

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup> : ΗΜΙΣΤΟΙΧΕΙΑ , ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ, ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΗΜΙΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

### Διδακτικοί στόχοι:

Μετά την ολοκλήρωση του 3ου κεφαλαίου οι φοιτητές θα πρέπει να είναι ικανοί να γνωρίζουν:

1. Την μέτρηση του δυναμικού με την βοήθεια βολτομέτρου.
2. Την μέτρηση του δυναμικού ενός ημιστοιχείου.
3. Το κανονικό ή πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου.
4. Το πρότυπο δυναμικό ενός ημιστοιχείου.
5. Την ερμηνεία του θετικού δυναμικού ενός ημιστοιχείου.
6. Τη χρήση πινάκων κανονικών δυναμικών οξειδοαναγωγής.

### ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΗ ΔΙΔΑΚΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ - ΦΑΣΕΙΣ

#### 1. Μέτρηση δυναμικού με την βοήθεια βολτομέτρου

Για να μετρήσουμε τη διαφορά δυναμικού (τάση) σε δύο σημεία ενός κυκλώματος, πρέπει να συνδέσουμε σ' αυτά τους δύο ακροδέκτες ενός βολτομέτρου. Το βολτόμετρο είναι ένα όργανο που διαθέτει πολύ μεγάλη (σχεδόν άπειρη) και συνδέεται παράλληλα με τα σημεία του κυκλώματος που θέλουμε να μετρήσουμε την τάση.

Αν η ένδειξη του βολτομέτρου είναι θετική,  $V_{\text{βολτ.}} > 0$  σημαίνει ότι το σημείο σύνδεσης του θετικού ακροδέκτη (σημείο Α) θα έχει το υψηλότερο δυναμικό σε σχέση με το άλλο σημείο σύνδεσης. Αν η ένδειξη του βολτομέτρου είναι αρνητική, δηλαδή  $V_{\text{βολτ.}} < 0$  σημαίνει ότι το σημείο σύνδεσης του θετικού ακροδέκτη (σημείο Α) θα έχει χαμηλότερο δυναμικό σε σχέση με το άλλο σημείο σύνδεσης.

#### 2. Μέτρηση του δυναμικού ενός ημιστοιχείου

Σ' ένα οποιοδήποτε ημιστοιχείο [π.χ.  $\text{Zn(s)}|\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ ] αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου (Zn) και του διαλύματος.

Στην Ηλεκτροχημεία δεν είναι απαραίτητη η γνώση της τιμής του απόλυτου δυναμικού ενός ημιστοιχείου, αλλά η σύγκριση των δυναμικών δύο ημιστοιχείων.

Ετσι επιλέχθηκε ένα πρότυπο ηλεκτρόδιο, το οποίο θεώρησαν το δυναμικό του κατά σύμβαση ίσο με μηδέν.

Μπορούμε να θεωρήσουμε κατά σύμβαση μία τιμή 0 για το δυναμικό του πρότυπου ηλεκτροδίου, οπότε η διαφορά δυναμικού ενός ηλεκτροδίου ως προς το παγκοσμίως αποδεκτό πρότυπο ηλεκτρόδιο

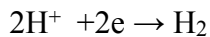
«αποδίδεται» πλέον ως τιμή του δυναμικού στο ηλεκτρόδιο και για να είναι εμφανές ότι αναφέρεται ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο ονομάστηκε «πρότυπο δυναμικό» του ηλεκτροδίου.

### 3.Κανονικό ή πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου

Σύμφωνα με τη σύμβαση της I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry) ως πρότυπο ηλεκτρόδιο για τον καθορισμό των δυναμικών των ηλεκτροδίων και ημιστοιχείων επιλέχθηκε το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου το οποίο συμβολίζεται Π.Η.Υ. (Standard Hydrogen Electrode, SHE).

Αν γράψουμε την ολική αντίδραση γίνεται εμφανές ότι για να καθορίσουμε εμείς το δυναμικό του ηλεκτροδίου (δηλαδή τη συγκέντρωση των ηλεκτρονίων), πρέπει να καθορίσουμε τη θέση ισορροπίας της αντίδρασης.

Η θέση ισορροπίας επηρεάζεται όπως βλέπουμε στην αντίδραση από:



i) την πίεση του αερίου

ii) τη συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων ( $\text{H}^+$ )

iii) τη θερμοκρασία

Το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου σχεδιάζεται για  $P = 1 \text{ atm}$ ,

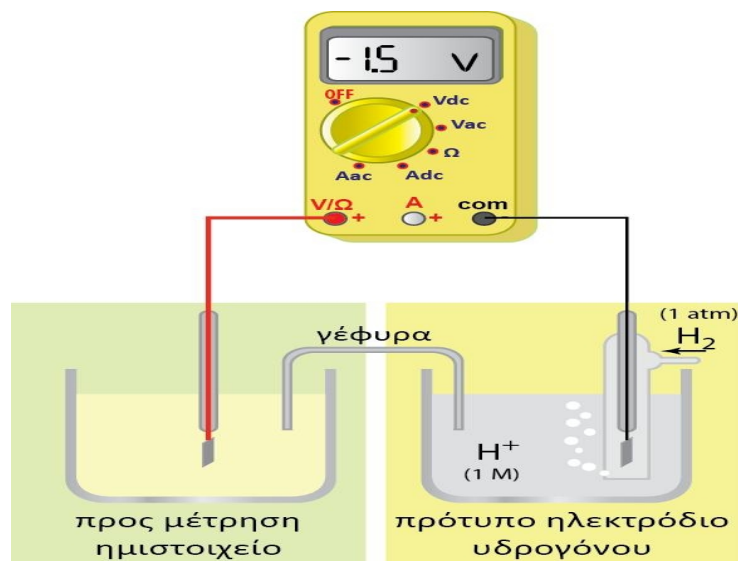
$[\text{H}^+] = 1\text{M}$  (π.χ.  $\text{CHCl}_3 = 1\text{M}$ ) και  $\theta = 25^\circ\text{C}$  και συμβολίζεται:  $\text{H}_2 | \text{H}^+ (\text{aq}) ||$

