

# Ćwiczenie XI:

## RÓWNOWAGI UTLENIAJĄCO-REDUKUJĄCE

opracowanie: Barbara Stypuła

### Wprowadzenie

Celem ćwiczenia jest przyswojenie umiejętności powiązania wielkości termodynamicznych z wielkościami mierzalnymi.

Wszystkie reakcje chemiczne zmierzają do równowagi dynamicznej, czyli do stanu, w którym obecne są zarówno substraty jak i produkty. W niektórych przypadkach stężenia produktów w mieszaninie równowagowej jest na tyle duże (w porównaniu ze stężeniem nieprzereagowanych substratów), że praktycznie reakcja zachodzi całkowicie.

Kryterium samorzutności reakcji i stanu równowagi jest wartość entalpii swobodnej:  
jeżeli  $\Delta G < 0$ , reakcja (substraty)  $S \rightarrow P$  (produkty), jest samorzutna,  
jeżeli  $\Delta G > 0$ , reakcja odwrotna  $P \rightarrow S$ , jest samorzutna,  
jeżeli  $\Delta G = 0$  reakcja znajduje się w stanie równowagi.

Reakcje, dla których  $\Delta G < 0$ , nazywamy **egzoergicznymi** (co oznacza w języku greckim wytwarzający pracę). Nazwa ta oznacza, że ze względu na ich samorzutność mogą one być użyte do napędzania innych procesów np. innych reakcji chemicznych lub do wykonania pracy nieobjętościowej.

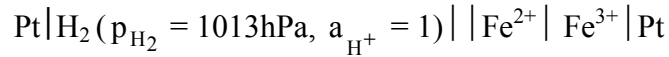
Reakcje, dla których  $\Delta G > 0$  nazywamy **endoergicznymi** (co oznacza wykorzystujący pracę). Reakcję tę można przeprowadzić jedynie przez dostarczenie pracy, np. elektrycznej - podczas elektrolizy. Tak więc, reakcje podczas elektrolizy wody – są odwrotnymi do samorzutnej reakcji jej powstawania.

**Reakcje w stanie równowagi nie wykazują tendencji do samorzutnego przebiegu w żadnym kierunku, nie są więc one ani egzoergiczne ani endoergiczne.**

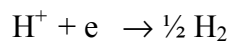
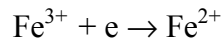
Efekt energetyczny reakcji chemicznej może się przejawiać nie tylko jako ciepło, czy praca mechaniczna związana ze zmianą objętości, ale również w pewnych warunkach w postaci pracy elektrycznej. Dzieje się tak w przypadku reakcji utleniania - redukcji, gdy wymiana elektronów między reagentami zachodzi nie bezpośrednio, lecz poprzez przewodnik zamykający obwód między elektrodami urządzenia zwanego ogniwem elektrochemicznym lub galwanicznym.

Jeżeli zanurzymy metal szlachetny (chemicznie odporny, np. platynę) w roztworze substancji występującej na dwóch stopniach utleniania np.  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ , to otrzymamy

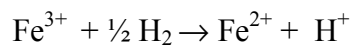
półogniwo (elektrodę utleniająco – redukującą) lub inaczej, elektrodę redoks. Potencjał utleniająco - redukujący tej elektrody jest siłą elektromotoryczną ogniwa, SEM, w którym drugą elektrodą będzie normalna elektroda wodorowa



Na elektrodach powyższego ogniwa zachodzi reakcja:



Sumaryczna reakcja przebiega według równania:



Zgodnie z konwencją sztokholmską definiujemy potencjał półogniwa jako siłę elektromotoryczną (SEM) ogniwa zbudowanego w ten sposób, że prawym półogniwem jest w nim rozważana elektroda, a **lewym - standardowa elektroda wodorowa**

Zgodnie z tą konwencją siła elektromotoryczna ogniwa wynosi:

$$\text{SEM} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left[ \frac{a_{\text{utl}}}{a_{\text{red}}} \right]$$

$$\text{SEM} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left[ \frac{a_{\text{Fe}^{3+}} \cdot a_{\text{H}_2}^{1/2}}{a_{\text{Fe}^{2+}} \cdot a_{\text{H}^+}} \right]$$

