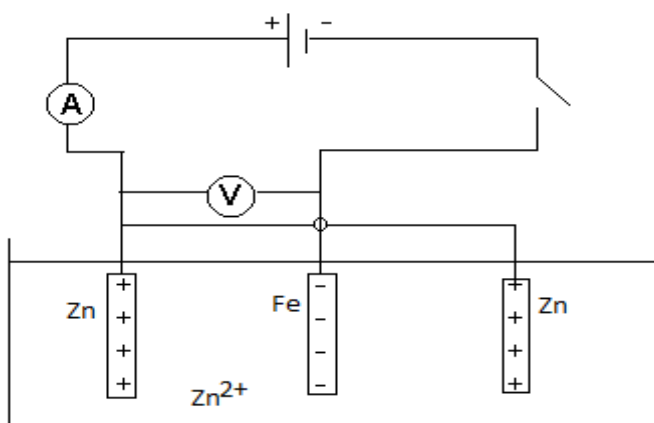


ΛΥΜΕΝΕΣ ΥΠΟΔΕΙΓΜΑΤΙΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ

1. Θέλετε να πραγματοποιήσετε επιψευδαργύρωση σιδήρου διαστάσεων $4,2\text{cm} \times 5,3\text{cm}$ με πυκνότητα ρεύματος $i=2\text{A/dm}^2$ και διάρκεια ηλεκτρόλυσης $t=20\text{min}$. Σχεδιάστε το απαιτούμενο κύκλωμα και σημειώστε σε αυτό τα υλικά και όργανα που απαιτούνται. Γράψτε τις αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια και χαρακτηρίστε τις. Εάν μετά την ηλεκτρόλυση η μάζα του καθοδικού ηλεκτροδίου αυξήθηκε κατά $0,3523\text{ g}$, υπολογίστε την απόδοση του ρεύματος της επιψευδαργύρωσης. Δίδονται $Ar_{\text{Zn}}=65,4$ και $F=96485\text{ C}$.

Κύκλωμα:



Αντιδράσεις:

(+) Άνοδος: $\text{Zn} - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}^{2+}$ οξείδωση

(-) Κάθοδος: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}$ αναγωγή

Υπολογισμοί:

Εμβαδόν επιφάνειας που επιμεταλλώνεται: $S=2 \times 4,2 \times 5,3=44,52\text{ cm}^2=0,4452\text{ dm}^2$

Ένταση ρεύματος ηλεκτρόλυσης: $i=I/S \rightarrow I=i \times S = 2\text{ A/dm}^2 \times 0,4452\text{ dm}^2 = 0,89\text{ A}$

Η απόδοση του ρεύματος υπολογίζεται από τη σχέση:

$$A = \frac{m_{\text{Znπραγματικ ή}}}{m_{\text{Znθεωρητικ ή}}} 100$$

όπου η $m_{\text{Zn θεωρητικ ή}}$ υπολογίζεται από τον νόμο του Faraday:

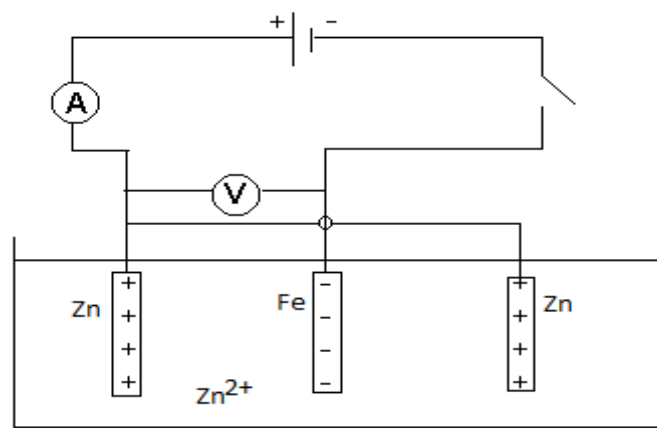
$$m_{\text{Znθεωρητικ ή}} = \frac{Ar}{n \cdot F} \cdot I \cdot t = \frac{65,4}{2 \cdot 96485} \cdot 0,89 \cdot 20 \cdot 60 = 0,3619\text{ g}$$

