

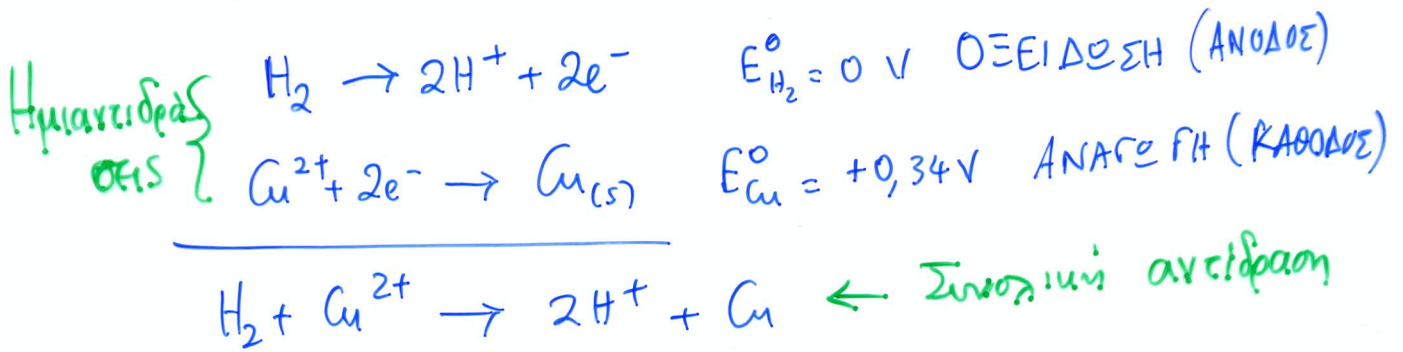
Τα δυναμικά αναγωγής των διαφόρων στοιχείων
μπορεί να είναι θετικά ή αρνητικά.

Αν $E^{\circ} > 0$ σημαίνει ότι το ^{χημ.} στοιχείο A αν φτιάξει
καθ. στοιχείου A
γαλβανικό στοιχείο με το χημικό στοιχείο H₂, τότε
το H₂ θα τείνει αυθόρμητα να οξειδωθεί και
το στοιχείο A να αναχθεί

Π.χ. $E^{\circ}_{Cu} = +0,34 V > 0$

Ο Cu²⁺ έχει μία τάση κατά 0,34 V μεγαλύτερη να
αναχθεί σε σχέση με το H⁺. (Αυθόρμητα δείχνει $E^{\circ}_{H_2} = 0$)

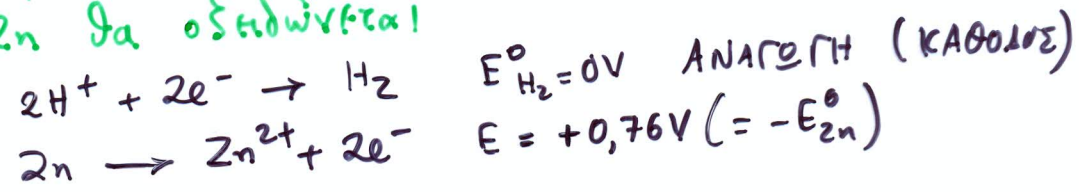
Οπότε στο γαλβανικό στοιχείο υδρογόνου-Χαλκού οι
αντιδράσεις οξείδωσης - αναγωγής θα είναι:



Π.χ. $E^{\circ}_{Zn} = -0,76 V < 0$

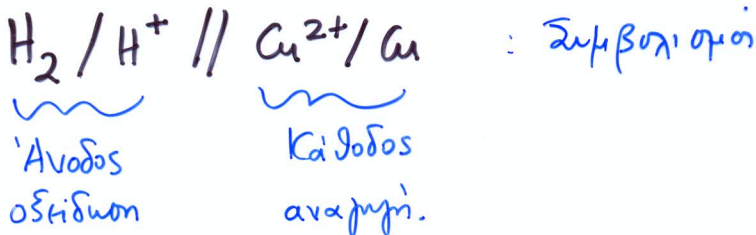
Άρα ο Zn²⁺ έχει τάση να αναχθεί κατά 0,76 V
μικρότερη σε σχέση με το H⁺.

