

5. gyakorlat

REDOXI RENDSZER VIZSGÁLATA A NERNST-EGYENLET ALAPJÁN

A gyakorlat célja az elektrokémia alapegyenletének, a Nernst-egyenletnek a kísérleti tanulmányozása egyszerű redoxi rendszeren keresztül.

5.1. Bevezetés

Redoxi rendszernek nevezünk egy olyan oldatot, amelyben egy anyagnak mind az oxidált, mind a redukált formája megtalálható oldott állapotban és az átalakulás a két forma között reverzibilisen megy végbe. Ha egy ilyen oldatba platina (esetleg arany, vagy bármilyen inert, jól polarizálódó) elektródot helyezünk, akkor az így kapott félcella jól definiált, az oxidált és a redukált forma aktivitásától függő potenciált vesz fel, amely egy alkalmas referencia elektróddal szemben mérhető. A kialakult potenciált a Nernst-egyenlet

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

formája írja le, ahol E az elektródpotenciál, E^0 a standard elektródpotenciál, R az egyetemes gázállandó, T a termodinamikai hőmérséklet, z az oxidált és a redukált forma oxidációs számának különbsége, F a Faraday állandó, valamint a_{ox} és a_{red} az oxidált és a redukált forma aktivitása. A redoxi rendszer mindkét oxidációs állapotú formája ugyanabban az oldatban van, ezért nem lehet az oldott sókra külön-külön érvényes egyedi közepes ionaktivitási együtthatókkal leírni az aktivitások és koncentrációk eltéréseit. A kevert oldatban egy közepes aktivitási együttható létezik, γ_{\pm} (amely természetesen az egyedi együtthatók valamilyen függvénye), és ez érvényes minden összefüggésben: $a_{\text{ox}} = \gamma_{\pm} \cdot c_{\text{ox}}$, valamint $a_{\text{red}} = \gamma_{\pm} \cdot c_{\text{red}}$, ahol c a koncentrációt jelöli. Ezeket a fenti egyenletbe helyettesítve a Nernst-egyenlet

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \quad (5.1)$$

formájához jutunk, vagyis a potenciál a koncentrációk arányának egyértelmű függvénye, függetlenül a közepes aktivitási együtthatótól. Az oldott ionok egyedi tulajdonságainak hatásai felerősödnek töményebb oldatokban ($c > 0,01$ M) mérve, ezért a közepes aktivitási együttható állandóságát minden mérésben biztosítani szükséges. A Debye-Hückel elmélet értelmében az állandó ionerősség beállításával érhetjük ezt el, mivel ionok oldatáról van szó.

Az (5.1) egyenlet akkor alkalmazható egyszerűen mérési adatok értékelésére (vagy másképp fogalmazva: a mért cellapotenciál akkor azonosítható az elektródpotenciállal), ha teljesül a következő három feltétel:

1. A referenciaelektród a standard hidrogénelektród.
2. A vizsgált rendszer termodinamikai szempontból egyensúlyban van.
3. A redoxi rendszer és a referenciaelektród közötti potenciálkülönbséget adott hőmérsékleten *csak* az oxidált és a redukált forma koncentrációinak aránya befolyásolja.

A kísérletek során mért potenciál (amit a továbbiakban cellapotenciálnak nevezünk és $E_{\text{mért}}$ -tel jelölünk) csak akkor egyezik meg az elektródpotenciállal (E), ha ezek a feltételek teljesülnek.

Az első feltétel teljesítése a gyakorlatban nehézkes. Habár a standard hidrogénelektród potenciálja pontos és reprodukálható, ezzel az elektróddal dolgozni egyrészt veszélyes (hidrogén gáz!), másrészt időigényes. Emiatt a gyakorlatban legtöbbször nem a standard hidrogénelektródot alkalmazzák, hanem valamely másodfajú elektródot, pl. a kalomel ($\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + \text{Cl}^{-}(\text{aq})$) vagy az ezüst-klorid elektródot ($\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{s})|\text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{Cl}^{-}(\text{aq})$). Ezek potenciálja (E_{ref}) a legtöbb esetben elegendően stabil, és a redoxi elektród, valamint a referenciaelektród közötti egyensúlyi potenciálkülönbség gyorsan beáll. A gyakorlatban alkalmazott elektródokat a standard hidrogénelektródra hitelesítik, és elektródpotenciáljaikat táblázatokban vagy matematikai képletekben foglalják össze, így E_{ref} értéke a kloridion koncentrációjának ismeretében megadható. A mért, valamint az (5.1) egyenletben szereplő potenciálok közötti kapcsolat az

