ELEKTROKEMIJA

OSNOVE

Oksidacija- redukcija; Osnovni pojmi

Oksidacijsko redukcijske reakcije:
Reakcije, pri katerih pride med reaktanti do prenosa (izmenjave) elektronov.

Reakcije navadno potekajo v raztopini
Hkrati potekata oksidacija in redukcija.

Oksidanti

Zvrsti, ki sprejemajo elektrone. (Povzročajo oksidacijo, sami se pri reakciji reducirajo)
Splošna reakcija:
$A_{ox} + ne^- = A_{red}$

Primer:
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$

Reducenti

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

Splošna reakcija :

$B_{red} = B_{ox} + ne$

Primer:

$Zn_{(s)} = Zn^{2+} + 2e$

Oksidacijsko-redukcijska reakcija

Oksidanti sprejemajo elektrone od reducentov

Splošna reakcija:

$A_{ox} + B_{red} = A_{red} + B_{ox}$

Primer:

$2Fe^{3+} + Zn_{(s)} = 2\ Fe^{2+} + Zn^{2+}$

Oksidacijsko-redukcijska reakcija

Pri oksidacijsko redukcijski reakciji lahko ločimo oksidacijo in redukcijo:

Celotna reakcija:

$2Fe^{3+} + Zn_{(s)} = 2\ Fe^{2+} + Zn^{2+}$

Redukcija:

$Fe^{3+} + e^{-} = Fe^{2+}$

Oksidacija:

$Zn(s) = Zn^{2+} + 2e$

Urejanje oksidacijsko-redukcijskih reakcij:

Primer: Uredite kemijsko enačbo za reakcijo Fe^{2+} s $Cr_2O_7^{2-}$ v kisli raztopini!

$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7\ H_2O$

Urejanje oksidacijsko - redukcijskih reakcij:

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

Na osnovi podatkov iz tabel (standardni elektrodni potenciali) sklepamo, da se bo oksidiralo železo

$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7\ H_2O$

Urejanje oksidacijsko - redukcijskih reakcij:

Poskrbeti moramo, da bo število elektronov, ki sodelujejo pri obeh reakcijah enako!

Prvo reakcijo moramo torej pomnožiti s 6!

Urejena reakcija:

$6\ Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 6\ Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$

Oksidacija/redukcija

Oksidacijsko redukcijsko reakcijo lahko izvedemo na dva načina:

1. Z mešanjem oksidacijskih in redukcijskih reagentov

Npr. Košček cinka damo v raztopino bakrovih ionov
Poteče reakcija:

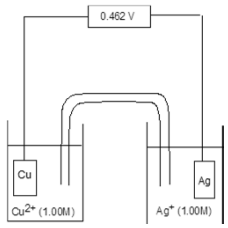
$Cu^{2+} + Zn_{(s)} = Cu_{(s)} + Zn^{2+}$

Oksidacija/redukcija

2. Elektrokemijski členi

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

Shema elektrokemijskega člena



Elektrokemijski členi

Primer elektrokemijskega člena:

Oksidacija: $Cu(s)$ ------> $Cu^{2+}(aq)$ + $2e^-$ (Anoda)

Redukcija: $Ag^+(aq) + e^-$ -------> $Ag(s)$ (Katoda)

Elektrolitski ključ:

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

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

Elektrokemijski členi

Elektrokemijske člene sestavljata dva polčlena.

galvanski členi
elektrolizni členi

Elektrokemijski členi

Vrste elektrokemijskih členov:
Galvanski členi: Spontana reakcija,
Pri reakciji se sprošča električna energija

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

Elektrokemijski členi

Reverzibilni člen:
Reakcija lahko lahko teče v obe smeri!

Akumulatorske baterije

Elektrokemijski členi

Primeri nereverzibilnih reakcij:

Izločanje plina:
$2H^+ + 2\ e^- = H_{2(g)}$

Nereverzibilne so tudi reakcije, katerih produkti so nestabilni.