### 4.Το πρότυπο δυναμικό ενός ημιστοιχείου

Το ημιστοιχείο  $\text{Zn}(\text{s}) | \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ , αποτελείται από μια ράβδο Zn εμβαπτισμένη σε διάλυμα  $\text{ZnSO}_4$  συγκέντρωσης 1 M και θερμοκρασίας  $25^\circ\text{C}$ .

Το Πρότυπο Ηλεκτρόδιο του Υδρογόνου το συνδέουμε στον αρνητικό ακροδέκτη (-) και το ημιστοιχείο του Zn στο θετικό ακροδέκτη (+). Τα δύο ημιστοιχεία χωρίζονται μεταξύ τους με ένα πορώδες διάφραγμα (πχ. κεραμικό υλικό) που επιτρέπει την διέλευση των ιόντων, άρα και τη διέλευση ρεύματος μέσα στο διάλυμα, αλλά όχι την ανάμειξη των δύο διαλυμάτων.

Αν συνδέσουμε το ημιστοιχείο του Zn στον αρνητικό ακροδέκτη (-) και το Πρότυπο Ηλεκτρόδιο του Υδρογόνου το συνδέουμε στο θετικό ακροδέκτη (+), τότε θα προκύψει η τιμή + 0,76V. **Η τιμή αυτή είναι λανθασμένη, γιατί αποτελεί την αντίθετη τιμή του πρότυπου δυναμικού του ηλεκτροδίου του Zn.**



### 5. Ερμηνεία του θετικού δυναμικού ενός ημιστοιχείου

Στην προηγούμενη ενότητα είδαμε ότι από τη μέτρηση του κανονικού δυναμικού του ημιστοιχείου


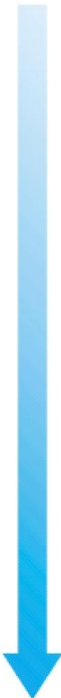
$\text{Cu(s)} \mid \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  προκύπτει η τιμή  $+ 0,34 \text{ V}$ .

Είναι προφανές, ότι λόγω της ύπαρξης ελεύθερων ηλεκτρονίων, το δυναμικό οποιουδήποτε ημιστοιχείου (ως προς το διάλυμα) θα είναι (όταν η συγκέντρωση της Ο<sub>x</sub> μορφής είναι μικρή ή αμελητέα) στην πραγματικότητα αρνητικό.

Ομως θεωρήσαμε μηδέν το δυναμικό του Πρότυπου Ηλεκτροδίου του Υδρογόνου.

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα όσα δυναμικά ημιστοιχείων είναι πιο θετικά (ή λιγότερο αρνητικά) από το δυναμικό του Υδρογόνου, συμβατικά να τα λαμβάνουμε ως θετικά ενώ όσα ημιστοιχεία έχουν δυναμικά πιο αρνητικά από του Υδρογόνου να τα λαμβάνουμε ως αρνητικά.

## 6. Πίνακας των κανονικών δυναμικών οξειδοαναγωγής

ημιαντίδραση		E/volt
ισχυρότερο οξειδωτικό 	$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F(aq)$	2.87
	$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.78
	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1.51
	$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	1.36
	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	1.33
	$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.23
	$Br_2(l) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$	1.09
	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	0.80
	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77
	$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	0.70
	$I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(aq)$	0.54
	$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-(aq)$	0.40
	$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$	0.34
	$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15
	$2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)$	0
	$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s)$	-0.13
	$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Ni(s)$	-0.26
	$Cd^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cd(s)$	-0.40
	$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0.45
$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0.76	
$2 H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0.83	
$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Al(s)$	-1.66	
$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2.37	
$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2.71	
$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3.04	
ασθενέστερο αναγωγικό 		

Στον πίνακα αυτό οι ημιαντιδράσεις γράφονται κατά σύμβαση με τέτοιο τρόπο ώστε τα ηλεκτρόνια να εμφανίζονται ΠΑΝΤΑ στο αριστερό σκέλος της ημιαντίδρασης.

Επομένως αριστερά γράφεται και η οξειδωμένη μορφή (Ox) του οξειδοαναγωγικού ζεύγους, ενώ δεξιά γράφεται η αναγμένη μορφή (Red). Με τον τρόπο αυτό γραφής της ημιαντίδρασης, όταν διαβαστεί από αριστερά προς τα δεξιά «φαίνεται» σαν αντίδραση αναγωγής.

Είναι σημαντικό να υπογραμμιστεί εδώ ότι οι ημιαντιδράσεις δείχνουν ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ και όπως και να θεωρηθούν ή και να γραφτούν το πρότυπο δυναμικό τους θα είναι το ίδιο.

Το δυναμικό αυτό είναι αποτέλεσμα μέτρησης – σύγκρισης με το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου και

ανεξάρτητο από τον τρόπο γραφής της ημιαντίδρασης.