

## 15. gyakorlat

### REDOXI RENDSZER VIZSGÁLATA A NERNST-EGYENLET ALAPJÁN

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

#### 15.1. Bevezetés

Ideális redoxi rendszernek nevezünk egy olyan oldatot, amelyben egy anyagnak mind az oxidált, mind a redukált formája megtalálható oldott állapotban (általában ionos formákban) és az átalakulás a két forma között reverzibilisen megy végbe. Ha egy ilyen oldatba platina (esetleg arany, vagy bármilyen inert, jól polarizálódó) elektronvezetőt helyezünk, akkor az így kapott cella 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  $a_{\text{ox}}$  és  $a_{\text{red}}$  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,  $\gamma_{\pm}$  (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 adott  $I$  ionerősségen a Nernst-egyenlet

$$E = \left( E^0(I) + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \right) E' + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \quad (15.1)$$

formájához jutunk, vagyis elvileg a potenciál a koncentrációk arányának egyértelmű függvénye, függetlenül a közepes aktivitási együtthatótól. Az oldott ionok egyedi tulajdonságainak hatásai felerősödnek töményebb oldatokban ( $c > 0,01 \text{ M}$ ), ezért a közepes aktivitási együttható állandóságát minden mérésben biztosítani szükséges, hogy (15.1) érvényes maradjon. A Debye-Hückel elmélet értelmében az állandó ionerősség beállításával elérhetjük ezt el, mivel ionok oldatáról van szó. Azonban az  $E^0$  állandóságához még ez sem elég, mert semmi nem biztosítja, hogy a redukált és oxidált forma aktivitási koefficiense ugyanúgy változzon az ionerősség függvényében,

így  $\gamma_{\pm}$  állandósága sem biztosított. A gyakorlatban egy ún. formálpotenciált ( $E'$ ) tudunk meghatározni adott ionerősségen, ami a standard elektródpotenciál szerepét játssza a Nernst-egyenletben, de értéke az ionerősségtől biztosan függ.

A (15.1) 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 kísérletel 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.

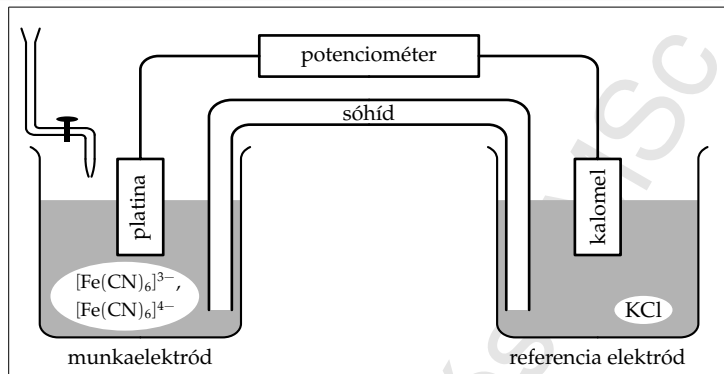
Az első feltétel teljesítése a gyakorlatban nehézkes. Habár a standard hidrogén-elektród potenciálja pontos, stabil és reprodukálható, ezzel az elektróddal dolgozni egyszerűen veszélyes (hidrogén gáz!), másrészt időigényes. Emiatt a gyakorlatban legtöbbször nem a standard hidrogénelektródot alkalmazzák, 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-ezüstklorid elektródot ( $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{s})|\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ ). Ezek potenciálja ( $E_{\text{ref}}$ ) 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 elektródpotenciáljait táblázatokban vagy matematikai képletekben foglalják össze, így  $E_{\text{ref}}$  értéke a kloridion koncentrációja és a hőmérséklet ismeretében megadható. A mért, valamint a (15.1) egyenletben szereplő potenciálok közötti kapcsolat az

$$E_{\text{mért}} = E - E_{\text{ref}} \quad (15.2)$$

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 ki lehet küszöbölni, pl. úgy, hogy akkor a 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 katódterület folyadékfázisai közé olyan elektrolit tömény oldatot iktatjuk, amelyben a kationok és anionok mozgékonyasága közel megegyezik. A gya-



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

korlatban telített KCl-oldattal megtöltött 2–3 %-os agar-agar kocsonyát használnak, amit egy U-alakú csőbe töltenek. Ezt nevezik röviden sóhidnak.

A (15.1) és (15.2) egyenletek összevonásával az

$$E_{\text{mért}} = (E^0 - E_{\text{ref}}) + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}} \quad (15.3)$$

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

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 a (15.3) egyenlet segítségével kiszámítjuk a redoxi rendszer standard elektródpotenciálját ( $E^0$ ) és a Nernst-egyenlet meredekségét  $(\frac{R \cdot T}{z \cdot F})$ .

## 15.2. A gyakorlat kivitelezése

A mérések során összeállítjuk a 15.1 ábrán vázolt elektrokémiai mérőcellát. A referencia elektród oldatának KCl-koncentrációját a gyakorlatvezető adja meg, ha más nem mond, akkor 1,0 M. Munkaelektrodként 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.

A törzsoldatok készítéséhez 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 F.1. oldalán):

A:  $100 \text{ cm}^3$   $C_{\text{ox}}^0$  koncentrációjú  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -oldatot, ahol az ionerősség definíciójából  $C_{\text{ox}}^0=1/6$ , valamint

B:  $100 \text{ cm}^3$   $C_{\text{red}}^0$  koncentrációjú  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -oldatot, ahol  $C_{\text{red}}^0=1/10$ .