Άρα στο γαλβ. στοιχ. υδρογόνου-Zn θα αναχθεί το H⁺
και ο Zn θα οξειδώνεται!

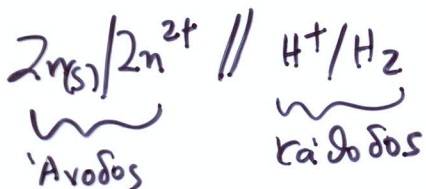
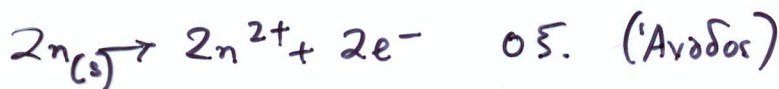


Συμβολισμός γαλβανικών στοιχείων

1



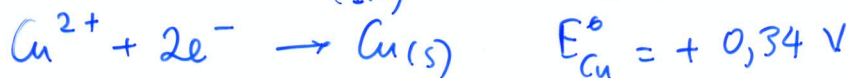
2



3

Μας δίνει ότι έχουμε γαλβανικό στοιχείο Cu/Zn.

Μας δίνουν τα κανονικά δυναμικά αναγωγής Cu και Zn δηλ.

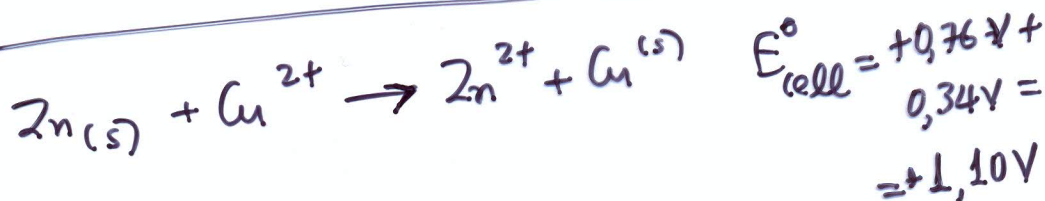
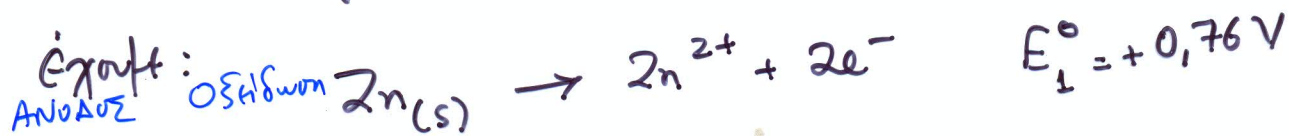


Μας λένε: Ποιά η άνοδος (Cu ή Zn;) και ποιά η καθόδος (Cu ή Zn).

~~Το~~ Άρα έχουμε τις δύο ημιαντιδράσεις έτσι ώστε το άθροισμα των E° να είναι θετικό και η μία να είναι αντίδραση οξείδωσης και η άλλη αναγωγής (έτσι ώστε τα ηλεκτρόνια να απαρροφώνται)

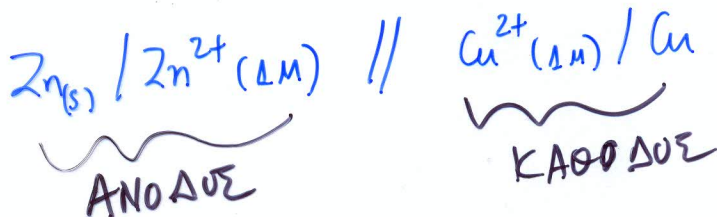
Το E° της αντίστροφης αντίδρασης είναι ^{το} αντίθετο της δηλ. $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \quad E^{\circ} = +0,76 V$ κανονικός

Κατά συνέπεια για το γαλβανικό στοιχείο (cell) Cu/Zn (107)



ή απλά $E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}}^{\circ} = +0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = +1,10 \text{ V}$