Η πραγματική μάζα είναι ίση με την αύξηση της μάζας του καθοδικού ηλεκτροδίου μετά την ηλεκτρόλυση, δηλαδή $0,3523\text{ g}$, επομένως:

$$m_{Znπραγματικ\ ή} = \frac{90}{100} \cdot 0,2745 = 0,2470\ g$$

2. Θέλετε να πραγματοποιήσετε επιψευδαργύρωση σιδήρου διαστάσεων 3cmx5cm με πυκνότητα ρεύματος $i=3A/dm^2$ και διάρκεια ηλεκτρόλυσης $t=15min$. Σχεδιάστε το απαιτούμενο κύκλωμα και σημειώστε σε αυτό τα υλικά και όργανα που απαιτούνται. Γράψτε τις αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια και χαρακτηρίστε τις. Υπολογίστε τη μάζα του ψευδαργύρου που θα αποτεθεί στην επιφάνεια του σιδήρου, εάν η απόδοση του ρεύματος της επιψευδαργύρωσης είναι 90%. Δίδονται $Ar_{Zn}=65,4$ και $F=96485\ C$.

Κύκλωμα:



Αντιδράσεις:

(+) 'Ανοδος: $Zn - 2e^- \longrightarrow Zn^{2+}$ οξείδωση

(-) Κάθοδος: $Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$ αναγωγή

Υπολογισμοί:

Εμβαδόν επιφάνειας που επιμεταλλώνεται: $S=2 \times 3 \times 5=30\ cm^2=0,3\ dm^2$

Ένταση ρεύματος ηλεκτρόλυσης: $i=I/S \rightarrow I=i \times S = 3\ A/dm^2 \times 0,3\ dm^2 = 0,9\ A$

Από τον τύπο της απόδοσης ρεύματος μπορεί να υπολογιστεί η μάζα του ψευδαργύρου που θα αποτεθεί ($m_{Znπραγματική}$):

$$A = \frac{m_{Znπραγματικ\ ή}}{m_{Znθεωρητικ\ ή}} 100 \rightarrow m_{Znπραγματικ\ ή} = \frac{A}{100} \cdot m_{Znθεωρητικ\ ή}$$

όπου η $m_{Zn\ θεωρητική}$ υπολογίζεται από τον νόμο του Faraday:

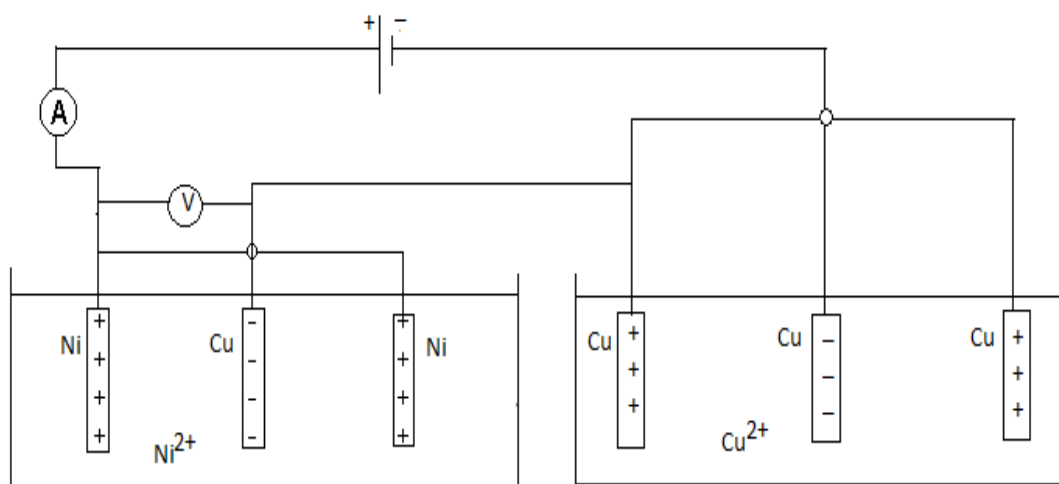
$$m_{Znθεωρητικ\ ή} = \frac{Ar}{n \cdot F} \cdot I \cdot t = \frac{65,4}{2 \cdot 96485} \cdot 0,9 \cdot 15 \cdot 60 = 0,2745\ g$$

