

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : ΗΜΙΣΤΟΙΧΕΙΑ , ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ, ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΗΜΙΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Διδακτικοί στόχοι:

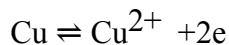
Μετά την ολοκλήρωση του 2ου κεφαλαίου οι φοιτητές θα πρέπει να είναι ικανοί να γνωρίζουν:

1. Τί είναι το ημιστοιχείο, ποιά η δομή και ο συμβολισμός του;
2. Ποιός είναι ο ρόλος του ηλεκτροδίου στο ημιστοιχείο;
3. Ποιές κατηγορίες ημιστοιχείων υπάρχουν;
4. Πώς γίνεται η σύγκριση των δυναμικών των ημιστοιχείων Cu – Zn;
5. Πώς συνδέεται η διαφορά δυναμικού με την συγκέντρωση του κατιόντος;
6. Πώς μπορεί να μετρηθεί το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου;
7. Ποιός είναι ο τρόπος γραφής της οξειδοαναγωγικής ημιαντίδρασης στο ημιστοιχείο;

ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΗ ΔΙΔΑΚΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ - ΦΑΣΕΙΣ

1. Τι είναι ημιστοιχείο.

Βυθίζουμε μια ράβδο ενός μετάλλου (π.χ. Cu) σε καθαρό νερό ή σε διάλυμα αλατός του, τότε μετά από κάποιο χρονικό διάστημα θα αποκατασταθεί η παρακάτω ισορροπία που αντιστοιχεί στην ηλεκτροδιαλυτική τάση:



Το παραπάνω σύστημα μεταλλικού ελάσματος Cu | διαλύματος ιόντων του, ονομάζεται ηλεκτρόδιο ή ημιστοιχείο χαλκού και συμβολίζεται : Cu (s)|Cu²⁺(aq).

Η κάθετη γραμμή (|) συμβολίζει τα όρια των δύο φάσεων, δηλαδή τη στερεή φάση που είναι το μέταλλο και την υγρή φάση που αποτελεί το νερό ή το διάλυμα μέσα στο οποίο ελευθερώνονται τα κατιόντα (Cu²⁺) του μετάλλου. Σε κάθε ημιστοιχείο υπάρχει πάντα ένα οξειδοαναγωγικό ζεύγος.

2. Ο ρόλος του ηλεκτροδίου στο ημιστοιχείο

Σε κάθε οξειδοαναγωγική ημιαντίδραση, (αναγωγή, οξείδωση) έχουμε συμμετοχή ηλεκτρονίων.

Επειδή ελεύθερα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να υπάρξουν μέσα σε ένα διάλυμα, για την κατασκευή του ημιστοιχείου απαιτείται η ύπαρξη μιας «δεξαμενής ηλεκτρονίων».

Το ρόλο της δεξαμενής αυτής παίζει το μεταλλικό έλασμα (ή γενικότερα ένα αδρανές αγωγίμο ηλεκτρόδιο) λόγω της ιδιαίτερης φύσης του μεταλλικού δεσμού και της ύπαρξης της «θάλασσας

ηλεκτρονίων» που του επιτρέπει να δίνει ή να δέχεται ηλεκτρόνια.

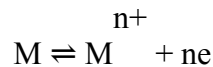
3. Κατηγορίες ημιστοιχείων.

3.1. Μεταλλοκατιονικό ηλεκτρόδιο ή απλά κατιονικό ηλεκτρόδιο.

Προκύπτει αν βυθίσουμε τη ράβδο ενός μετάλλου M (που δεν αντιδρά με το νερό) μέσα σε νερό ή σε

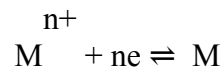
διάλυμα που περιέχει ιόντα του (M^{n+}). Η αναγμένη μορφή (Red) είναι το ίδιο το μεταλλικό ηλεκτρόδιο, το οποίο στην πραγματικότητα εκτελεί ταυτόχρονα δύο λειτουργίες:

1η) Οξειδώνεται και αποβάλλονται ηλεκτρόνια. σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



2η) Χρησιμεύει σαν αγωγός-φορέας των ηλεκτρονίων που προέκυψαν από την οξείδωση.

Την οξειδωμένη μορφή (Ox) αποτελούν τα κατιόντα του μετάλλου (M^{n+}), τα οποία ανάγονται σύμφωνα με την αντίδραση:



Γενικά μπορούμε να πούμε ότι: ο συνδυασμός ενός μετάλλου M και του ηλεκτρολυτικού διαλύματός του, που περιέχει τα κατιόντα του μετάλλου, ονομάζεται μεταλλοκατιονικό ηλεκτρόδιο ή κατιονικό

ηλεκτρόδιο και συμβολίζεται: $M(s) | M^{n+} (aq, C)$

όπου C η συγκέντρωση των κατιόντων.

3.2. Ηλεκτρόδια ή ημιστοιχεία οξειδοαναγωγής.