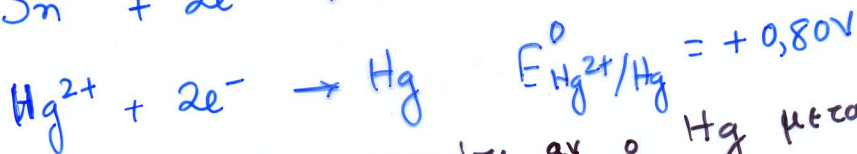
Γενικά $E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{καθόδου}}^{\circ} - E_{\text{ανόδου}}^{\circ}$



← Συμβολισμός γαλβανικού στοιχείου Zn/Cu

Εφαρμογή 1: Οδοντό κρέμα περιέχει φθοριούχο κασιτίκο (SnF_2). Είναι δυνατόν αυτή να προκαλέσει φθορά στα σφραγίσματα των δοντιών που περιέχουν υδράργυρο;

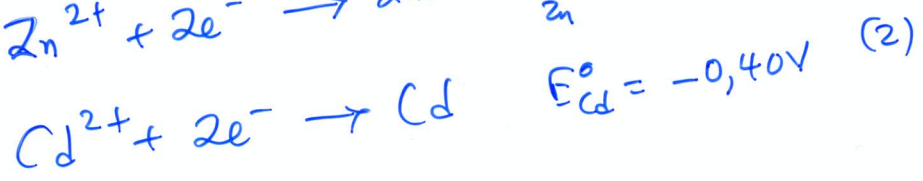
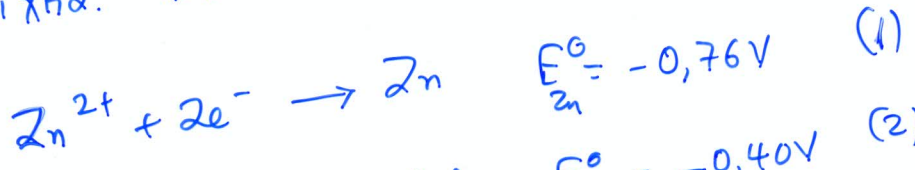
Δίνονται $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{\circ} = +0,14 \text{ V}$ και $E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^{\circ} = +0,80 \text{ V}$



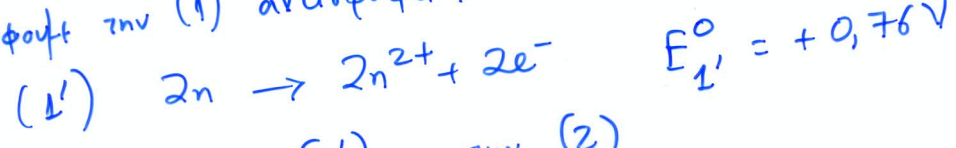
Το σφράγισμα μπορεί να χαλάσει αν ο Hg μετατραπεί σε Hg^{2+} . Εντούτοις ο Hg²⁺ έχει πολύ μεγαλύτερο δυναμικό αναγωγής από τον Sn²⁺. Κατά συνέπεια ο Hg²⁺ μπορεί να οξειδωθεί τον Sn (σε Sn²⁺) και όχι το αντίθετο.

Εφαρμογή 2: Δίνονται τα δυναμικά αναγωγή $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76V$ και $E_{Cd^{2+}/Cd}^0 = -0,40V$.

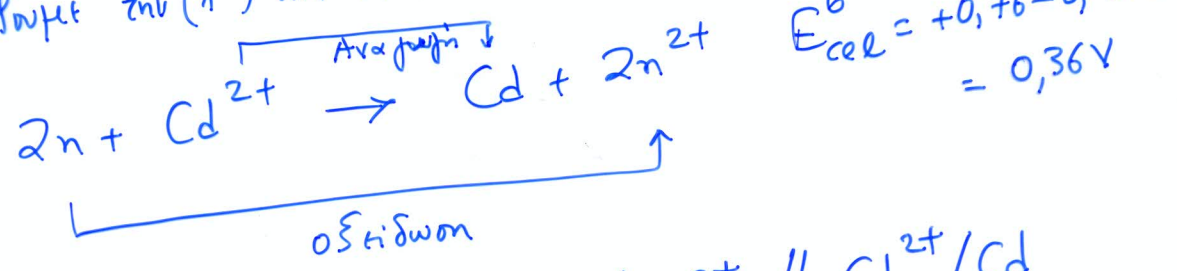
Ζητείται η E_{cell}^0 του γαλβανικού στοιχείου που αποτελείται από αυτά τα δύο στοιχεία. Ποιο ηλεκτρόδιο είναι η άνοδος και ποιο η κάθοδος;