Επομένως:

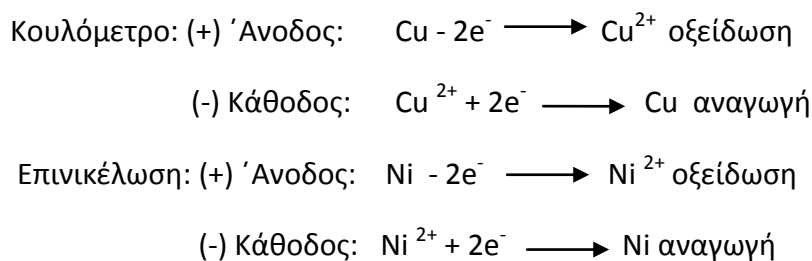
$$m_{\text{Znπραγματικ}} \text{ ή } = \frac{90}{100} \cdot 0,2745 = 0,2470 \text{ g}$$

3. Σε κελί επινικέλωσης χαλκού συνδέουμε σε σειρά κουλόμετρο χαλκού. Οι διαστάσεις του αντικειμένου που επινικελώνεται είναι 10cmx5cmx1mm. Μετά από ηλεκτρόλυση διάρκειας 1h 30 min παρατηρείται αύξηση της μάζας του καθοδικού ηλεκτρόδιου στο κελί της επινικέλωσης κατά 4,3313 g και στο κουλόμετρο χαλκού κατά 5 g. Να σχεδιαστεί το κύκλωμα και να σημειωθούν όλα τα όργανα και υλικά που απαιτούνται. Να γραφούν οι αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια και των δύο κελιών. Να υπολογιστεί η απόδοση του ρεύματος της επινικέλωσης και το μέσο πάχος της επινικέλωσης. Δίδονται $A_{\text{Cu}}=63,5$, $A_{\text{Ni}}=58,7$, $\rho_{\text{Ni}}= 8,91 \text{ g/cm}^3$, $F=96485 \text{ C}$.

Κύκλωμα:



Αντιδράσεις:



Υπολογισμοί:

Εμβαδόν επιφάνειας που επιμεταλλώνεται:

$$S = 2 \times (10 \times 5) + 2 \times (10 \times 0,1) + 2 \times (5 \times 0,1) = (100 + 2 + 1) \text{ cm}^2 = 103 \text{ cm}^2$$

Από το κουλόμετρο χαλκού μπορεί να υπολογιστεί το ολικό φορτίο που καταναλώθηκε για την επινικέλωση, επειδή τα δύο κελιά είναι συνδεδεμένα σε σειρά, οπότε το φορτίο που καταναλώθηκε στο κουλόμετρο ισούται με αυτό στο κελί της επινικέλωσης.

Για τον υπολογισμό λαμβάνουμε υπόψη ότι η απόδοση του ρεύματος στο κουλόμετρο είναι 100% (δεν υπάρχουν απώλειες), οπότε από τη μάζα του χαλκού που αποτίθεται στο καθοδικό ηλεκτρόδιο μπορεί να υπολογιστεί το ολικό φορτίο από τον νόμο του Faraday.