$$E_{\text{mért}} = E - E_{\text{ref}} \quad (5.2)$$

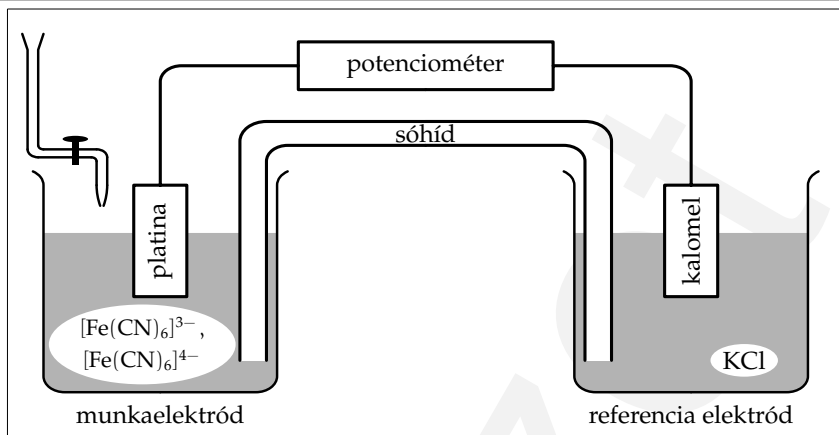
egyenlettel adható meg ilyen esetben.

A második feltétel nem teljesül, ha egy elektrokémiai cellában áram folyik, mert akkor nyilvánvalóan nincs egyensúlyban. A gyakorlatban ezt a problémát úgy küszöbölik ki, hogy akkora feszültséget kapcsolnak a cellában eredetileg folyó áram irányával szemben, hogy mégse folyjon áram. Ekkor a rendszer egyensúlyba kerül, és a szembekapcsolt feszültség értékének -1 -szerese megegyezik a két elektród közötti potenciálkülönbséggel. Ezt a technikát nevezik terhelésmentes mérésnek.

A harmadik feltétel teljesülését legtöbbször az ún. diffúziós potenciál kialakulása gátolja. Ez olyan folyadékfázisok határán alakul ki, amelyekben különbözik az oldott elektrolitok minősége és/vagy koncentrációja. Külső feszültség hatására az ionok eltérő sebességgel és/vagy mennyiségben vándorolnak a folyadékfázisok között, ezért a kationok és az anionok kismértékben szeparálódhatnak, amit a diffúzió próbál kiegyenlíteni. Ezt a diffúziós potenciált nagyon kis értékre lehet csökkenteni, ha az anód- és a katódter folyadékfázisai közé olyan elektrólit tömény oldatát iktatjuk, amelyben a kationok és anionok mozgékonyága közel megegyezik. A gyakorlatban telített KCl-oldattal megtöltött 2-3 %-os agar-agar kocsonyát használnak, amit egy U-alakú csőbe töltenek. Ezt nevezik röviden sóhidnak.

Az (5.1) és (5.2) egyenletek összevonásával az

$$E_{\text{mért}} = (E^0 - E_{\text{ref}}) + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \quad (5.3)$$



5.1. ábra. A gyakorlat során összeállítandó mérőcella sematikus vázlatja.

egyenlethez jutunk, amely a fenti megfontolásokat figyelembe véve alkalmas elektrokémiai mérések értékelésére.

5.2. A vizsgálandó redoxi rendszer

A gyakorlat során vizsgálandó redoxi rendszer oxidált formája a hexaciano-ferrát(III) komplex ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$), míg a redukált forma a hexaciano-ferrát(II) komplex ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$). A komplexekre nézve különböző koncentrációjú oldatokban megmérjük a potenciálokat, majd az (5.3) egyenlet segítségével kiszámítjuk a redoxi rendszer standard elektródpotenciálját (E^0) és a Nernst-egyenlet meredekségét $\left(\frac{R \cdot T}{z \cdot F}\right)$.

5.3. A gyakorlat kivitelezése

A mérések során összeállítjuk az 5.1 ábrán vázolt elektrokémiai mérőcellát. A referencia elektród oldatának KCl-koncentrációját a gyakorlatvezető adja meg, ha más nem mond, akkor 1,0 M. Előállítunk olyan állandó ionerősségű oldatokat, amelyek a $\frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$ arányban különböznek egymástól, és ezeknél az arányoknál megmérjük a cellapotenciált.

