

Redoxi rendszer vizsgálata a Nernst-egyenlet alapján

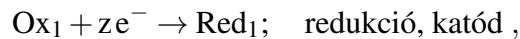
Elméleti alap: Novák Mihály, Szűcs Árpád, *Elektrokémia*, 9–10. fejezetek.

Gyakorlat típusa: Egyéni

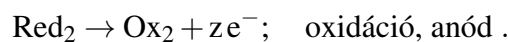
Gyakorlat célja: Az egyensúlyi elektrokémia alapegyenletének, a Nernst-egyenletnek a kísérleti tanulmányozása egyszerű redoxi rendszeren.

1. Bevezetés

Egy elektrokémiai cella legalább két elektronvezető – ionvezető fázishatárt, ún. félcellát (tágabb értelemben elektródot) tartalmaz. Az egyikben alkalmas körülmények között redukció történhet:



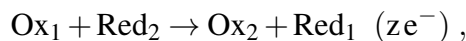
ahol e^- az elektron jele, z a töltésszám változás. A másik félcellában alkalmas körülmények között oxidáció történhet:



A Red_1 , Red_2 , Ox_1 és Ox_2 egyaránt lehetnek szilárd, folyadék és gáz fázisban, vagy elektrolit oldat formában.

Ha Red egy fém és Ox ennek a fémnek az ionja egy oldatfázisban, akkor elsőfajú elektródról beszélünk (pl. a $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ rendszer). Ha Ox vagy Red valamelyike gázfázisban van, akkor gázelektrodról beszélünk (pl. a $\text{H}_2|\text{H}^+(\text{aq})$ rendszer). Ekkor az elektronvezető fázis egy ún. inert, indifferens vezető. Inert, mert kémiaiilag ellenálló az adott közegben, indifferens, mert kémiaiilag nem vesz részt a folyamatban, *csak* elektron forrásként, vagy elektron nyelőként van szerepe. Ha Ox és Red ugyanabban a fázisban van, akkor redoxi elektródról beszélünk (pl. a $\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ rendszer). Ekkor az elektronvezető fázis szintén egy inert, indifferens vezető. A gyakorlat során ilyen rendszert fognak tanulmányozni.

A cellareakció a két ún. félcella reakció (elektródreakció) összege:



ahol $(z e^-)$ jelzi, hogy a folyamat z mol elektron átvitelét (így $-z \cdot F$ töltés átvitelét) jelentené az anódból a katódba. $F = e \cdot N_A$ a Faraday-állandó (a moláris elemi töltés), ahol e az elemi töltés és N_A az Avogadro-állandó.

A reakció során történő szabadentalpia (Gibbs energia) változás ($\Delta_r G$), röviden reakció szabadentalpia (azaz izoterm, izobár, reverzibilis esetben az összetétel megváltozása nélkül, ha a sztöchiometria egyenletnek megfelelő mennyiségű anyagok reagálnak), vagyis a maximális hasznos (nem térfogati) munka (w_{\max}) megadható, mint a szabadentalpia reakciókoordináta (ξ) szerinti változása.

A reakciókoordináta definíció szerint:

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i},$$

ahol dn_i az i -edik komponens anyagmennyiség változása és ν_i ezen komponens sztöchiometriai együtthatója a reakcióegyenletben. Ezek alapján

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_{i=1}^n \nu_i \cdot \mu_i,$$

ahol μ_i az egyes komponensek kémiai potenciálja, azaz parciális, moláris szabadentalpiája:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}}$$

A kémiai potenciál összetétel-függő:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i,$$

ahol μ_i^0 a i -edik komponens standard kémiai potenciálja és a_i az aktivitása. Az előbbieket összegezve

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_{i=1}^n \nu_i \cdot \mu_i = \sum_{i=1}^n \nu_i \cdot \mu_i^0 + RT \ln \prod_{i=1}^n a_i^{\nu_i}.$$