Η μάζα του χαλκού που αποτέθηκε στο καθοδικό ηλεκτρόδιο του κουλομέτρου είναι ίση με 5 g (από τα δεδομένα η αύξηση μάζας του καθοδικού ηλεκτροδίου οφείλεται στον χαλκό που αποτέθηκε στην κάθοδο του κουλομέτρου). Οπότε:

$$m_{Cu\text{πραγματικ ή}} = m_{Cu\text{θεωρητικ ή}} = \frac{Ar_{Cu}}{n \cdot F} \cdot Q_{ολικ ό} \Rightarrow Q_{ολικ ό} = \frac{5 \cdot 2 \cdot 96485}{63,5} = 15194 \text{ C}$$

Από το κελί της επινικέλωσης υπολογίζεται η μάζα του νικελίου που θα αποτίθετο θεωρητικά (εάν δεν υπήρχαν απώλειες) από το παραπάνω συνολικό φορτίο:

$$m_{Ni\text{θεωρητικ ή}} = \frac{Ar_{Ni}}{n \cdot F} \cdot Q_{ολικ ό} \Rightarrow m_{Ni\text{θεωρητικ ή}} = \frac{58,7}{2 \cdot 96485} \cdot 15194 = 4,6219 \text{ g}$$

Η πραγματική μάζα νικελίου που έχει αποτεθεί είναι από τα δεδομένα ίση με 4,3313 g, επομένως η απόδοση του ρεύματος της επινικέλωσης είναι:

$$A = \frac{m_{Ni\text{πραγματικ ή}}}{m_{Ni\text{θεωρητικ ή}}} 100 = \frac{4,3313}{4,6219} \cdot 100 = 93,71\%$$

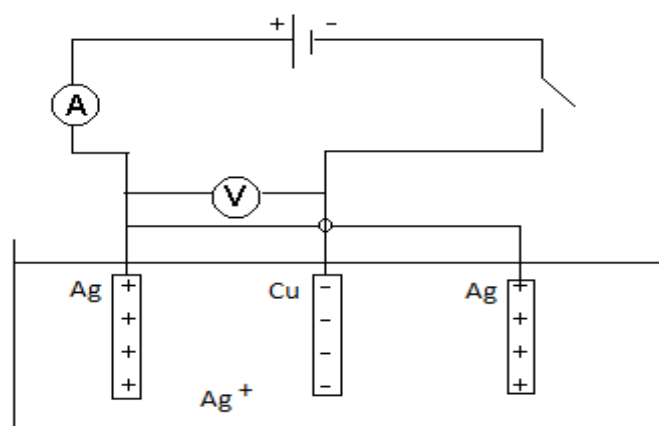
Για τον υπολογισμό του μέσου πάχους της επινικέλωσης (x) χρησιμοποιούμε τη σχέση της πυκνότητας του υλικού και εκφράζουμε τον όγκο του συναρτήσει του μέσου πάχους του στρώματος της επιμετάλλωσης:

$$\rho_{Ni} = \frac{m_{Ni}}{V_{Ni}} = \frac{m_{Ni}}{x \cdot S} \Rightarrow x_{Ni} = \frac{m_{Ni\text{πραγματικ ή}}}{\rho_{Ni} \cdot S} = \frac{4,3313}{8,91 \cdot 10^3} = 0,0047 \text{ cm} = 47 \mu\text{m}$$

(επειδή θέλουμε να υπολογίσουμε το πραγματικό πάχος της επιμετάλλωσης χρησιμοποιούμε στον υπολογισμό την πραγματική μάζα του νικελίου).

4. Θέλετε να επαργυρώσετε την συνολική επιφάνεια ελάσματος χαλκού διαστάσεων 5cmx2cm, με πάχος επιμετάλλωσης ίσο με 20μm. Σχεδιάστε το κύκλωμα και σημειώστε τα απαιτούμενα υλικά και όργανα. Επίσης γράψτε και χαρακτηρίστε τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια του ηλεκτρολυτικού κελιού. Εάν η πυκνότητα ρεύματος με την οποία πρέπει να κάνετε την ηλεκτρολυτική επαργύρωση είναι 2 A/dm² και η απόδοση του ρεύματος της επαργύρωσης είναι 90%, υπολογίστε την απαιτούμενη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Δίδονται Ar_{Ag}=107,87, F=96485 C, ρ_{Ag}=10,49 g/cm³.

