

ELEKTROANALIZNE METODE

OSNOVE

Oksidacija- redukcija; Osnovni pojmi

Oksidacijsko redukcijske reakcije:
Reakcije, pri katerih poteka med reaktanti
prenos (izmenjava) elektronov.

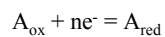
Reakcije navadno potekajo v raztopini.
Hkrati potekata oksidacija in redukcija.

Oksidanti

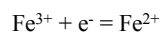
Oksidanti

- Zvrsti, ki sprejemajo elektrone. (Povzročajo
oksidacijo, sami se pri reakciji reducirajo)

Splošna reakcija:



Primer:

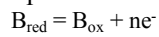


Reducenti

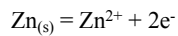
Reducenti

- Zvrsti, ki oddajajo elektrone (Povzročajo redukcijo, pri tem se oksidirajo)

Splošna reakcija :



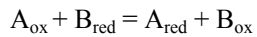
Primer:



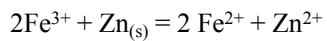
Oksidacijsko-redukcijska reakcija

Oksidanti sprejemajo elektrone od reducentov

Splošna reakcija:



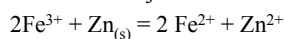
Primer:



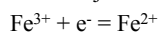
Oksidacijsko-redukcijska reakcija

Pri oksidacijsko redukcijski reakciji lahko torej ločimo oksidacijo in redukcijo:

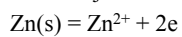
Celotna reakcija:



Redukcija:



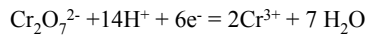
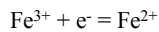
Oksidacija:



***Urejanje oksidacijsko-
redukcijskih reakcij:***

Primer:

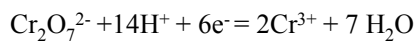
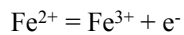
Uredite kemijsko enačbo za reakcijo Fe^{2+} s $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ v kisli raztopini!



***Urejanje oksidacijsko -
redukcijskih reakcij:***

Ena od gornjih reakcij mora potekati v nasprotno smer, kot je zapisana.

Na osnovi podatkov iz tabel (standardni elektrodni potenciali- definirali ga bomo kasneje) sklepamo, da se bo oksidiral železo

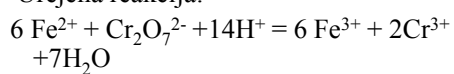


***Urejanje oksidacijsko -
redukcijskih reakcij:***

Pri urejanju enačb moramo poskrbeti, da bo število elektronov, ki sodelujejo pri obeh reakcijah, enako!

Prvo reakcijo moramo torej pomnožiti s 6!

Urejena reakcija:



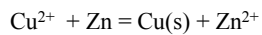
Oksidacija/redukcija

Oksidacijsko redukcijsko reakcijo lahko izvedemo na dva načina:

1. Z neposrednim stikom oksidacijskih in redukcijskih reagentov (reakcije v raztopinah!)

Npr. Košček cinka damo v raztopino bakrovih ionov

Poteče reakcija:



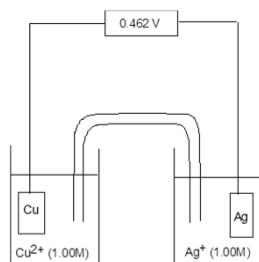
Oksidacija/redukcija

2. Reakciji lahko potekata ločeno:

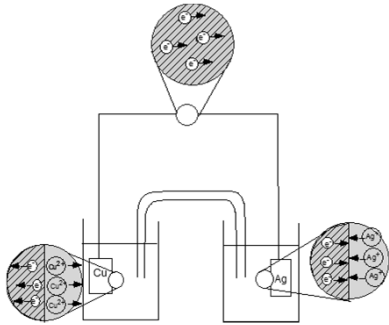
Elektrokemijski členi

Obe reakciji potekata ločeno v »pol členih«, ki sta med seboj povezana z elektrolitskim ključem

Shema elektrokemijskega člena

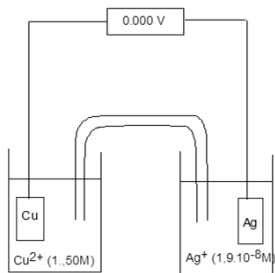


Elektrokemijski člen



Elektrokemijski člen

RAVNOTEŽJE

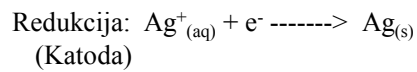
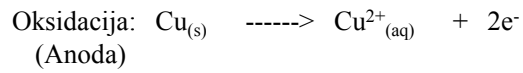


Elektrokemijski členi

- $\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ oksidacija
- $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}$ redukcija

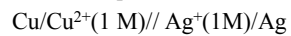
Elektrokemijski členi

Primer elektrokemijskega člena:



Elektrokemijski členi

Shematski prikaz člena:



Anoda Katoda

Anodo vedno pišemo na levi, koncentracija \Rightarrow
aktivnosti!, podrobnosti fizikalna kemija!