Jeżeli półogniwo wodorowe jest normalne tzn. ciśnienie cząstkowe wodoru równe jest 1atm. (101325 Pa) i aktywność jonów wodorowych w roztworze jest równa jedności ( $a_{\text{H}^+} = 1$ ), wówczas:

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = \text{SEM} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left[ \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right]$$

gdzie:  $E^0$  - potencjał standardowy elektrody redoks (półogniwa:  $\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}^{3+} | \text{Pt}$ ).

Przy równych aktywnościach formy utlenionej i zredukowanej, potencjał elektrody redoks

$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}$  jest równy potencjałowi standardowemu.  $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^0$ .

Jeżeli powinowactwo danej reakcji utleniania – redukcji, napisanej w formie:



jest większa niż dla reakcji :  $\text{H}^+ + e \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$ , to potencjał normalny pierwszej reakcji półokwowej jest większy od zera. W odwrotnym przypadku przypisujemy potencjał reakcji ujemny.

Pierwiastki (metale i niemetale) oraz jony, uszeregowane od najniższego do najwyższego potencjału normalnego, tworzą tzn. szereg elektrochemiczny pierwiastków.

Wartości potencjałów normalnych reakcji pozwalają przewidzieć w którym kierunku będzie przebiegać dana reakcja utleniania – redukcji.

**Utleniacz należący do pary, utleniacz-reduktor, o wyższym potencjale, spowoduje utlenienie reduktora należącego do pary o niższym potencjale.** np. jony ceru  $\text{Ce}^{4+}$  należące do pary  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  o potencjale normalnym:  $E^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,61\text{V}$ , spowoduje utlenienie reduktora  $\text{Fe}^{2+}$ , należącego do pary  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , o potencjale normalnym  $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,78\text{V}$ .

W ten sam sposób możemy również przewidzieć, że wolny chlor ( $E^0_{\frac{1}{2}\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = +1,36\text{V}$ ), utleni jony bromkowe do wolnego bromu ( $E^0_{\frac{1}{2}\text{Br}_2/\text{Br}^-} = +1,09\text{V}$ ).

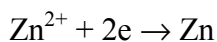
### Umowy dotyczące znaków elektrod

W zasadzie do obliczeń elektrochemicznych wystarcza obecnie przyjęta konwencja sztokholmska, jednakże znajomość założeń, funkcjonującej w literaturze elektrochemicznej, konwencji europejskiej i amerykańskiej, pozwala na korzystanie z wielu dobrych i starszych podręczników.

Według konwencji europejskiej, elektrodzie przypisuje się potencjał mierzony eksperymentalnie względem elektrody wodorowej. Elektroda cynkowa uzyskuje w roztworze jonów cynku ładunek ujemny i jej potencjał normalny wynosi:  $E^0 = -0,763\text{V}$ , niezależnie od tego czy półokwową reakcją elektrodową napiszemy w formie utleniania:



czy w formie redukcji:



Równanie Nernsta w konwencji europejskiej wyraża się zwykle w postaci sumy

potencjału normalnego i członu uwzględniającego aktywność (stężenie) formy utlenionej i zredukowanej

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{utl}]}{[\text{red}]}$$

dla elektrody cynkowej  $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}$ :

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln[\text{Zn}^{2+}]$$

W konwencji amerykańskiej czynnikiem decydującym o znaku elektrody jest kierunek w jakim samorzutnie dana reakcja przebiega.