A reakció szabadentalpia, vagyis izoterm, izobár, reverzibilis esetben a maximális hasznos (nem térfogati) munka (w_{\max}), lehet elektromos munka is. Azaz az anódtérből a katódtérbe z mól elektron ($-z \cdot F$ töltés) átviteléhez rendelkezünk egy olyan potenciálkülönbséget (cellafeszültséget) amely esetén ugyanazt a munkát végezzük. Az elektromos munka megadható, mint a feszültség (U) és az áthaladt töltés (q) szorzata:

$$w = U \cdot q, \quad \text{így}$$

$$\Delta_r G = w_{\max} = -z \cdot F \cdot E_{\text{cell}},$$

ahol E_{cell} az a maximális potenciálkülönbség, amely kialakulhat a cellában. Ez a cellareakció potenciálja. *Ahogy a reakció szabadentalpia egy rövidítése a szabadentalpia változásnak, a cellareakció potenciálja egy rövidítése a maximális potenciál különbségnek, feszültségnek.* Az előbbieket alapján tehát

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^n \nu_i \cdot \mu_i^0 + RT \ln \prod_{i=1}^n a_i^{\nu_i} = -z \cdot F \cdot E_{\text{cell}}, \quad \text{azaz}$$

$$E_{\text{cell}} = \frac{\Delta_r G}{-zF} = \frac{\sum_{i=1}^n \nu_i \cdot \mu_i^0}{-zF} + \frac{RT}{-zF} \ln \prod_{i=1}^n a_i^{\nu_i}, \quad \text{amit átalakítva}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \prod_{i=1}^n a_i^{\nu_i} = E_{\text{cell}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q,$$

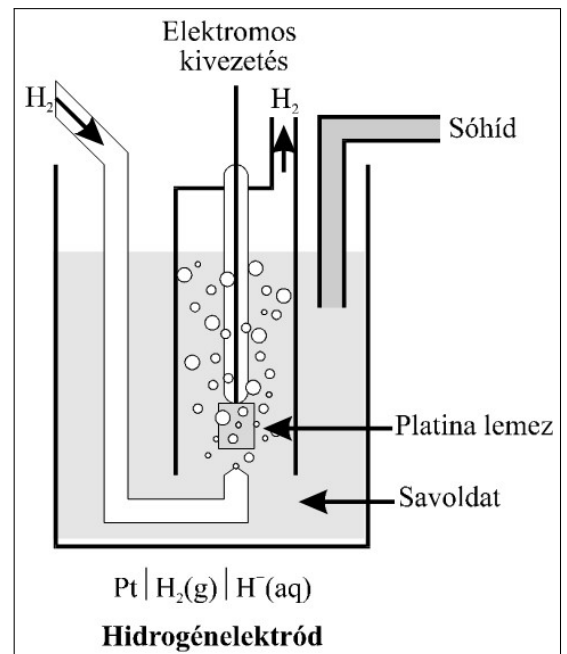
ahol E_{cell}^0 a standard cellareakció potenciál és Q a reakcióhányados. *Ez az ún. Nernst-egyenlet.* Belátható, hogy

$$E_{\text{cell}}^0 = \frac{\sum_{i=1}^n \nu_i \cdot \mu_i^0}{-zF} = \frac{RT}{zF} \ln K,$$

ahol K a cellareakció egyensúlyi állandója, azaz az egyensúlyra vonatkozó információt tartalmazza.

Ha az elektrokémiai cellában az egyik félcella (tágabb értelemben elektród) egyensúlyban van, akkor vonatkoztatási (referencia) célra használható. Ekkor a másik félcella potenciálját erre a referencia elektródra vonatkoztatott elektródpotenciálnak nevezzük. *Az elektródpotenciál egy referencia elektródhoz viszonyított potenciálkülönbség, azaz feszültség.*

Általános vonatkoztatási elektródnak (referencia elektródnak) a standard hidrogénelektrodot (SHE) választották, amelyben a molekuláris hidrogén szolvatált protonná történő oxidációja történik, s minden komponens standard állapotban van adott hőmérsékleten. Egy ilyen hidrogénelektrod vázlatát látható az 1. ábrán. Ha a hidrogénion aktivitása egységnyi, és a hidrogéngáz nyomása a standard nyomás ($p^0 = 1$ bar), akkor bármely hőmérsékleten (definíció szerint) a SHE potenciálja nulla. Ennek megfelelően az elektródpotenciálra vonatkozó Nernst-egyenletben a referencia elektródra vonatkozó minden tag kiesik, és így az



1. ábra. A hidrogénelektrod vázlatát.

reakcióra definiálható cellareakció potenciál csak a vizsgált félcella paramétereitől függ:

$$E_{\text{cell}} = -\frac{\mu_{\text{red}}^0 - \mu_{\text{ox}}^0}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}}.$$

Másképpen az SHE-hez viszonyított elektródpotenciál

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}},$$

ahol E^0 az standard elektródpotenciál. Ez a Nernst-egyenlet az (egyensúlyi) elektródpotenciálra, ha a referencia elektród a standard hidrogénelektrod.

