

ELEKTROKÉMIA

Az elektrokémiai cellában spontán lejátszó reakcióhoz tartozó cellapotenciál értéke pozitív, amely az

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

alakú Nernst-egyenlet értelmében függ a koncentrációtól, ahol Q a reakcióhányados, E_{cell}^0 a standard cellapotenciál. A cellában térben elkülönítve játszódik le az oxidációs és redukciós lépés. A cellapotenciál kifejezhető a két elektród potenciáljának a különbségével, mivel a bruttó reakció is tekinthető két redukciós lépés különbségének. Az elektródpotenciál koncentráció függését szintén a Nernst-egyenlet írja le:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

ahol Q a redukció irányába felírt elektródreakció reakcióhányadosa. Az egyenletben szereplő E^0 a standard elektród potenciál, amely egyezményesen az önként kiválasztott standard hidrogénelektrodhoz viszonyított értékkel jelenik az elektrokémiai táblázatokban.

Mérési szempontból a terhelésmentes ($I = 0$ A) állapotban mért potenciálkülönbség, amelyet elektromotoros erőnek is nevezünk, a cellapotenciálon kívül az oldatok érintkezésénél fellépő diffúzióspotenciált is tartalmazza. Ez utóbbi az ionok koncentrációjának változásából és a köztük lévő mobilitáskülönbségből ered. Értékét csökkenthetjük és állandóvá tehetjük, ha a két elektrolit közé egy új oldatfázist iktatunk be, amely nagy koncentrációban tartalmaz inert vezetőst.

ELEKTROKÉMIAI ALAPON ÉRTELMEZETT REAKCIÓK (8A)

Bevezetés

Elektrokémiai cellában önként lejátszódó reakcióhoz pozitív cellapotenciál tartozik. A cellapotenciál definíciójából ($E_{\text{cell}} = E_{\text{katód}} - E_{\text{anód}}$) következik, hogy ilyen esetben annak az elektródnak lesz pozitívabb az elektródpotenciálja, ahol a redukció történik.

Az elektrokémiai cellában önként végbemenő reakció akkor is önként játszódik le, ha a redukció és az oxidáció nem különül el térben, azaz nem elektrokémiai cellát állítunk össze, hanem „hagyományos” körülmények között játszadjuk le a reakciót. Ekkor is igaz, hogy a redukálódó félreakcióhoz tartozó redoxipotenciál a pozitívabb. Redoxireakciókban tehát általánosságban is megadható a spontán folyamatok iránya a félreakciókhoz tartozó redoxipotenciálok viszonya alapján: a pozitívabb potenciálú alrendszer fogja spontán oxidálni a negatívabb potenciálú alrendszert.

Szükséges eszközök

kémcső (4 db)

kémcsőfogó

csipesz

spriccflaska

kémcsőállvány

Bunsen-égő

papírvatta

A gyakorlat kivitelezése

Fémek oldódása sósavban

Egy-egy kémcsőbe külön-külön réz, vas, cink és magnézium darabkákat teszünk, majd néhány cm^3 térfogatú 5–10 tömegszázalékos sósavoldatot adunk hozzájuk. Amelyik kémcsőben nem észlelünk szobahőmérsékleten reakciót, azt enyhén megmelegítjük.

A tapasztalatokat az eredménylapra feljegyezzük. Ahol reakció játszódik le, a reakcióegyenletet is meg kell adnunk. Végezetül az eredményeket megmagyarázzuk az elektródpotenciálok figyelembevételével.

Halogének egymással történő reakciója

Egy kémcsőbe 2–3 cm³ térfogatú 50 g/dm³ tömegkoncentrációjú kálium-bromid-oldatot, további két kémcsőbe 2–3 cm³ térfogatú 50 g/dm³ tömegkoncentrációjú kálium-jodid-oldatot öntünk. Majd mindhárom kémcsőhöz 1–1 cm³ térfogatú szén-tetrakloridot vagy kloroformot adunk. Rázogatás közben cseppenként adagolunk az első két kémcsőhöz klóros vizet, az utolsóhoz pedig brómos vizet, és feljegyezzük a színváltozást mindkét fázisban.

A szén-tetraklorid és a kloroform jobban oldja az elemi halogéneket, mint a víz, ezért azok a vízből extrahálhatók. A klór színtelenül, a bróm barna, a jód pedig lila színnel oldódik a szerves fázisban.

A tapasztalatokat az eredménylapra feljegyezzük. Ahol reakció játszódik le, a reakcióegyenletet is meg kell adnunk. Végezetül az eredményeket megmagyarázzuk a redoxipotenciálok figyelembevételével.

DANIELL-ELEM ÖSSZEÁLLÍTÁSA (8B)

Bevezetés

A Daniell-elem elektromotoros erejének koncentrációfüggése az

$$E_{ME} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^0} \right) - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c^0} \right)$$

egyenlettel adható meg, amennyiben az oldatok érintkezésénél fellépő diffúziós potenciáltól eltekintünk. Ha az egyik elektrolit koncentrációját változtatjuk, a másikat pedig állandó értéken tartjuk, az elektromotoros erő lineárisan változik az elektrolitkoncentráció logaritmusával. Az $E_{ME} - \ln(c)$ egyenes meredeksége az egyenletnek megfelelően tehát $RT/(2F)$, ha a rézion koncentrációját változtatjuk, illetve $-RT/(2F)$, ha a cinkionét. Az illesztett egyenesnek a függőleges tengellyel való metszete (tengelymetszet) pedig megadja a standard cellapotenciált, ha a másik elektrolit koncentrációja 1 mol/dm³.

Szükséges eszközök

főzőpohár (5 db)

10 cm³-es pipetta (2 db)

voltmérő

sóhíd

spricflaska

csiszolóvászor

A gyakorlat kivitelezése

A Daniell-elem összeállításához – amennyiben nem áll rendelkezésre – készítünk 1 mol/dm³ koncentrációjú réz-szulfát- és cink-szulfát-oldatot. Egy főzőpohárba cink-szulfát-oldatot öntünk és belemerítünk egy megtisztított cinklemez. Egy másik főzőpohárba réz-szulfát-oldatot öntünk és abba megtisztított rézlemez rakunk. A két elektródot összekötjük kálium-kloridos agar-agar kocsonyát tartalmazó U-csővel (sóhíddal). Az összeállított galvánelem fémlapjai között megmérjük az elektromotoros erőt nagy belső ellenállású voltmérővel.

A következő mérésekhez a gyakorlatvezető által kiválasztott oldatot hígítjuk fel kétszeresére az egyes mérések között. A hígítandó oldatból pipettával kimérünk 5 cm³ folyadékot, majd 5 cm³ desztillált vizet mérünk hozzá és összekeverjük. Kicseréljük az eredeti oldattal, és ismét megmérjük a cella elektromotoros erejét. A hígítást és a mérést még háromszor megismételjük.

Az eredménylapon foglaljuk táblázatba a mért adatokat. A mért elektromotoros erőt az elektrolitkoncentráció logaritmusának függvényében ábrázoljuk és kiszámoljuk a mért pontokra illesztett egyenes meredekségét. A kapott meredekség értékét összehasonlítjuk a számolt elméleti értékkel. Az egyenes tengelymetszetét is meghatározzuk az egyenes egyenlete alapján és a kapott értéket összevetjük a standard elektródpotenciálokból számolttal.