Elektrodni potencial

Merilo za lastnost zvrsti za sprejemanje ali oddajanje elektronov

Elektrokemijski členi

Shematski prikaz člena:
$Cu/Cu^{2+}(1\ M)//\ Ag^{+}(1M)/Ag$
Anoda Katoda

Anodo vedno pišemo na levi
/ oznaka za fazno mejo
// elektrolitski ključ

$Pt,\ H_2(1atm)/HCl(0{,}01M)//Ag^{+}(nas)/Ag$

V tem primeru temelji koncentracija srebrovih ionov na topnostnem produktu AgCl
($1{,}8x10^{-10}M$), in je odvisna od koncentracije Cl^-

Nernstova enačba

Odvisnost potenciala od koncentracije podaja
Nernstova enačba:
Za reakcijo $A + ne^- = B$
$E = E^o - RT/(nF) \ln a_B/a_A$
Pri 25°C: $E = E^o - 0{,}059/n \log [B]^b/[A]^a$

E^o standardni elektrodni potencial
R plinska konstanta 8,314 J/°mol
T absolutna temperatura
F Faradayeva konstanta 96500 As
N število elektronov, ki v reakciji sodelujejo
a aktivnost

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:

- Koncentracija raztopljenih zvsti 1,0 M
- Slabo topne zvrsti so pri pogoju nasičenja
- Plini, ki v reakcijah sodelujejo, so pri tlaku 1 atm
- Kovine so v električnem stiku
- Vse trdne snovi morajo biti v stiku s prevodno elektrodo

Standardni elektrodni potencial

$Cu^{2+} + 2e^- = Cu(s)$

$E^o = 0{,}334$ V

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

Izmerjeni potencial je 0,334 V

$2H^+ + 2e^- = H_2(g)$

1M 1 atm

Standardni potenciali

Standardni redukcijski potenciali

Reakcija	E^o, V
$F_2 + 2H^+ + 2e = 2HF$	3,06
$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$ (1MHCl)	1,28
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	1,229
$Ag^+ + e^- = Ag$	0,800
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0,440
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0,763
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1,66
$Li^+ + e^- = Li$	-3,04

Smer kemijske reakcije

Če želimo predvideti smer reakcije, moramo določiti napetost člena. Standardni elektrodni potenciali se po dogovoru nanašajo na redukcije.

Na osnovi tega definiramo napetost kot:

$E_{člena} = E_{katode} - E_{anode}$

$E^o_{člena} = E^o_{katode} - E^o_{anode}$

Smer kemijske reakcije

Primer člen baker-cink

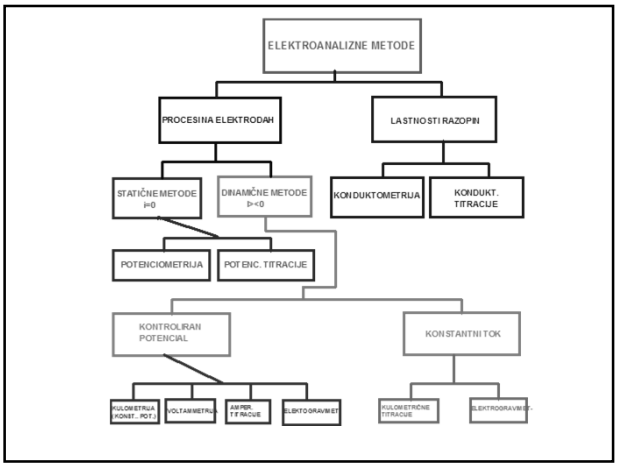
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu \quad E^o = 0{,}334$ V

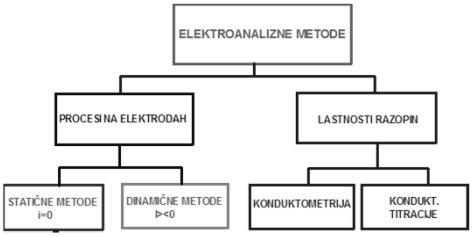
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn^o \quad E^o = -0{,}763$ V

