

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο : ΕΞΙΣΩΣΗ NERNST ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ

Διδακτικοί στόχοι:

Μετά την ολοκλήρωση του 4ου κεφαλαίου οι φοιτητές θα πρέπει να είναι ικανοί να γνωρίζουν:

1. Την εξίσωση Nernst

2. Τον τρόπο εφαρμογής της εξίσωσης Nernst στον υπολογισμό δυναμικού ημιστοιχείου

3. Την επίδραση της συγκέντρωσης H^+ στο δυναμικό του ηλεκτροδίου του H_2

ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΗ ΔΙΔΑΚΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ - ΦΑΣΕΙΣ

1. Εξίσωση Nernst

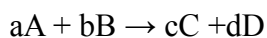
Μια αντίδραση πραγματοποιείται αυθόρμητα όταν η ελεύθερη ενέργειά της μειώνεται, δηλαδή $\Delta G < 0$.

Αν οι συνθήκες είναι πρότυπες, τότε η ελεύθερη ενέργεια συμβολίζεται ΔG° . Η σχέση που συνδέει την ελεύθερη ενέργεια (ΔG) με την πρότυπη ελεύθερη ενέργεια (ΔG°), είναι:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων ίση με 8,314 J/(mol.K)

- T είναι η απόλυτη θερμοκρασία σε Kelvin (K)
- Q είναι ο λόγος του γινομένου των συγκεντρώσεων (ή των μερικών πιέσεων) των προϊόντων προς το γινόμενο των συγκεντρώσεων (ή των μερικών πιέσεων) των αντιδρώντων υψωμένων σε δύναμη με εκθέτη το συντελεστή τους που υπάρχει στη χημική εξίσωση:



Σε μία οξειδοαναγωγική αντίδραση, μεταφέρονται ηλεκτρόνια (ηλεκτρικό φορτίο) από μία ένωση σε μία άλλη. Σε ένα γαλβανικό στοιχείο η μία ένωση βρίσκεται στο ένα ημιστοιχείο και η άλλη στο άλλο ημιστοιχείο. Το ηλεκτρικό φορτίο κινείται από το δυναμικό του ενός ημιστοιχείου στο δυναμικό του άλλου ημιστοιχείου. Επομένως έχουμε κίνηση ηλεκτρικού φορτίου q σε διαφορά δυναμικού V (το δυναμικό του στοιχείου).

Η σχέση που δίνει την ενέργεια της κίνησης του φορτίου είναι η γνωστή από την Φυσική: $W = q \cdot V$

Ανά mol όμως αντιδρώσας ουσίας ισχύει $q = -n \cdot F$. Έτσι η ελεύθερη ενέργεια συνδέεται με το δυναμικό του στοιχείου με την παρακάτω σχέση: $\Delta G = nFE$

Αν οι συνθήκες είναι πρότυπες, τότε ισχύει: $\Delta G^\circ = nFE^\circ$

Διαιρώντας και τα δύο μέλη της παραπάνω εξίσωσης με τον όρο $(-n.F)$, προκύπτει η σχέση:

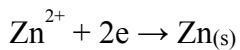
$$E = E^{\circ} - \{RT/nF\} \ln Q$$

Για την αντίδραση : $aOx + ne \rightarrow bRed$ η εξίσωση Nernst γράφεται:

$$E = E^{\circ} + \{0,059/n\} \log \{[Ox]^a/[Red]^b\}$$

2. Εφαρμογή της εξίσωσης Nernst στον υπολογισμό δυναμικού ημιστοιχείου

Ας μελετήσουμε το ημιστοιχείο του Zn $[Zn(s) | Zn^{2+}(aq)]$. Ο Zn αποτελεί την αναγμένη μορφή (Red) και το κατιόν Zn^{2+} την οξειδωμένη μορφή (Ox)



Η εξίσωση Nernst γράφεται: $E = E^{\circ} + \{0,059/2\} \log [Zn^{2+}]$

3. Επίδραση της συγκέντρωσης H^+ στο δυναμικό του ηλεκτροδίου του H_2

Όπως αναφέραμε, η τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής (E) σε σχέση με το κανονικό δυναμικό οξειδοαναγωγής (E° δίνεται από την εξίσωση:

$$E = E^{\circ} + \{0,059/1\} \log [H^+]$$

Επειδή για το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου κατά σύμβαση ισχύει $E^{\circ} = 0$ Volts, ο αριθμός των e που ανταλλάσσονται είναι $n=1$ και $[Ox] = [H^+]$ τελικά προκύπτει η σχέση:

$$E = 0,059 \log [H^+]$$

η οποία δίνει το δυναμικό ενός οποιουδήποτε ηλεκτροδίου υδρογόνου σε συνάρτηση με τη συγκέντρωσή του.

Έτσι, από την παραπάνω σχέση έχουμε:

1) Για το πρότυπο ηλεκτρόδιο του Υδρογόνου επειδή $[H^+] = 1M$, προκύπτει: $E = 0$ Volts

2) Για το ηλεκτρόδιο του Υδρογόνου με $[H^+] = 0,1M = 10^{-1} M$ προκύπτει:

$$E = 0,059 \log [10^{-1}] = -0,059 \text{ Volts}$$