Βυθίζουμε ένα αδρανές ηλεκτρόδιο μέσα σε διάλυμα $FeCl_3$. Μέσα στο διάλυμα υπάρχουν κατιόντα

Fe^{3+} . Γνωρίζουμε ότι ο σίδηρος μπορεί να υπάρχει σε ένα διάλυμα με τη μορφή Fe^{2+} . Ο Fe^{3+} μπορεί να μετατραπεί σε Fe^{2+} προσλαμβάνοντας ένα ηλεκτρόνιο.

Στην αρχή μέσα στο διάλυμα, υπήρχε ηλεκτροουδετερότητα (τα θετικά φορτία από τα ιόντα Fe^{3+} ήταν

ίσα με τα αρνητικά ιόντα Cl⁻). Τώρα με την μετατροπή των κατιόντων Fe³⁺ σε Fe²⁺ πλεονάζουν τα αρνητικά φορτία. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το διάλυμα να αποκτά αρνητικό δυναμικό.

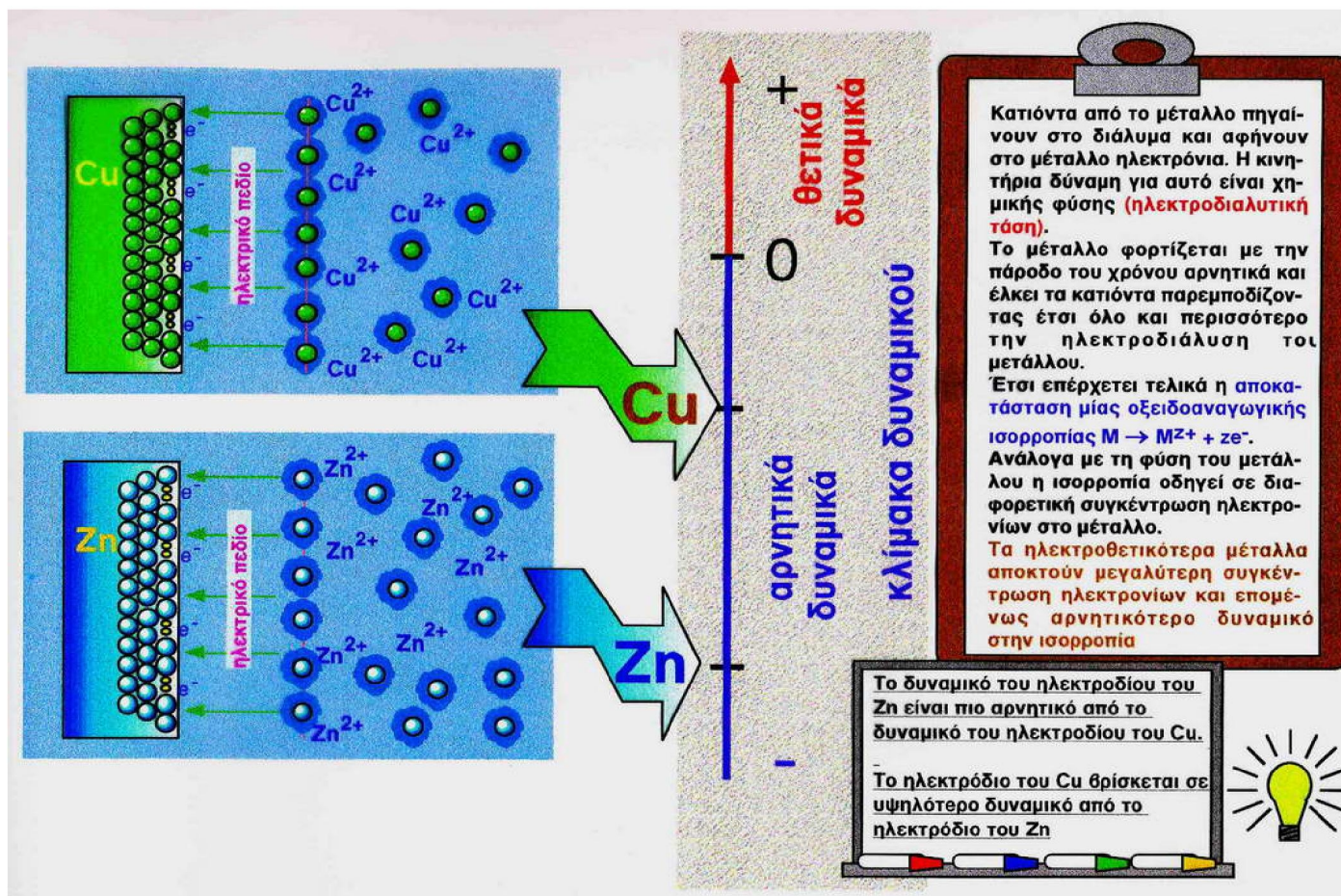
Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα εξαιτίας των ηλεκτροστατικών δυνάμεων σταματά η παραπέρα πρόσληψη ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο (το αδρανές ηλεκτρόδιο χρησιμεύει σαν αγωγός-δεξαμενή των ηλεκτρονίων) και δημιουργείται μία διαφορά δυναμικού μεταξύ του διαλύματος και του ηλεκτροδίου.

Το παραπάνω σύστημα ονομάζεται ηλεκτρόδιο ή ημιστοιχείο οξειδοαναγωγής.