Jeśli reakcja:



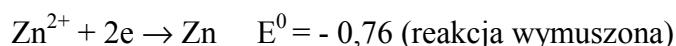
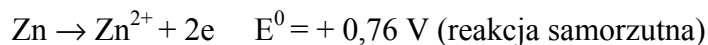
przebiega samorzutnie od strony lewej ku prawej, to zmiana entalpii swobodnej musi mieć wartość ujemną:

$$\Delta G^0 = -zFE^0$$

ponieważ  $z$  i  $F$  mają znak dodatni,  $\Delta G^0 < 0$ , gdy  $E^0 > 0$

W konwencji amerykańskiej:

- dodatni znak potencjału danej reakcji półokwowej od razu wskazuje, że dana reakcja przebiega samorzutnie od strony lewej ku prawej,
- zmiana kierunku napisania reakcji, powoduje zmianę znaku:



Ponieważ w konwencji amerykańskiej znak elektrody zależy od kierunku reakcji, równanie Nernsta ma postać:

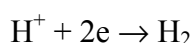
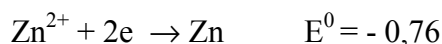
$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left[ \frac{a_{\text{substrat}}}{a_{\text{produkt}}} \right]$$

W celu ujednoczenia poglądów zalecono (konwencja sztokholmska, 1953), określenie potencjału elektrody siłą elektromotoryczną reakcji półokwowej, napisanej w

formie redukcji. W takim ujęciu znak elektrody w obu konwencjach: europejskiej i amerykańskiej jest jednakowy. Dla elektrody  $Zn/Zn^{2+}$  wynosi:

$$SEM = E_{(\text{elektrody prawej})} - E_{(\text{elektrody lewej})}$$

$$SEM = E_{Zn/Zn^{2+}} - E_{H_2/H^+}$$



Znajomość potencjałów elektrodowych pozwala na obliczenie siły elektromotorycznej ogniwa. Nie jest przy tym ważne jaką konwencję stosujemy, ważne jest tylko, by wszystkie obliczenia były konsekwentnie prowadzone według tej samej konwencji.

Zgodnie z konwencją sztokholmską należy od potencjału prawej elektrody odjąć potencjał lewej elektrody. Znak ogniwa w przyjętym schemacie jest określony przez znak prawej elektrody. Na przykład, normalna siła elektromotoryczna ogniwa:

$$(-)Zn | Zn^{2+} || Cu^{2+} | Cu (+) \quad SEM = 0,34V - (-0,76)V = +1,1V$$

Odwrotny znak należy przypisać ogniwu:

$$(+)Cu | Cu^{2+} || Zn^{2+} | Zn (-) \quad SEM = -0,76V - 0,34V = -1,1V$$

oba wyniki są zgodne z konwencją sztokholmską, znak bowiem jest taki sam jak znak prawej elektrody ogniwa.

## Część doświadczalna

**Aparatura:** miernik potencjału (potencjometr), elektroda platynowa, elektroda odniesienia (kalomelowa), szkło laboratoryjne

**Odczynniki:** 0,1M  $FeCl_3$ , 0,1M  $FeCl_2$ , 0,2M  $KMnO_4$ , 0,1M  $HCl$

## Wykonanie ćwiczenia

1. Sporządzić odpowiednie roztwory, mieszając w kolbach 0,1M  $FeCl_3$ , 0,1M  $FeCl_2$  i 0,1M  $HCl$  w ilościach podanych w kolumnach 2, 3 i 4 tabeli 1, dopełniając do  $100\text{cm}^3$ .

**Tabela 1. Objętości 0,1M FeCl<sub>3</sub>, 0,1M FeCl<sub>2</sub> i 0,1M HCl do sporządzenia roztworów roztworów do ćwiczeń.**

<b>Nr</b>	<b>v<sub>FeCl<sub>3</sub></sub> [ cm<sup>3</sup>]</b>	<b>v<sub>FeCl<sub>2</sub></sub> [ cm<sup>3</sup>]</b>	<b>v<sub>HCl</sub> [ cm<sup>3</sup>]</b>
<b>1</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>10</b>
<b>3</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>30</b>
<b>4</b>	<b>10</b>	<b>5</b>	<b>30</b>
<b>5</b>	<b>10</b>	<b>1</b>	<b>30</b>

2. Obliczyć stężenia sporządzonych roztworów
3. Zmierzyć potencjały półogniw redoks o różnych składach jonów Fe<sup>2+</sup> i Fe<sup>3+</sup>, względem kalomelowej elektrody odniesienia ( E<sub>zm</sub> ). Wyniki umieścić w tabeli 2.