Nagyon sokszor a hidrogénelektrod használata nehézkes, (ne felejtsek az 1. ábra vázolata mellé elképzelni a hidrogén palackot és egy elszívó fülkét a hidrogén gáz be- és kivezetéséhez!) ezért egyszerűbben kezelhető referencia elektródokat alkalmazunk. Ezek legtöbbször ún. másodfajú elektródok, azaz egy fém és a fém rosszul oldódó sójának oldata, és egy olyan elektrolit, amelynek anionja megegyezik a rosszul oldódó só anionjával. Ilyen pl. az ezüst – ezüst-klorid elektród, amelynek félcelladiagramja: $\text{Ag}(s) | \text{AgCl}(s) | \text{AgCl}(\text{cc. aq}) + \text{KCl}$, vagy a kalomel elektród: $\text{Hg}(l) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{cc. aq}) + \text{KCl}$ (2. ábra). Az ilyen rendszerekben két (gyorsan egyensúlyra vezető) folyamat biztosítja a stabil elektródpotenciált:

– töltésátviteli egyensúly: $\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(l)$

– oldhatósági egyensúly: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$

Ezek eredményeként még ha (kis) áram folyik is át a cellán, a referencia elektród potenciálja állandó marad.

Az elméletileg definiált cellareakció potenciálja, ill. az elektródpotenciál és a gyakorlatilag mérhető cellafeszültség (a katód és az anód (referencia elektród) közötti potenciálkülönbség) eltérhet egymástól több okból is. Ha biztosítjuk, hogy a méréskor a cellán ne folyjon át áram, és a két félcella külön-külön egyensúlyban van a töltésátviteli és minden egyéb kémiai folyamatra nézve, valamint a félcellák között nem alakul ki más potenciálkülönbség, akkor a mérhető maximális cellafeszültség (elektromotoros erő, E_{MF}) megegyezik a cellareakció potenciáljával, ill. adott referencia elektródnál az elektródpotenciállal.

Ha a referencia elektród nem a SHE, akkor a mért elektródpotenciál ($E_{\text{mért}}$) átszámolható a SHE-hoz képest (E (vs SHE)), hiszen

$$E_{\text{mért}}(\text{vs Ref}) = E(\text{vs SHE}) - E_{\text{Ref}}(\text{vs SHE}).$$

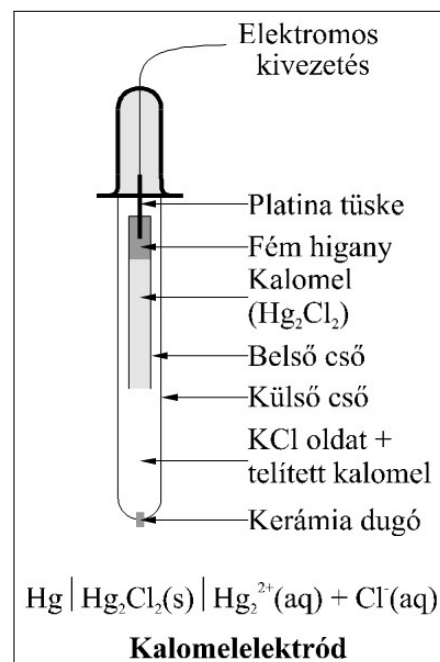
A referencia elektródok SHE-vel szembeni elektródpotenciáljai a hőmérséklet és az összetétel függvényében megtalálhatók különböző táblázatokban (pl. kalomel elektródra ld. Függelék).