Először a gyakorlatvezető megmondja, hogy mekkora legyen az ionerősség (I) a mérés során (0,1–0,3 M között). Amennyiben a gyakorlatvezető más nem mond, akkor $I=0,3 \text{ M}$.

Ezután két törzsoldatot kell a kiadott szilárd anyagokból beméréssel készíteni (relatív atomtömegek a függelék 81. oldalán):

A: $100 \text{ cm}^3 \text{ C}_{\text{ox}}^0$ koncentrációjú $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -oldatot, ahol az ionerősség definíciójából $\text{C}_{\text{ox}}^0 = I/6$, valamint

B: $100 \text{ cm}^3 \text{ C}_{\text{red}}^0$ koncentrációjú $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -oldatot, ahol $\text{C}_{\text{red}}^0 = I/10$.

5.1. táblázat. A titrálások során összemérendő törzsoldat-térfogatok. A táblázat adatai a teljes térfogatokat tartalmazzák, *nem* térfogatkülönbségeket.

| | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $V(\text{A-oldat}) (\text{cm}^3)$ | 1,5 | 1,9 | 2,4 | 3,0 | 3,8 | 4,7 | 6,0 | 7,5 | 9,5 | 11,9 | 15,0 | 18,9 | 23,8 |
| $V(\text{B-oldat}) (\text{cm}^3)$ | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 |
| $V(\text{A-oldat}) (\text{cm}^3)$ | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 |
| $V(\text{B-oldat}) (\text{cm}^3)$ | 20,9 | 16,6 | 13,2 | 10,5 | 8,3 | 6,6 | 5,2 | 4,2 | 3,3 | 2,6 | 2,1 | 1,7 | |

Mivel a két törzsoldat ionerőssége azonos, így azokat bármilyen arányban összekeverve állandó ionerősség mellett változtatható az oxidált és a redukált forma aránya.

A két törzsoldat segítségével az oxidált és a redukált forma különböző arányait (titráláshoz hasonló módszerrel) a következő módon állítjuk elő:

- Először feltöltjük az egyik bürettát az A-oldattal, és a másikat a B-oldattal.
- 25 cm^3 B-oldatot kimérünk a bürettával a mérőcella munkaelektrodjához tartozó főzőpohárba. Ezután az 5.1. táblázat felső részében megadott adagolásnak megfelelő össztérfogatú A-oldatot adunk a B-oldathoz és megmérjük a két elektród közötti potenciált. A két törzsoldat összekevert térfogatait, valamint a mért potenciált beírjuk a jegyzőkönyvbe. Ezután az A-oldatból annyit adunk a főzőpohárba, hogy az összes térfogata elérje a következő előírt mennyiséget, ismét mérjük a potenciált, és így tovább.

A mérés alatt ügyeljünk arra, hogy a munkaelektrod platina részének teljes felülete az oldatban legyen. Amennyiben a sóhíd egyik vége el van sárgulva, akkor ez a vége legyen a redoxi rendszer oldatában és a szintelen végét helyezük a kalomel elektród KCl-oldatába.

Minden mérési pontban ügyeljünk arra is, hogy az oldat homogén legyen. Amennyiben nem áll rendelkezésre mágneses keverő, akkor üvegbottal kevergessük az oldatot, amíg a potenciál értéke állandó nem lesz. A mérések során nem okoz gondot, ha a táblázat adataitól kismértékben eltérünk, de a jegyzőkönyvbe a hozzáadott térfogatok lehető legpontosabban leolvasott értékét írjuk le és a továbbiakban ezekkel számolunk. A bürettában lévő oldatot próbáljuk meg úgy adagolni, hogy a csap nyílásán ne maradjon tört csepp, így is csökkenthető a kísérleti hiba. Minden mérési pontnál várjuk meg, amíg a potenciométer által kijelzett érték állandósul, ezután olvassuk le.

- Az első méréssorozat után kicseréljük a munkaelektrod főzőpoharát, az új pohárba 25 cm^3 A-oldatot kimérünk az első bürettából, majd a második bürettával adagoljuk a B-oldatot az 5.1. táblázat alsó részében megadott térfogatoknak megfelelően. (Vigyázzunk arra, hogy ez a táblázat a B-oldat térfogatait fordított sorrendben tartalmazza!)