Γράφουμε την (1) αντίστροφα:



και αφαιρούμε την (1') και την (2)



Το γαλβανικό στοιχείο είναι: $Zn / Zn^{2+} // Cd^{2+} / Cd$

Άνοδος (οξείδωση) Κάθοδος (αναγωγή)

Εφαρμογή 3:

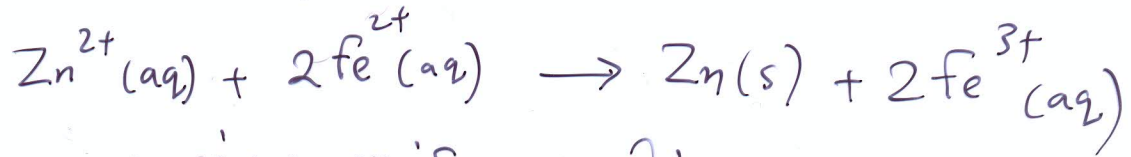
Δίνονται $E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44V$, $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34V$

γιατί ο Fe διαλύεται στο HCl ενώ ο Cu δεν επηρεάζεται από αυτό;



Εφαρμογή 4

Θεωρήστε την αντίδραση

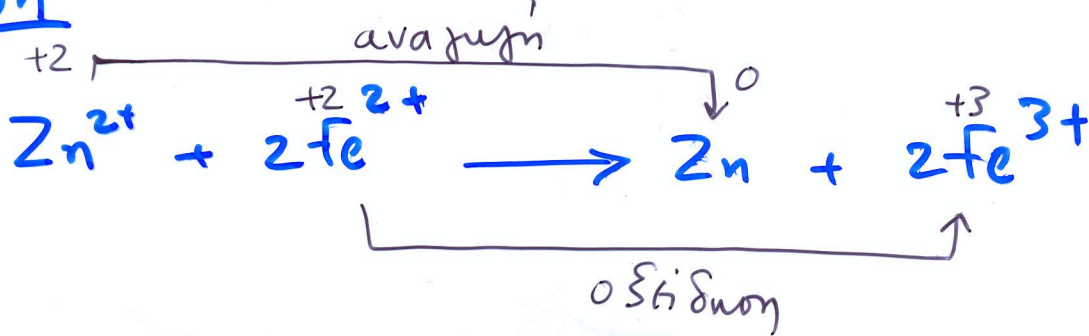


Είναι η παραπάνω αντίδραση αυθόρμητη;
(υπό κ. Σ.)

Δίνονται $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76\text{V}$

$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77\text{V}$

Λύση

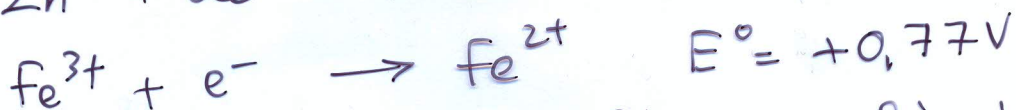


Στην παραπάνω αντίδραση ο Zn^{2+} δρα ως οξειδωτικό (οξειδώνει τον Fe^{2+} σε Fe^{3+}).

Στην αντίστροφη αντίδραση ο Fe^{3+} δρα ως οξειδωτικό (οξειδώνει τον Zn σε Zn^{2+}).

Ποιό από τα δύο (Zn^{2+} ή Fe^{3+}) είναι το πιο ισχυρό οξειδωτικό;

Με βάση τις τιμές των E° ισχύουν οι ημιαντιδράσεις:



Συμπληρώνουμε ότι η τάση του Fe^{3+} να αναχθεί είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη του Zn^{2+} ($0,77\text{V} > -0,76\text{V}$). Κατά συνέπεια ο Fe^{3+} είναι πολύ ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο σε σχέση με τον Zn^{2+} . Άρα ο Zn^{2+} δεν μπορεί να οξειδώσει τον Fe^{2+} . Άρα η παραπάνω αντίδραση δεν είναι αυθόρμητη.
υπό κ. Σ.