Az elektródpotenciálra vonatkozó Nernst-egyenletben a komponensek aktivitásai szerepelnek:

$$a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^\ominus},$$

ahol γ_i az aktivitási együttható, c_i a komponens koncentrációja és c^\ominus a standard koncentráció (1 mol/dm^3). Az aktivitás meghatározása nem mindig lehetséges, mert sokszor a koncentrációk határozhatók csak meg analitikai módszerekkel, az individuális aktivitási együtthatók nem. Így a gyakorlatban a Nernst-egyenletnek az

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\gamma_{\text{ox}} \cdot c_{\text{ox}}}{\gamma_{\text{red}} \cdot c_{\text{red}}} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\gamma_{\text{ox}}}{\gamma_{\text{red}}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} = E^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \quad (1)$$



2. ábra. A kalomel elektród felépítése.

alakját tudjuk csak használni, ahol E^0 az ún. formál potenciál (formális standard elektródpotenciál). Ez magában foglalja az adott kísérleti feltételek melletti $\gamma_{\text{ox}}/\gamma_{\text{red}}$ arányt is. Az elektrokémiai kinetikában pl. erre a formál potenciálra vonatkoztatják a töltésátviteli folyamat reakciósebességének sebességi együtthatóját. Ha egy adott kísérletsorozatban $\gamma_{\text{ox}}/\gamma_{\text{red}}$ arányt állandó értéken tudjuk tartani, akkor a formál potenciál ugyanolyan termodinamikai paraméter, mint a standard elektródpotenciál. Belátható, hogy

$$\lim_{c \rightarrow 0} E^0 = E^0, \quad \text{mert}$$

$$\lim_{c \rightarrow 0} \gamma_{\text{ox}} = \lim_{c \rightarrow 0} \gamma_{\text{red}} = 1.$$

A gyakorlatban tehát a formál potenciál nulla koncentrációra való extrapolálásával lehet meghatározni a standard elektródpotenciált.

Az aktivitási együtthatók állandó értéken tartása legvalószínűbb, ha az oldat ionerősségét (I) tartjuk állandó értéken. Az ionerősség a rendszerben levő ionok kumulatív hatását fejezi ki és az

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2$$

képlettel számolható, ahol c_i az i -edik ion koncentrációja, z_i az i -edik ion töltésszáma és n az ionok fajtájának száma.

2. A gyakorlat kivitelezése

A mérésekhez állítsák össze a 3. ábrán vázolt elektrokémiai cellát. Referencia elektródként 1 M KCl-ot tartalmazó kalomel elektródot (ún. normál kalomel elektród, NKE) használjanak. A két félcellát KCl-os sóhíddal kössék össze, amely egyrészt megakadályozza az elektrolit oldatok keveredését, másrészt biztosítja, hogy ne alakuljon ki az eltérő koncentrációjú térfelek között diffúziós potenciál, azaz a mért E_{MF} tényleg az elektródpotenciálok különbsége legyen.

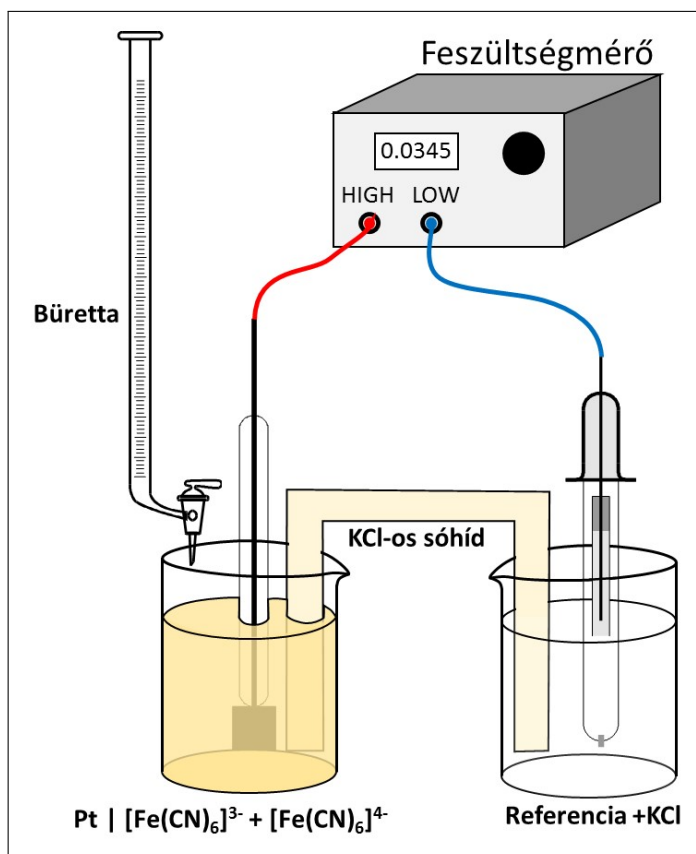
A vizsgált redoxi elektródnál olyan állandó ionerősségű oldatokat használjanak, amelyekben a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ és a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ koncentráció aránya különbözik, és ezeknél az arányoknál mérjék a cellapotenciált (elektromotoros erőt).