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.
- $25,00 \text{ cm}^3$  B-oldatot kimérünk a bürettával a mérőcella munkaelektrodjához tartozó főzőpohárba.<sup>1</sup> Ezután A-oldatot adagolunk a B-oldathoz és megmérjük a két elektród közötti potenciált. Az A-oldat mérendő összterfogatait a következő megfontolás alapján számítjuk ki:

- Az értékelés során készítendő ábrán a koncentrációarányok logaritmusai szerepelni, ezért a térfogatok logaritmusainak kell egyenesnek lennie, vagyis a különbségük állandó érték.
- A titráló oldat minimális és maximális térfogata legyen 0,8–1,5, valamint 23,00–25,00  $\text{cm}^3$  között, ha az oktató más nem mond, akkor legyenek ezek az értékek 1,0 és 24,5  $\text{cm}^3$ . Ezek között kell megválasztani 14–20 titrálási pontot (alapesetben 15 pont) úgy, hogy az logaritmusai legyenek egyenesen arányosak.
- A térfogatok kiszámolását még a mérések előtt meg kell tenni, és azt ellenőriztetni kell a gyakorlatvezetővel.

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, amíg az összes előírt fogyásnál meg nem mértük a potenciált.

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

Minden mérési pontban ügyeljünk arra is, hogy a munkaelektrod oldata homogén legyen. Vagy üvegbottal kevergessük az oldatot, vagy addig mozgassuk körkörösén a főzőpoharat az asztal felületén tartva, amíg a potenciál értéke állandó nem lesz. A mérések során nem okoz gondot, ha a táblázatban adott térfogatoktól kissé 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, csak ezután olvassuk le.

<sup>1</sup> Büretta használata esetén az utánfolyási idő lehet akár 2–3 perc is és az utánfolyási térfogat elérheti akár a  $0,5 \text{ cm}^3$ -t. Emiatt a szükséges térfogat kimérésénél türelmesnek kell lenni.

- Az első mérésorozatot után kicseréljük a munkaelektrod fűzőpocharát, az új pohárba 25,00 cm<sup>3</sup> A-oldatot kimérünk az első bürettából, majd a második bürettával adagoljuk a B-oldatot az előző titráláshoz kiszámolt térfogatoknak megfelelően. A mérések végén le kell olvasni a laboratórium hőmérsékletét.

### 15.3. A mérési adatok értékelése

1. A moláris tömegeket, a mért adatokat, valamint a (15.3) egyenlet alkalmazásához szükséges számolásokat a következő táblázatba foglaljuk össze:

$$M_r(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = \dots, \quad M_r(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = \dots,$$

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

V <sub>A</sub> -oldat (cm <sup>3</sup> )	V <sub>B</sub> -oldat (cm <sup>3</sup> )	E <sub>mért</sub> (V)	c <sub>A</sub> (M)	c <sub>B</sub> (M)	$\frac{c_A}{c_B} \left( = \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \right)$	$\ln \left( \frac{c_A}{c_B} \right)$

2. A táblázat adatai alapján készítsük el az E<sub>mért</sub> vs. ln  $\frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$  grafikont, majd a (15.3) egyenlet alapján egyenes illesztésével (ld. F.5. 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 mérhetősége miatt van szükség.
3. Számítsuk ki a referencia elektród potenciálját (E<sub>ref</sub>) az alkalmazott KCl-oldat koncentrációja, valamint a hőmérséklet ismeretében a függelék F.2. oldalán megadott (F.1) képlet és a hozzá tartozó táblázat adatai alapján.
4. A tengelymetszetből, valamint E<sub>ref</sub> értékéből számítsuk ki a vizsgált redoxi rendszer formálpotenciálját a (15.3) egyenlet alapján. Adjuk meg ki ezen potenciálérték szórását is (ld. (F.8b) egyenlet). A méréseinkből kapott értéket hasonlítsuk össze egy irodalomban megadott standard potenciál értékkel és értelmezzük a különbségeket.
5. 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 ideális redoxi rendszernek?
- Írja fel a Nernst-egyenletet egy redoxi rendszerre aktivitásokkal!
- Milyen megfontolások alapján helyettesíthetők az aktivitások koncentrációkkal a Nernst-egyenletben?
- A Nernst-egyenlet milyen feltételek mellett alkalmazható mért potenciálok értékelésére?
- 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?
- Négy titrálási pontban kell megmérni egy oldat potenciálját. A minimális fogyás 0,80 cm<sup>3</sup>, a maximális pedig 12,00 cm<sup>3</sup>. Mekkora térfogat tartozik a maradék két fogyáshoz, ha a térfogatok logaritmusai egyenletesen változnak?
- Egy K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]-oldat koncentrációja 0,15 M. Számítsa ki egy azonos ionerősségű K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]-oldat koncentrációját!
- 25,0 cm<sup>3</sup> 0,0120 M K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]-oldatot titrálunk 0,0200 M K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]-oldattal. Mennyi lesz az oldatban az oxidált és a redukált forma koncentrációja 16,2 cm<sup>3</sup> hozzáadása után?
- A 12. kérdésben leírt módon előállított oldatban mekkora a mért potenciál várható értéke, ha E<sub>ref</sub>=0,2818 V és E' = 0,4587 V?
- Mekkora az elméleti meredeksége 25 °C-on az E<sub>mért</sub> vs. ln  $\frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$  egyenesnek a gyakorlaton vizsgált redoxi rendszerben?