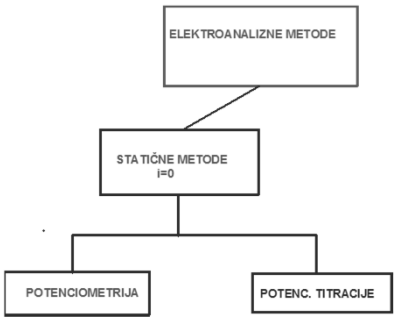
$E_{člena} = 1{,}097$ V

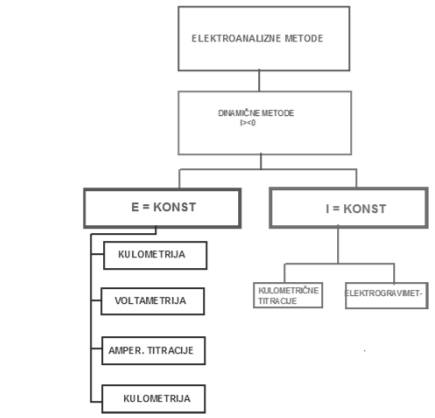
Smer reakcije :

$Cu^{2+} + Zn^o = Cu^o + Zn^{2+}$ -pozitivna vrednost $E_{člena}$









POTENCIOMETRIJA

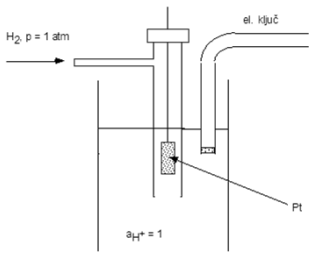
Elektrode

Referenčne elektrode
Indikatorske elektrode

Referenčne elektrode

Standardna vodikova elektroda
Shema:
Pt/H_2(1 atm), 1M H^+// $E^o = 0{,}00000$ V
Vsi standardni elektrodni potenciali so podani glede na standardno vodikovo elektrodo (SHE)- osnovna

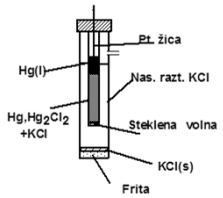
Standardna vodikova elektroda



Kalomelova elektroda

Kalomelova elektroda: Lahko uporabimo različno koncentracijo KCl!
0,1M: najmanj občutljiva na spremembe temperature
Nasičena kalomelova elektroda (SCE): enostavna za izdelavo in vzdrževanje
Potencial SCE:
E= 0,244 V

Shema kalomelove elektrode

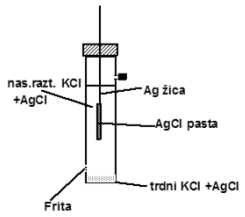


Potencial vs SCE

Če podajamo potencial proti nasičeni kalomelovi elektrodi, moramo upoštevati njen potencial (0,244 V).
Primeri:

	E^0_{SHE}	E^o_{SCE}
$Ag^+ + e^- = Ag$	0,800	0,556
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0,763	-1,007

Ag/AgCl referenčna elektroda



Indikatorske elektrode

Kovinske indikatorske elektrode
Inertne elektrode

Membranske indikatorske elektrode

Elektroda 1. reda

je kovinska elektroda (Ag, Cu, Hg, Cd, Pb), ki je v stiku z elektrolitom, katerega sestavni del so ioni te kovine

Primer: Ag/Ag^+

$Ag^+ + e <====> Ag \quad E^oAg^+/Ag = +0.799\ V$

$$E = E^0_{Ag^+/Ag} - 0{,}059 \log \frac{1}{[Ag^+]}$$

Elektroda 2. reda

kovinska elektroda, ki je v stiku z elektrolitom, nasičenim s težko topno soljo te kovine. Potencial elektrode je odvisen od aktivnosti aniona, ki tvori težko topno sol.