A törzsoldatok készítéséhez a gyakorlatvezető megmondja, hogy mekkora legyen az ionerősség a mérés során (0,05 – 0,1 M között). *Ha a gyakorlatvezető mást nem mond*, akkor $I = 0,075$ M. Ezután két törzsoldatot kell a kiadott szilárd anyagokból beméréssel készíteni (relatív atomtömegek a Függelékben is megtalálhatók):

A: 100 cm^3 $c_{\text{ox},0}$ koncentrációjú $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -oldatot és

B: 100 cm^3 $c_{\text{red},0}$ koncentrációjú $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -oldatot.

Mivel a két törzsoldat ionerőssége azonos, így azokat bármilyen arányban összekeverve állandó ionerősség mellett változtatható az oxidált és a redukált forma koncentrációjának aránya. A két törzsoldat segítségével az oxidált és a redukált forma különböző arányait (titráláshoz hasonló módszerrel) a következő módon állítsák elő:



3. ábra. A mérőcella felépítése.

- Először töltsék fel az egyik bürettát az A-oldattal, a másikat a B-oldattal.
- 25,00 cm³ B-oldatot mérjenek be a bürettával a mérőcella munkaelektrodjához tartozó főzőpohárba. Ezután az A-oldatot adagolják a B-oldathoz és mérjék a két elektród közötti E_{MF}-et. Az A-oldat bemérendő térfogatait a következő megfontolás alapján számítsák ki:
 1. Az értékelés során készítendő ábrán a koncentrációarányok természetes alapú logaritmusai szerepelni, ezért a térfogatok természetes alapú logaritmusainak kell egyenletesnek lennie, vagyis ezek különbsége legyen állandó érték.
 2. A titráló oldat minimális és maximális térfogata legyen 1 – 24 cm³. Ezek között kell megválasztani 9 további titrálási pontot úgy, hogy azok logaritmusai legyenek egyenletesen változók.
 3. A térfogatok kiszámolását még a mérések előtt meg kell tenni, és azt ellenőriztetni kell a gyakorlatvezetővel.
- Az A-törzsoldat térfogatait, valamint a mért E_{MF}-eket írják be a jegyzőkönyvükbe.

A mérés alatt ügyeljenek arra, hogy a munkaelektrod platina részének teljes felülete az oldatban legyen. Amennyiben a sóhíd egyik vége el van sárgulva, akkor ez a vége legyen a redoxi rendszer oldatában és a szintelen végét helyezték a kalomel elektród KCl-oldatába. Minden mérési pontban ügyeljenek arra is, hogy a munkaelektrod oldata homogén legyen. Vagy üvegbottal kevergessék az oldatot, vagy addig mozgassák körkörösén a főzőpoharat az asztal felületén tartva, amíg a potenciál értéke állandó nem lesz. A mérések során nem okoz gondot, ha a táblázatban adott (korábban kiszámolt) térfogatoktól kismértékben eltérnek, de a jegyzőkönyvbe a hozzáadott térfogatok lehető legpontosabban leolvasott értékét írják be és a továbbiakban ezekkel számoljanak. A bürettában lévő oldatot próbálják meg úgy adagolni, hogy a csap nyílásán ne maradjon tört csepp, így is csökkenthető a kísérleti hiba. Minden mérésnél várják meg, amíg a feszültség állandó lesz, csak ezután olvassák le.
- Az első méréssorozat után cseréljék a munkaelektrod főzőpoharát, az új pohárba mérjenek 25,00 cm³ A-oldatot az első bürettából, majd a második bürettából adagolják a B-oldatot az előző titráláshoz kiszámolt térfogatoknak megfelelően.
- Ismételjék meg a kísérleteket úgy, hogy a kiindulási oldatok ionerőssége 0,2 – 0,3 M között legyen. *Ha a gyakorlatvezető mást nem mond, I = 0,30 M.*
- A mérések végén le kell olvasni a laboratórium hőmérsékletét.

3. A mérési adatok értékelése

- A moláris tömegeket, a mért adatokat, valamint az (1) egyenlet alkalmazásához szükséges számolókat az 1. táblázatnak megfelelően foglalják össze.

