το φυσικό λογάριθμο σε δεκαδικό, η παραπάνω σχέση γίνεται:

$$\Delta G = \Delta G^0 + 2,303 RT \log Q \quad (1)$$

ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Εξίσωση Nerst

Επειδή $\Delta G = -nFE_{\text{cell}}$ και $\Delta G^0 = -nFE_{\text{cell}}^0$

Η σχέση (1) μετασχηματίζεται στην

$$-nFE_{\text{cell}} = -nFE_{\text{cell}}^0 + 2,303 \log Q \longrightarrow$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0 - \frac{2,303}{nF} RT \log Q$$

Εξίσωση Nerst

ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

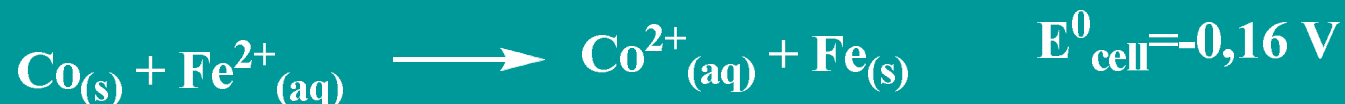
Εξίσωση Nerst

ΑΣΚΗΣΗ

Προβλέψτε αν η αντίδραση $\text{Co}_{(s)} + \text{Fe}^{2+}_{(aq)} \longrightarrow \text{Co}^{2+}_{(aq)} + \text{Fe}_{(s)}$ είναι αυθόρμητη κατά τη φορά που αναγράφεται όταν $[\text{Co}^{2+}] = 0,15 \text{ M}$ και $[\text{Fe}^{2+}] = 0,68 \text{ M}$. Δίνονται τα κανονικά δυναμικά $\text{Co}^{2+}/\text{Co} = -0,28 \text{ V}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44 \text{ V}$, $R = 8,314 \text{ J/k.mol}$, $T = 298 \text{ K}$, $F = 96500 \text{ C}$.

ΛΥΣΗ

Αρχικά βρίσκουμε το E^0_{cell} της αντίδρασης.



ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Εξίσωση Nerst

ΑΣΚΗΣΗ

Με χρήση της εξίσωσης Nerst, αντικαθιστώντας τα δεδομένα υπολογίζουμε την τιμή του E_{cell} :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0 - \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{[\text{Co}_{(\text{aq})}^{2+}]}{[\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}]} \longrightarrow$$

$$E_{\text{cell}} = -0,16 - \frac{2,303 \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298\text{K}}{2 \cdot 96500\text{C}} \log \frac{0,15\text{M}}{0,68\text{M}} = -0,14\text{V}$$

Επειδή $E_{\text{cell}} < 0$ η χημική αντίδραση δεν είναι αυθόρμητη όπως αναγράφεται αλλά κατά την αντίθετη φορά.

ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Ισοσταθμίστε τις παρακάτω χημικές αντιδράσεις. Η πρώτη λαμβάνει χώρα σε όξινο και η δεύτερη σε βασικό περιβάλλον.
 $\text{ClO}_3^- + \text{I}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{I}_2$, $\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO}_3^-$.

2. Εξετάστε αν η χημική αντίδραση που περιγράφεται από το παρακάτω γαλβανικό στοιχείο είναι αυθόρμητη ή όχι.



Δίνονται τα κανονικά δυναμικά οξειδοαναγωγής των: Sn^{2+}/Sn και Pb^{2+}/Pb $-0,136 \text{ V}$ και $-0,126 \text{ V}$ αντίστοιχα. Επίσης η θερμοκρασία είναι $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $R=8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $F=96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3. Το ηλεκτροχημικό στοιχείο που περιγράφεται από τη χημική εξίσωση $\text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)} \longrightarrow \text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)}$, έχει κανονικό δυναμικό $-1,100 \text{ V}$.

Σχεδιάστε το ηλεκτροχημικό στοιχείο ώστε να λειτουργεί αυθόρμητα. Ποια η άνοδος και η κάθοδος; Γράψτε τις σχετικές ημιαντιδράσεις.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Αρχές της Χημείας

P. Atkins - L. Jones – L. Laverman

(Μεταφρασμένο)

Εκδόσεις «Υτορία», Αθήνα 2018

ΚΕΦ. 6ΙΑ-6ΙΔ

2. Βασική Ανόργανη Χημεία

N. Δ. Κλούρας

Εκδόσεις «Π.Τραυλός», Αθήνα 2002

ΚΕΦ. 17.1-17.5