Κύκλωμα:



Αντιδράσεις:

(+) Άνοδος: $\text{Ag} - e^- \longrightarrow \text{Ag}^+$ οξείδωση

(-) Κάθοδος: $\text{Ag}^+ + e^- \longrightarrow \text{Ag}$ αναγωγή

Υπολογισμοί:

Εμβαδόν επιφάνειας που επιμεταλλώνεται: $S = 2 \times 5 \times 2 = 20 \text{ cm}^2 = 0,2 \text{ dm}^2$

Ένταση ρεύματος ηλεκτρόλυσης: $i = I/S \rightarrow I = i \times S = 2 \text{ A/dm}^2 \times 0,2 \text{ dm}^2 = 0,4 \text{ A}$

Από τη σχέση της πυκνότητας του υλικού και το μέσο πάχος του στρώματος της επιμετάλλωσης μπορούμε να υπολογίσουμε τη μάζα του αργύρου:

$$\rho_{\text{Ag}} = \frac{m_{\text{Ag}}}{V_{\text{Ag}}} = \frac{m_{\text{Ag}}}{x \cdot S} \Rightarrow m_{\text{Agπραγματικ ή}} = \rho_{\text{Ag}} \cdot x_{\text{Ag}} \cdot S = 10,49 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 20 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot 20 \text{ cm}^2 = 0,4196 \text{ g}$$

Από τον τύπο της απόδοσης του ρεύματος μπορεί να υπολογιστεί η μάζα του αργύρου που θα αποτίθετο θεωρητικά εάν δεν υπήρχαν απώλειες ($m_{\text{Ag θεωρητικ ή}}$):

$$A = \frac{m_{\text{Agπραγματικ ή}}}{m_{\text{Agθεωρητικ ή}}} 100 \rightarrow m_{\text{Agθεωρητικ ή}} = \frac{m_{\text{Agπραγματικ ή}}}{A} 100 = 0,4662 \text{ g}$$

και στη συνέχεια από τον νόμο του Faraday υπολογίζεται ο χρόνος που απαιτείται για την επιμετάλλωση:

$$m_{\text{A θεωρητικ ή}} = \frac{Ar}{n \cdot F} \cdot I \cdot t \Rightarrow t = \frac{m_{\text{Agθεωρητικ ή}} \cdot n \cdot F}{Ar \cdot I} = \frac{0,4662 \cdot 1 \cdot 96485}{107,87 \cdot 0,4} = 1042 \text{ s} = 17,37 \text{ min}$$

5. Γαλβανικό στοιχείο αποτελείται από ημιστοιχεία Zn/Zn^{2+} (0,001M) και Sn/Sn^{2+} (0,1M). Ποια είναι η πολικότητα των δύο ημιστοιχείων και γιατί; Γράψτε και χαρακτηρίστε τις αντιδράσεις στους δύο πόλους του γαλβανικού στοιχείου. Υπολογίστε το δυναμικό του στους 25°C. Δίδονται τα κανονικά δυναμικά οξείδωσης $E^\circ \text{Zn}/\text{Zn}^{2+} = +0,7611 \text{ V}$, $E^\circ \text{Sn}/\text{Sn}^{2+} = +0,1406 \text{ V}$.

Επειδή $E^\circ \text{Zn}/\text{Zn}^{2+} > E^\circ \text{Sn}/\text{Sn}^{2+}$, ο Zn είναι δραστικότερος του Sn και έχει μεγαλύτερη προδιάθεση για οξείδωση από τον Sn. Επομένως το ημιστοιχείο Zn/Zn^{2+} θα είναι ο αρνητικός πόλος του στοιχείου και το ημιστοιχείο Sn/Sn^{2+} θα είναι ο θετικός.