1. táblázat. A mérési eredmények összefoglalása

$$M_r(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = \dots, \quad M_r(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = \dots, \quad [\text{KCl}]_{\text{kalomel}} = \dots \text{ M},$$

$$c_{\text{ox},0} = \dots \text{ M}, \quad c_{\text{red},0} = \dots \text{ M}, \quad T_{\text{labor}} = \dots \text{ }^\circ\text{C} = \dots \text{ K}$$

V _{A-oldat} (cm ³)	V _{B-oldat} (cm ³)	E _{MF} (V)	c _{ox} (M)	c _{red} (M)	$\frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$	$\ln\left(\frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}\right)$

- A táblázat adatai alapján készítsék el az $E_{MF} - \ln(c_{ox}/c_{red})$ grafikonokat a különböző ionerősségek esetén, majd egyenes illesztésével határozzák meg a tengelymetszeteket és a meredekségeket azok szórásaival együtt (lásd Függelék; EXCEL LIN.ILL függvény, Origin, QtiPlot, stb.). Egy mérési sorozaton belül a két titrálás adatait egy grafikonon, együtt ábrázolják, mert azok ugyanahhoz a görbéhez tartoznak. A két titrálásra csak a szélesebb koncentrációtartomány mérhetősége miatt van szükség.
- Számítsák ki a referencia elektród potenciálját E_{Ref} (vs SHE) az alkalmazott KCl-oldat koncentrációja, valamint a hőmérséklet ismeretében a Függelékben található adatok segítségével. *Figyelem, a számolt adatnak lesz szórása!*
- Az illesztett egyenesek meredekségeiből határozzák meg a Nernst-egyenlet meredekségét, valamint annak szórását (lásd Függelék: szórásterjedés). A kísérleti adataikból számolt értéket hasonlítsák össze az elméleti értékkel!
- A tengelymetszetből, valamint E_{ref} (vs SHE) értékéből számítsák ki a vizsgált redoxi rendszer formál potenciálját a SHE-dal szemben minden ionerősség esetén. Adják meg ezen potenciálértékek szórását is (lásd Függelék: szórásterjedés). Jelen kémiai rendszerben hogyan változik a formál potenciál az ionerősség csökkenésével? A méréseikből kapott értékeket hasonlítsák össze egy irodalomban megadott standard potenciál értékkel és értelmezzék a különbségeket. Meg kell adni az irodalmi adat forrását is.

Ellenőrző kérdések

1. Mit nevezünk redoxi elektródnak?
2. Mi a cellareakció potenciál és mi az elektródpotenciál?
3. Adja meg a Nernst-egyenletet egy redoxi elektród elektródpotenciáljára.
4. Mi a standard elektródpotenciál és a formál potenciál?
5. Adja meg a kalomel elektród félcelladiagramját! Milyen egyensúlyok szabályozzák a kalomel elektród elektródpotenciálját?
6. Mit nevezünk elektromotoros erőnek?
7. Miért alkalmazunk a mérések során sóhidat?
8. Melyik redoxi rendszert vizsgálja a gyakorlat során, és milyen adatokat határoz meg a méréseiből?
9. Négy titrálási pontban kell megmérni egy oldat potenciálját. A minimális fogyás $0,80 \text{ cm}^3$, a maximális pedig $12,00 \text{ cm}^3$. Mekkora térfogat tartozik a maradék két fogyáshoz, ha a térfogatok logaritmusai egyenletesen változnak?
10. Egy $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -oldat koncentrációja $0,15 \text{ M}$. Számítsa ki egy azonos ionerősségű $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -oldat koncentrációját!
11. Hogyan készít 250 cm^3 térfogatú $0,1 \text{ M}$ koncentrációjú $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -oldatot a rendelkezésre álló $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sóból? $M_r, \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] = 368,35$, $M_r, \text{H}_2\text{O} = 18,02$
12. $25,0 \text{ cm}^3$ $0,012 \text{ M}$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -oldatot titrálunk $0,020 \text{ M}$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -oldattal. Mennyi lesz az oldatban az oxidált és a redukált forma koncentrációja $16,2 \text{ cm}^3$ hozzáadása után?
13. Mekkora az elméleti meredeksége 25°C -on az $E_{\text{MF}} - \ln(c_{\text{Ox}}/c_{\text{Red}})$ egyenesnek a gyakorlaton vizsgált redoxi rendszerben? $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$.