Επίδραση της συγκεντρώσεως στο δυναμικό ενός γαλβανικού στοιχείου

Αν η ηλεκτροχημική δράση σε ένα γαλβανικό στοιχείο δίνεται από την αντίδραση



τότε
$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \cdot 2,303 \cdot \log \frac{[\Gamma]^{\gamma} [\Delta]^{\delta}}{[A]^a [B]^b}$$

R: παρ. σταθερά αερίων F: σταθερά Faraday

T: απόλυτη θερμοκρασία (K) n: αριθμός e⁻

Αν όλα οι συγκεντρώσεις = 1M τότε $E_{cell} = E_{cell}^{\circ}$

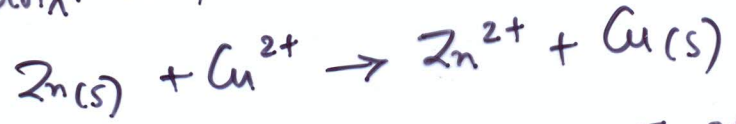
Αν όχι, τότε $E_{cell} \neq E_{cell}^{\circ}$

Για T = 298 K (25°C) έχουμε $\frac{RT \cdot 2,303}{F} = 0,059$

Οπότε
$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\Gamma]^{\gamma} [\Delta]^{\delta}}{[A]^a [B]^b}$$

Εξίσωση Nernst

Για το γαλβ. στοιχ. Zn/Cu η ολική αντίδραση είναι



Άρα
$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{0,059}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

Προσοχή: → n = 2 e⁻
→ Δεν βάζουμε τις συγκεντρώσεις των στερεών ουσιών (όπως και στη χημική ισορροπία)

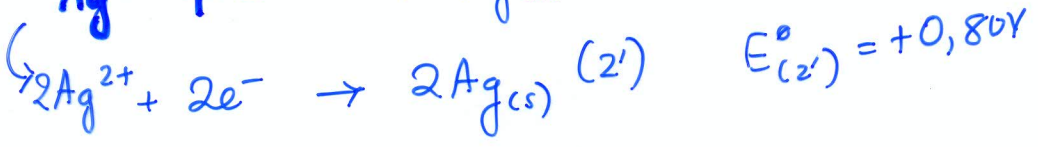
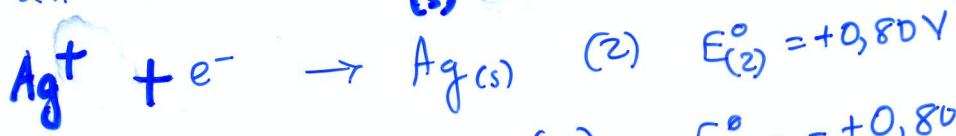
Εφαρμογή : Ποιά είναι η ΗΕΔ (δυναμικό) γαλβανικού

στοιχείου Zn/Ag όταν $[ZnSO_4] = 0,2M$ και $[AgNO_3] = 0,1M$

Δίνονται $E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V$ και $E^{\circ}_{Ag^+/Ag} = +0,80V$ $\log 2 = 0,3$

Πρώτη να βρούμε ποιά είναι η άνοδος και ποιά η κάθοδος και να γράψουμε τη συνολική ημιϋποκυτταλική αντίδραση.