$AgCl(s) + e <======> Ag(s) + Cl^-$

Elektroda 2. reda

$$E = E^{\circ}_{Ag/Ag^+} + 0{,}059(\log Ksp - \log[Cl^-]) = 0{,}222V - 0{,}0059\log[Cl^-]$$

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[Cl^-]}$$

$$E = E^{\circ}_{Ag^+/Ag} - 0{,}059\log\frac{[Cl^-]}{K_{sp}}$$

Inertne elektrode

Če sta oksidirana in reducirana oblika določane zvrsti topni, uporabljamo za oksidacijsko redukcijske reakcije kot indikatorsko elektrodo kovinsko žico iz inertne kovine (zlato, platina). Potencial, ki ga kaže elektroda, je odvisen od razmerja med reducirano in oksidirano obliko.

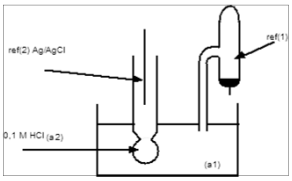
Inertne elektrode

Primer:

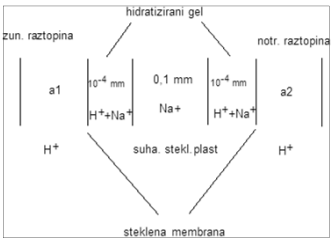
$$E = E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - 0{,}059 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

Membranske elektrode

a) tekočinske membranske elektrode
Steklena elektroda za merjenje pH



Steklena elektroda-shema



$H^+_{razt.} + Na^+_{gel-} <===> Na^+_{razt.} + H^+_{gel-}$

$a_2 = konst$

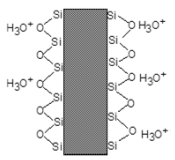
$E = K + 0.059 \log a_1 = K - 0.059\ pH$

$$E = K' + \frac{RT}{F} \ln\left[a_1 + k\left(\frac{\mu_B}{\mu_H}\right).b_1 \right]$$

Steklena elektroda - napake

- Alkalna napaka:
- Elektroda ne reagira samo na H_3O^+ ione, temveč tudi na K^+ in Na^+, kar je kritično, ko je: $[K^+]>[H_3O^+]$ (značilno za zelo alkalne raztopine!)
- Kislinska napaka: V zelo kislih raztopinah , kaže elektroda prenizke vrednosti

Steklena elektroda

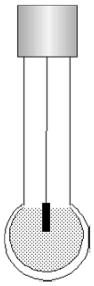


Encimske elektrode

Primer: stekleno elektrodo prevlečemo z gelom, ki je impregniran z encimom ureazo

Delovanje:
Urea prodira v gel, kjer jo ureaza spremeni v amonijev ion, ki vpliva na pH

Encimska elektroda

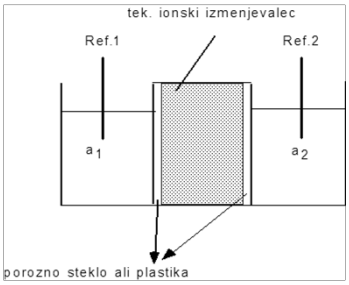


Ionoselektivne elektrode

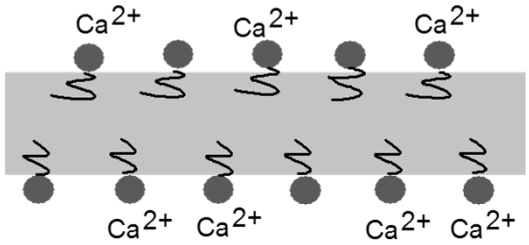
Komercialne ionoselektivne elektrode za naslednje ione: Cd^{2+}, Cu^{2+}, CN^-, F^-, Pb^{2+}, Ag^+, S^{2-}, Na^+, SCN^-.

Elektrode: NH_3, NH_4^+, SO_2, H_2SO_3, SO_3^{2-}, NO_2^-, NO_2, S^{2-}, H_2S, CN^-, HCN, F^-, HF itd.