/ oznaka za fazno mejo

// elektrolitski ključ

Elektrolitski ključ:

Omogoča gibanje, prenos ionov, vendar
prepreči mešanje raztopin v obeh polčlenih

Nasičena raztopina KCl
(gibljivost K^+ in Cl^- podobna!)

Elektrokemijski člani

Elektrokemijske člene sestavljata dva polčlena.

Ločimo:

galvanske člene
elektrolizne člene

Elektrokemijski člani

Vrste elektrokemijskih členov:

Galvanski člani: Spontana reakcija,
Pri reakciji se sprošča električna energija

Elektrolizni člani: Nespontana reakcija
Za potek le-te je potrebna električna energija

Elektrokemijski člani

Reverzibilni člen:

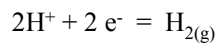
Reakcija lahko lahko teče v obe smeri!

Akumulatorske baterije

Elektrokemijski členi

Primeri nereverzibilnih reakcij:

Izločanje plina:



Nereverzibilne so tudi reakcije, katerih produkti so nestabilni.

Elektrodni potencial

Merilo za lastnost zvrsti za sprejemanje ali oddajanje elektronov

Nernstova enačba

Odvisnost potenciala od koncentracije podaja

Nernstova enačba:

Za reakcijo $a\text{A} + n\text{e}^- = b\text{B}$

ima naslednjo obliko:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{B}]^b}{[\text{A}]^a}$$

Pri 25°C: $E = E^\circ - 0,059/n \log \frac{[\text{B}]^b}{[\text{A}]^a}$

E° standardni elektrodni potencial

R plinska konstanta 8,314 J/mol

T absolutna temperatura

F Faradayeva konstanta 96500 As/mol

n število elektronov, ki v reakciji sodelujejo

[] a aktivnost

Pt, H₂(1atm)/HCl(0,01M)//Ag⁺(nas. KCl)/Ag

V tem primeru je koncentracija srebrovih ionov določena s topnostnim produktom AgCl ($1,8 \times 10^{-8} \text{M}$), in je odvisna od koncentracije Cl⁻

Standardni elektrodni potencial

Standardni elektrodni potencial:
Napetost člena, ki ga sestavlja izbrana elektroda (katoda) in standardna vodikova elektroda.

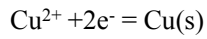
Potrebni so standardni pogoji!

Standardni elektrodni potencial

POGOJI:

- Aktivnost raztopljenih zvrsti 1,0 M
- Slabo topne zvrsti so pri pogoju nasičenja
- Plini, ki v reakcijah sodelujejo, so pri tlaku 1 atm (101,325 kPa, 1013,25 mbar, 760 mm Hg)
- Kovine so v električnem stiku
- Vse trdne snovi morajo biti v stiku s prevodno elektrodo

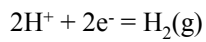
Standardni elektrodni potencial



$$E^\circ = 0,334 \text{ V}$$

Bakrova ploščica pomočena v 1M Cu^{2+} .

Izmerjeni potencial je 0,334 V



$$1\text{M} \quad 1 \text{ atm}$$

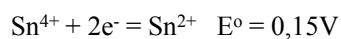
Standardni potenciali

Standardni redukcijski potenciali

Reakcija	E° , V
$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{HF}$	3,06
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- = \text{Ce}^{3+} \text{ (1MHCl)}$	1,28
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	0,800
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,440
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0,763
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	-1,66
$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$	-3,04

Izračun potenciala: primer (1):

Izračunajte potencial Pt elektrode, ki jo pomočimo v 0,1M raztopino Sn^{4+} in 0,01M Sn^{2+}



$$E = 0,15\text{V} - 0,0592/2 \log 0,01/0,1 = 0,18 \text{ V}$$

Izračun potenciala: primer (2):

Izračunajte potencial Pt elektrode, ki jo pomočimo v 0,05M raztopino $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ in 1,5M Cr^{3+} , če je $\text{pH} = 0,0$

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$$

$$E^\circ = 1,33 \text{ V}$$

$$E = E^\circ - 0,0592/6 \log [\text{Cr}^{3+}]^2 / [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}$$

$$= 1,33 \text{ V} - 0,0592/6 \log (1,5)^2 / (0,05)(1)^{14}$$

$$= 1,00 \text{ V}$$

Smer kemijske reakcije

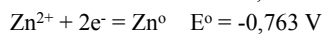
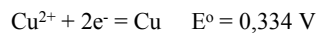
Če želimo predvideti smer reakcije, moramo določiti napetost člana. Standardni elektrodni potenciali se po dogovoru nanašajo na redukcije. Na osnovi tega definiramo napetost kot:

$$E_{\text{člena}} = E_{\text{katode}} - E_{\text{anode}}$$

$$E^\circ_{\text{člena}} = E^\circ_{\text{katode}} - E^\circ_{\text{anode}}$$

Smer kemijske reakcije

Primer člen baker-cink

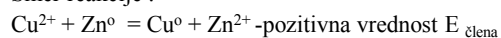


Napetost člana:

$$E_{\text{člena}} = E_{\text{katode}} - E_{\text{anode}}$$

$$E_{\text{člena}} = 1,097 \text{ V}$$

Smer reakcije :



—————>