**Sprawozdanie sporządzić wg zamieszczonego wzoru**

## RÓWNOWAGI UTLENIAJĄCO REDUKUJĄCE

<b>Nazwisko:</b>	<b>Wydział:</b>	<b>Data:</b>
<b>Imię:</b>	<b>Grupa:</b>	<b>Ocena:</b>
	<b>Zespół:</b>	

**Tabela 2. Wyniki pomiarów potencjałów półogniw.**

Nr	V FeCl <sub>3</sub> [ cm <sup>3</sup> ]	V FeCl <sub>2</sub> [ cm <sup>3</sup> ]	V HCl [ cm <sup>3</sup> ]	C <sub>Fe<sup>3+</sup></sub> [ $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ]	C <sub>Fe<sup>2+</sup></sub> [ $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ]	C <sub>H<sup>+</sup></sub> [ $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ]	E <sub>zm</sub> [V]
1	5	5	10				
2	5	10	10				
3	10	10	30				
4	10	5	30				
5	10	1	30				

### Opracowanie wyników

- Obliczyć potencjał elektrody E<sub>Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup></sub> (żelazowo – żelazowej) względem normalnej elektrody wodorowej. Potencjał nasyconej elektrody kalomelowej (NEK) względem normalnej elektrody wodorowej (NEW) wynosi:

$$E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 0,241 + 0,00076 (T - 298\text{K})$$

- Obliczyć siłę jonową badanych roztworów:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

gdzie: z<sub>i</sub> – ładunek jonu,

c<sub>i</sub> – jego stężenie w molach/ dm<sup>3</sup>.

- Obliczyć współczynniki aktywności jonów Fe<sup>3+</sup> i Fe<sup>2+</sup>, stosując przybliżony wzór Debey'a–Huckela:

$$\log f_i = \frac{0,509 \cdot z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

4. Obliczyć potencjał standardowy elektrody żelazowo – żelazowej ( $E^0$ ) na podstawie równania Nernsta:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{f_{\text{Fe}^{3+}}}{f_{\text{Fe}^{2+}}}$$

który po wstawieniu wartości liczbowych:  $R = 8,31 \text{ [J/mol}\cdot\text{K]}$ ,  $T = 298\text{K}$ ,  $F = 96500\text{C}$ , przyjmuje postać:

$$E = E^0 + 0,059 \log \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}} + 0,059 \log \frac{f_{\text{Fe}^{3+}}}{f_{\text{Fe}^{2+}}}$$

5. Obliczyć  $E^0$  dla różnych stosunków  $c_{\text{Fe}^{3+}}/c_{\text{Fe}^{2+}}$ , znaleźć wartość średnią  $E^0$ .
6. Obliczyć zmianę standardowego potencjału termodynamicznego ( $\Delta G^0$ ) i stałą równowagi reakcji elektrodowej (K) na podstawie równań:

$$\Delta G^0 = -zFE_{\text{śred}}^0$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

stąd:

$$\log K = -\frac{\Delta G^0}{2,303RT}$$

**Tabela 3. Zestawienie wyników obliczeń**

Nr	I	$\sqrt{I}$	$\log \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}}$	$\log \frac{f_{\text{Fe}^{3+}}}{f_{\text{Fe}^{2+}}}$	$E_{\text{zm}}$ [V]	$E_{\text{zm}} + E_{\text{el odn.}}$ [V]	$E^0$ [V]
1							
2							
3							
4							
5							

### Najważniejsze zagadnienia (pytania)

1. Kryteria samorzutności reakcji
2. Potencjały elektrod, wzór Nernsta, aktywność współczynniki aktywności
3. Siła elektromotoryczna ogniwa SEM
4. Związek SEM z funkcjami termodynamicznymi



## **Literatura**

P.W. Atkins, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 2001.

T.Bieszczad, M. Boczar, D. Góralczyk, Ćwiczenia Laboratoryjne z chemii fizycznej, wyd. Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 1995.

Wykonano w ramach pracy własnej nr 10.10.170.245