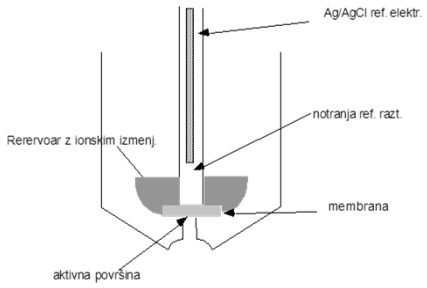
Tekočinska ionoselektivna elektroda



Tekočinska membrana



Tekočinska ionoselektrivna elektroda



Trdne ionoselektivne elektrode

Fluoridna ionoselektivna elektroda
Membrana je iz monokristala LaF_3, ki je zaradi večje prevodnosti dopiran z Eu ali drugimi elementi iz skupine redkih zemelj.

Elektroda ima 1000 krat večjo občutljivost za F^- kot za ostale anione.

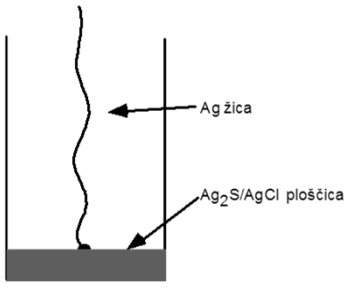
$$E = K - 0{,}059.\log a_{F^-}$$

Trdne ionoselektivne elektrode

- F^- elektroda:
- Membrana iz LaF_3

- Ostale temeljijo na adsorpciji primarnih ionov
- Npr. Cl^- elektroda

Trdne membrane



Izračun potenciala: primer (1):

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

$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$ $E^o = 0,15V$

E = 0,15V – 0,0592/2 log 0,01/0,1 = 0, 18 V

Izračun potenciala: primer (2):

Izračunajte potencial Pt elektrode, ki jo pomočimo v 0,05M raztopino $Cr_2O_7^{2-}$ in 1,5M Cr^{3+}, če je pH =0,0!

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$

$E^o = 1,33$ V

$E = E^o - 0,0592/6 \log [Cr^{3+}]^2/[Cr2O7^{2-}][H^+]^{14}$
$= 1,33 V - 0,0592/6 \log (1,5)^2/(0,05)(1)^{14}$
$= 1,00 V$

Potenciometrija

Odvisnost potenciala od koncentracije zvrsti lahko uporabimo za določevanje koncentracij
Potenciometrične metode.
Najpreprostejši primer:
Kovinsko žico pomočimo v raztopino njenih ionov

$Ag^+ + e = Ag$
$Cu^{2+} + 2e = Cu$
$Zn^{2+} + 2e = Zn$

Primer:

Srebrovo žico pomočimo v raztopino srebrovih ionov. Izmerjeni potencial je 0,692 V. Izračunajte koncentracijo Ag+ v raztopini!

$Ag^+ + e^- = Ag$ $\quad E^o = 0{,}800$ V

$E = E^o - 0{,}0592/1 \log 1/[Ag^+]$

$0{,}692 = 0{,}8000 + 0{,}0592 \log [Ag^+]$

$\log [Ag^+] = -1{,}08/0{,}0592$

$[Ag^+] = 1 \times 10^{-2}$M

Direktna potenciometrija

$E = E_{ref} - E_{ind} + E_j$

$$E_{ind} = K + \frac{0{,}059}{n} \log a_1$$

$$pM = -\log a_1 = \frac{(E - (E_{ref} + E_j - K)}{0{,}059} = \frac{E - K'}{0{,}059}$$

K' moramo določiti eksperimentalno s standardnimi raztopinami.

Potenciometrične titracije

Potenciometrične titracije

Merimo potencial po vsakem dodatku titrne raztopine. V začetku titracije so dodatki lahko veliki, v bližini ekvivalentne točke manjši I enaki, titriramo preko ekvivalentne točke.

Končno točko titracije določimo grafično, računsko (prvi odvod, drugi odvod) ali s titracijo do določenega potenciala (avtomatski titratorji).

Potenciometrične titracije