Για να συμβολίσουμε το ηλεκτρόδιο οξειδοαναγωγής συνήθως πρώτα γράφουμε την αναγμένη μορφή και μετά την οξειδωμένη, χωρίζοντας τις με ένα κόμμα, επειδή βρίσκονται και οι δύο μορφές μέσα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα.

Έτσι για το παραπάνω ημιστοιχείο χρησιμοποιούμε το συμβολισμό: Pt|Fe²⁺ (aq,C1), Fe³⁺(aq, C2).

4. Σύγκριση δυναμικών ημιστοιχείων Cu - Zn



Σύγκριση των δυναμικών των ημιστοιχείων Zn και Cu

5. Εξάρτηση της διαφοράς δυναμικού από τη συγκέντρωση του κατιόντος

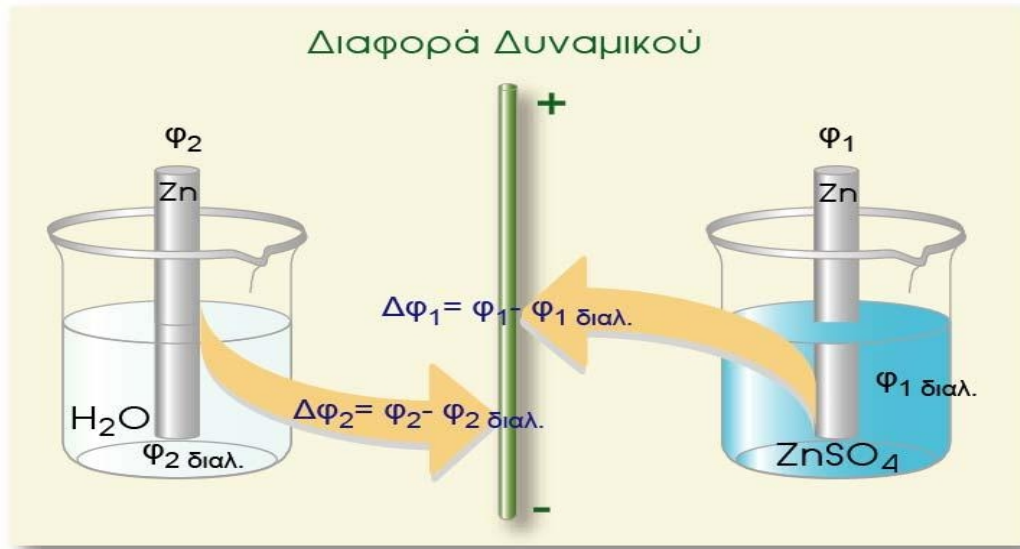
Βυθίζουμε μια ράβδο Zn μέσα σε καθαρό νερό, δηλαδή δημιουργούμε το ηλεκτρόδιο $Zn(s)|Zn^{2+}(aq)$. Όπως γνωρίζουμε στο ηλεκτρόδιο αποκαθίσταται τελικά η ισορροπία, η οποία απεικονίζεται με την παρακάτω αμφίδρομη αντίδραση, με αποτέλεσμα η ράβδος να αποκτά κάποιο αρνητικό δυναμικό.



Τι θα συμβεί όμως αν μέσα στο νερό (όπου εμβαπτίσαμε το ηλεκτρόδιο του Zn) προσθέσουμε ένα ευδιάλυτο άλας του ψευδαργύρου (II), όπως το $ZnSO_4$.

Η αύξηση των κατιόντων προκαλεί μετατόπιση της ισορροπίας προς τα αριστερά (σε σχέση με ένα διάλυμα που αρχικά δεν περιείχε κατιόντα ψευδαργύρου). Επειδή η ράβδος συνεχίζει να έχει

περίσσεια ηλεκτρονίων, η διαφορά δυναμικού μεταξύ του μετάλλου και του διαλύματος θα είναι και πάλι αρνητική, αλλά θα έχει μικρότερη κατά απόλυτη τιμή (ή λιγότερο αρνητική) απ' ότι ήταν προηγουμένως.



6. Πώς μπορεί να μετρηθεί το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου;

Μπορεί να μετρηθεί η διαφορά δυναμικού δύο ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρόδιο που θέλουμε να μετρήσουμε το δυναμικό, συνδυάζεται με ένα άλλο ηλεκτρόδιο διαφορετικού δυναμικού, βυθισμένο στο ίδιο διάλυμα, ή σε δύο διαφορετικά διαλύματα τα οποία βρίσκονται σε ηλεκτρική επαφή.

Μπορούμε με τις προσομοιώσεις να μετρήσουμε τα δυναμικά διαφόρων ηλεκτροδίων.

7. Ποιός είναι ο τρόπος γραφής της οξειδοαναγωγικής ημιαντίδρασης στο ημιστοιχείο;

Ανεξάρτητα από τον τρόπο που θα χρειαστεί να γράψουμε την οξειδοαναγωγική ημιαντίδραση, και στους δύο τρόπους γραφής αντιστοιχεί το ίδιο δυναμικό οξειδοαναγωγής.