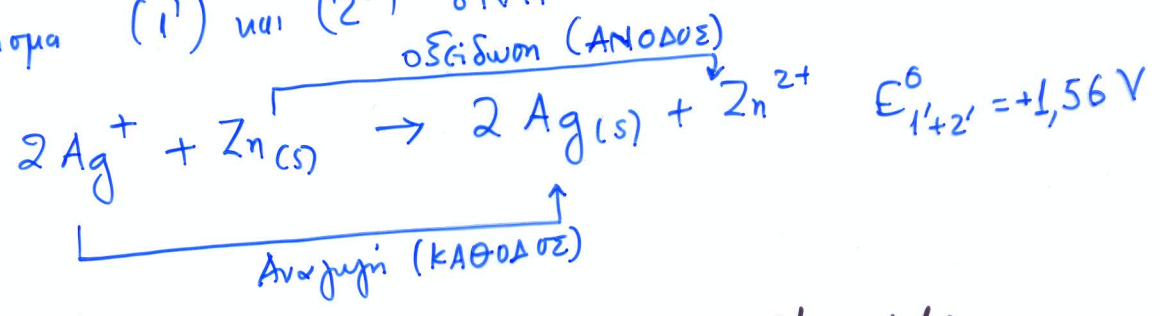
Επίσης πρέπει να βρούμε την E_{cell}°



Γράφουμε την (1) αντίστροφα



Το άθροισμα (1') και (2') δίνει



Άρα το γαλβ. στοιχείο είναι: $Zn/Zn^{2+} // Ag^+/Ag$

$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0,059}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Ag^+]^2} =$

$= +1,56V - \frac{0,059}{2} \log \frac{0,2}{(0,1)^2} = 1,56V - 0,0295 \cdot \log 20 =$

$= 1,56 - 0,0295 (\log 2 + \log 10)$

$= 1,56 - 0,0295 \cdot (0,3 + 1) = +1,52V$

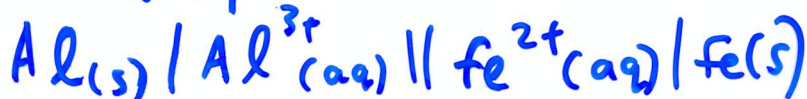
1. Προβλέψτε αν η ακόλουθη αντίδραση θα προχωρήσει αυθόρμητα προς τα δεξιά, υπό κ.σ.



Δίνονται $E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{V}$

$$E^{\circ}_{\text{I}_2/\text{I}^{-}} = +0,54 \text{V}$$

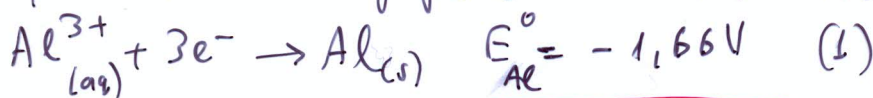
2. Υπολογίστε την E° (πρώτη ηλεκτροχημική δύναμη, ΗΕΔ) του παρακάτω γαλβανικού στοιχείου



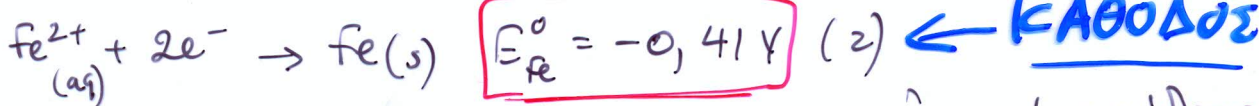
Ποιά είναι η αντίδραση των στοιχείων;

Δίνονται $E^{\circ}_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,66 \text{V}$ και $E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,41 \text{V}$

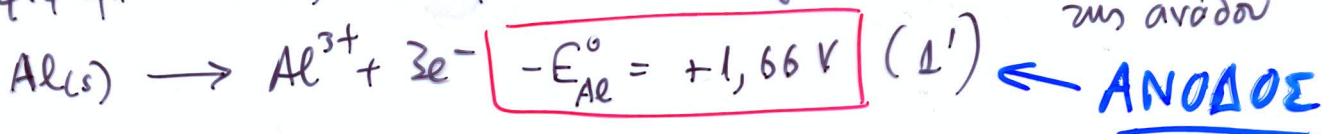
Οι ημιαντιδράσεις αναγωγής (που αντιστοιχούν στις E°) είναι οι εξής:



(αναγωγή)



Αντιστρέψουμε την (1) προκειμένου να ημιαντιδράση της ανόδου



Η E° του ανοδικού γαλβανικού στοιχείου είναι το άθροισμα των ερισμάτων E° των ημιαντιδράσεων (1') και (2).

(άνοδος)

καθόδου

Απλάδι $E^{\circ}_{\text{στοιχείου}} = E^{\circ}_{\text{Fe}} - E^{\circ}_{\text{Al}} = -0,41 + 1,66 \text{V} = 1,25 \text{V}$