(-) Άνοδος: $\text{Zn} - 2e^- \longrightarrow \text{Zn}^{2+}$ οξείδωση

(+) Κάθοδος: $\text{Sn}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}$ αναγωγή

Συνολική αντίδραση: $1 \text{ Zn} + 1 \text{ Sn}^{2+} \longrightarrow 1 \text{ Zn}^{2+} + 1 \text{ Sn}$

Από τον νόμο του Nernst υπολογίζεται το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου. Για 25°C ο νόμος του Nernst γράφεται ως εξής:

$$E_{\Gamma\Sigma} = E^\circ_{(-)} + E^\circ_{(+)} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[C_{(-)}]^\mu}{[C_{(+)}]^\nu}$$

Επομένως:

$$E_{\Gamma\Sigma} = +0,7611 + (-0,1406) - \frac{0,059}{2} \log \frac{[0,001]^1}{[0,1]^1} = 0,6205 + 0,059 = 0,6795 \text{ V}$$

Σημειώσεις επί της σχέσης του Nernst:

- Τα E° στη σχέση πρέπει να είναι αυτά που αντιστοιχούν στις αντιδράσεις που γίνονται στα αντίστοιχα ημιστοιχεία. Επομένως επειδή στην άνοδο (-) γίνεται οξείδωση και οι τιμές των κανονικών δυναμικών που δίδονται είναι τιμές κανονικών δυναμικών για αντιδράσεις οξείδωσης, οι τιμές των $E^\circ_{(-)}$ που θα χρησιμοποιηθούν στη σχέση είναι αυτές που δίδονται. Αντίθετα επειδή στην κάθοδο (+) γίνεται αναγωγή οι τιμές των $E^\circ_{(+)}$ που θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν πρέπει να είναι τιμές κανονικών δυναμικών αναγωγής, οι οποίες είναι ίσες και αντίθετες από αυτές που δίδονται.

Σε περίπτωση που δίδονται τα κανονικά δυναμικά αναγωγής, τότε το $E^\circ_{(+)}$ χρησιμοποιείται ως έχει και για το $E^\circ_{(-)}$ λαμβάνεται το δυναμικό οξείδωσης, δηλαδή αντιστρέφεται το πρόσημο του αντίστοιχου δυναμικού που δίδεται.

- Το n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται προκειμένου να γίνει η συνολική αντίδραση (στη συγκεκριμένη περίπτωση $n=2$).
- Οι εκθέτες μ και ν είναι οι στοιχειομετρικοί συντελεστές στη συνολική αντίδραση των αντίστοιχων ιόντων (στη συγκεκριμένη περίπτωση $\mu=\nu=1$).
- Το δυναμικό των γαλβανικών στοιχείων είναι πάντα θετικό. Εάν από τον νόμο του Nernst το δυναμικό βγει αρνητικό σημαίνει ότι έχει γίνει λάθος επιλογή πολικότητας των ημιστοιχείων.

6. Γαλβανικό στοιχείο αποτελείται από ημιστοιχεία Al/Al^{3+} (0,0001M) και Cu/Cu^{2+} (0,1M). Ποια είναι η πολικότητα των δύο ημιστοιχείων και γιατί; Γράψτε και χαρακτηρίστε τις αντιδράσεις στους δύο πόλους του γαλβανικού στοιχείου. Υπολογίστε το δυναμικό του στους 25°C. Δίδονται τα κανονικά δυναμικά οξείδωσης $E^\circ \text{Al}/\text{Al}^{3+} = +1,69 \text{ V}$, $E^\circ \text{Cu}/\text{Cu}^{2+} = -0,3441 \text{ V}$.

Επειδή $E^\circ \text{Al}/\text{Al}^{3+} > E^\circ \text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$, το Al είναι δραστικότερο του Cu και έχει μεγαλύτερη προδιάθεση για οξείδωση από τον Cu. Επομένως το ημιστοιχείο Al/Al^{3+} θα είναι ο αρνητικός πόλος του στοιχείου και το ημιστοιχείο Cu/Cu^{2+} θα είναι ο θετικός.