A mérések végén le kell olvasni a laboratórium hőmérsékletét.

5.4. A mérési eredmények értékelése

1. A moláris tömegeket, a mért adatokat, valamint az (5.3) egyenlet alkalmazásához szükséges számolásokat a következő táblázatba foglaljuk össze:

$$M_r(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = \dots, \quad M_r(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = \dots,$$

$$[\text{KCl}]_{\text{kalomel}} = \dots \text{ M}, \quad C_{\text{ox}}^0 = \dots \text{ M}, \quad C_{\text{red}}^0 = \dots \text{ M}, \quad T_{\text{labor}} = \dots \text{ } ^\circ\text{C} = \dots \text{ K}$$

| $V_{\text{A-oldat}} \text{ (cm}^3\text{)}$ | $V_{\text{B-oldat}} \text{ (cm}^3\text{)}$ | $E_{\text{mért}} \text{ (V)}$ | $c_{\text{A}} \text{ (M)}$ | $c_{\text{B}} \text{ (M)}$ | $\frac{c_{\text{A}}}{c_{\text{B}}} \left(= \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \right)$ | $\ln \left(\frac{c_{\text{A}}}{c_{\text{B}}} \right)$ |
|--|--|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|---|--|
| | | | | | | |

- A táblázat adatai alapján készítsük el az $E_{\text{mért}}$ vs. $\ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$ grafikont, majd az (5.3) egyenlet alapján egyenes illesztésével (ld. 85. oldal) határozzuk meg a tengelymetszet és a meredekség értékét. A két titrálás adatait egy grafikonon, együtt ábrázoljuk, mert azok ugyanahhoz a görbéhez tartoznak, két titrálásra csak a szélesebb koncentrációtartomány miatt van szükség.
- Számítsuk ki a referencia elektród potenciálját (E_{ref}) az alkalmazott KCl-oldat koncentrációja, valamint a hőmérséklet ismeretében a függelék 82. oldalán megadott (F.1) képlet és a hozzá tartozó táblázat adatai alapján.
- A tengelymetszetből, valamint E_{ref} értékéből számítsuk ki a vizsgált redoxi rendszer standard elektródpotenciálját az (5.3) egyenlet alapján. Adjuk meg ki ezen potenciálérték szórását is (ld. (F.8b) egyenlet). A méréseinkből kapott értéket hasonlítsuk össze irodalomban megadott adattal (pl. Analitikai zsebkönyv).
- Az illesztett egyenes meredekségéből határozzuk meg a Nernst-egyenlet meredekségét, annak szórását (ld. (F.7b) egyenlet) és a kísérleti adatainkból számolt értéket hasonlítsuk össze az elméleti adattal.

Ellenőrző kérdések

- Mit nevezünk redoxi rendszernek?
- Írja fel a Nernst-egyenletet egy redoxi rendszerre aktivitásokkal!
- Milyen feltétel mellett helyettesíthetők az aktivitások koncentrációkkal a Nernst-egyenletben?
- A Nernst-egyenlet milyen feltételek mellett alkalmazható?
- Írja fel a kalomel és az ezüst-klorid másodfajú elektród celladiagramját!
- Mit nevezünk terhelésmentes mérésnek?
- Mi a diffúziós potenciál és hogyan csökkenthető a hatása?
- Mit nevezünk sóhídnak?
- Melyik redoxi rendszert vizsgálja a gyakorlat során, és milyen adatokat határoz meg a méréseiből?
- Hogyan éri azt el, hogy állandó legyen az ionerősség minden koncentrációarány-nál?
- Egy $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -oldat koncentrációja 0,15 M. Számítsa ki egy azonos ionerősségű $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -oldat koncentrációját!
- 25 cm³ 0,012 M $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -oldatot titrálunk 0,02 M $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -oldattal. Mennyi lesz az oldatban az oxidált és a redukált forma koncentrációja 16,2 cm³ hozzáadása után?
- A 12. kérdésben leírt módon előállított oldatban mekkora a mért potenciál vár-

ható értéke, ha $E_{\text{ref}}=0,2818 \text{ V}$ és $E^0=0,4587 \text{ V}$?

14. Mekkora az elméleti meredeksége 25 °C-on az $E_{\text{mért}}$ vs. $\ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$ egyenesnek a gyakorlaton alkalmazandó redoxi rendszerben?