(-) Άνοδος: $\text{Al} - 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}^{3+}$ οξείδωση

(+) Κάθοδος: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$ αναγωγή

Για να γράψουμε τη συνολική αντίδραση πολλαπλασιάζουμε κατάλληλα τις δύο ημιαντιδράσεις ώστε ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσεται να είναι ίδιος και στις δύο ημιαντιδράσεις.

(-) Άνοδος: (2x) $2 \text{Al} - 2 \times 3 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Al}^{3+}$ οξείδωση

(+) Κάθοδος: (3x) $3 \text{Cu}^{2+} + 3 \times 2 \text{e}^- \longrightarrow 3 \text{Cu}$ αναγωγή

Συνολική αντίδραση: $2 \text{Al} + 3 \text{Cu}^{2+} \longrightarrow 2 \text{Al}^{3+} + 3 \text{Cu}$

Από τον νόμο του Nernst για 25°C υπολογίζεται το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου :

$$E_{\text{ΓΣ}} = +1,69 + (+0,3441) - \frac{0,059}{6} \log \frac{[0,0001]^2}{[0,1]^3} = 2,0341 + \frac{5}{6} 0,059 = 2,0341 + 0,0492 = 2,0833 \text{ V}$$

(αριθμός αναταλλασσόμενων ηλεκτρονίων για τη συνολική αντίδραση $n=6$).

7. Γαλβανικό στοιχείο αποτελείται από ημιστοιχεία Al/Al^{3+} (0,1M) και Al/Al^{3+} (0,0001M). Ποια είναι η πολικότητα των δύο ημιστοιχείων και γιατί; Γράψτε και χαρακτηρίστε τις αντιδράσεις στους δύο πόλους του γαλβανικού στοιχείου. Υπολογίστε το δυναμικό του στους 25°C. Δίδεται το κανονικό δυναμικό οξείδωσης $E^\circ \text{Al}/\text{Al}^{3+} = +1,69 \text{ V}$.

Οι αντιδράσεις που θα γίνουν στα δύο ημιστοιχεία είναι:

(-) Άνοδος: $\text{Al} - 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}^{3+}$ οξείδωση

(+) Κάθοδος: $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}$ αναγωγή

Συνολική αντίδραση: $\text{Al} + \text{Al}^{3+} \longrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Al}$

Εδώ επειδή πρόκειται για δύο ημιστοιχεία που διαφέρουν μόνο ως προς τις συγκεντρώσεις (γαλβανικά στοιχεία συγκέντρωσης), δεν έχουμε διαφορετικά E° να συγκρίνουμε ώστε να βρούμε την πολικότητα των ημιστοιχείων. Προκειμένου όμως το δυναμικό που θα υπολογιστεί από τον νόμο του Nernst να βγει θετικό, πράγμα που θα σημαίνει ότι η πολικότητα που θα χρησιμοποιηθεί για τους υπολογισμούς είναι η σωστή, θα πρέπει:

$$E_{r\Sigma} = E_{(-)}^o + E_{(+)}^o - \frac{0,059}{n} \log \frac{[C_{(-)}]^\mu}{[C_{(+)}]^\nu} > 0 \Rightarrow E_{r\Sigma} = +1,69 + (-1,69) - \frac{0,059}{3} \log \frac{C_{(-)}}{C_{(+)}} > 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{0,059}{3} \log \frac{C_{(-)}}{C_{(+)}} < 0 \Rightarrow \log \frac{C_{(-)}}{C_{(+)}} < 0 \Rightarrow \frac{C_{(-)}}{C_{(+)}} < 1 \Rightarrow C_{(-)} < C_{(+)}$$

Επομένως άνοδος (-) θα είναι το ημιστοιχείο με τη μικρότερη συγκέντρωση, δηλαδή το Al/Al^{3+} (0,0001M) και κάθοδος(+) το Al/Al^{3+} (0,1M).

Το δυναμικό του στοιχείου θα είναι:

$$E_{r\Sigma} = -\frac{0,059}{3} \log \frac{10^{-4}}{10^{-1}} = 0,059 \text{ V} > 0$$