

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.

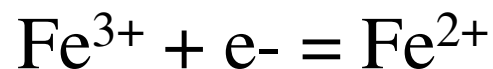
Oksidanti

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

Splošna reakcija:



Primer:



Reducenti

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

Splošna reakcija :



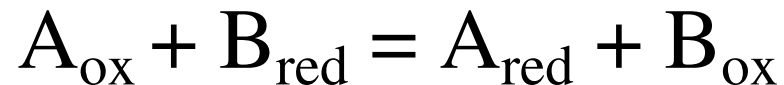
Primer:



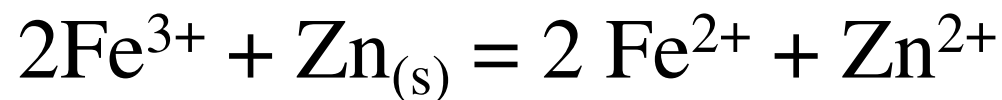
Oksidacijsko-redukcijska reakcija

Oksidanti sprejemajo elektrone od reducentov

Splošna reakcija:



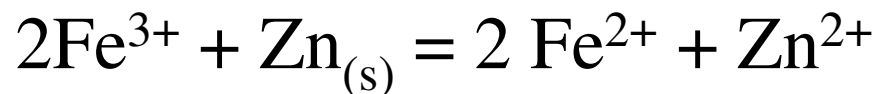
Primer:



Oksidacijsko-redukcijska reakcija

Pri oksidacijsko redukcijski reakciji lahko 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 poteči v nasprotno smer, kot je zapisana.

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

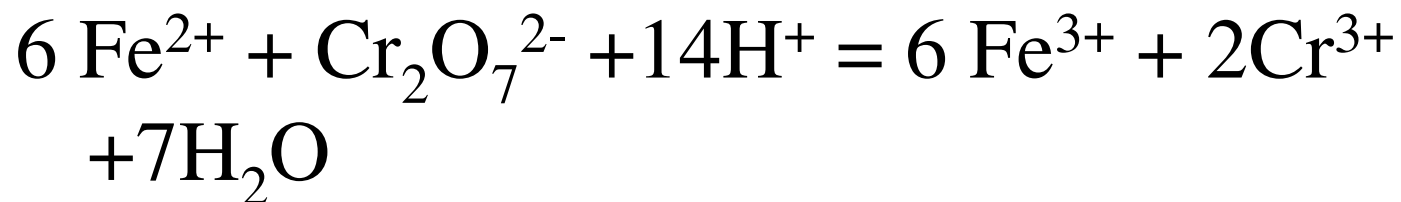


Urejanje oksidacijsko - redukcijskih reakcij:

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

Prvo reakcijo moramo torej pomnožiti s 6!

Urejena reakcija:



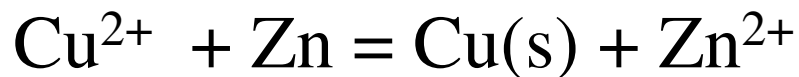
Oksidacija/redukcija

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:

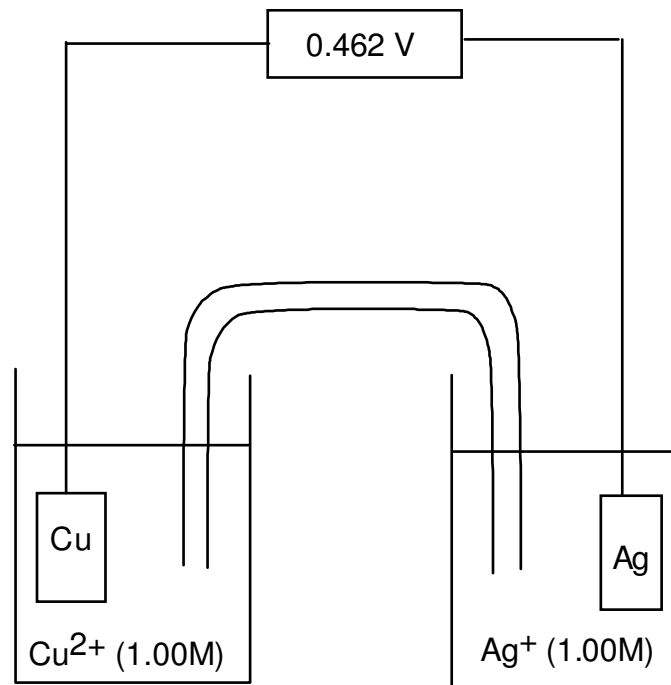


Oksidacija/redukcija

2. Elektrokemijski členi

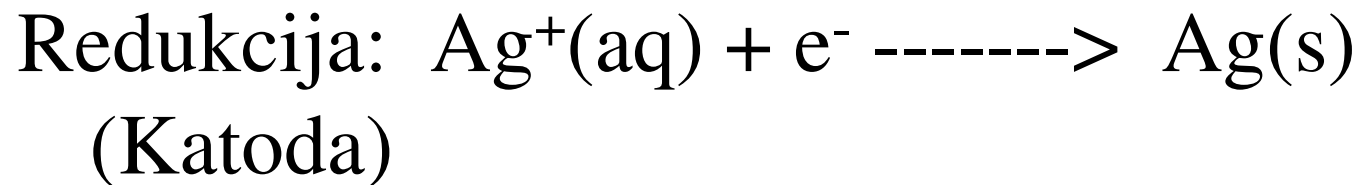
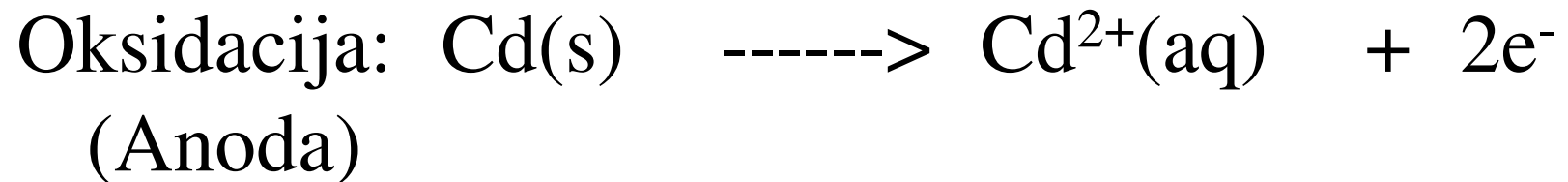
Obe reakciji potekata ločeno v »pol členih«, ki sta med seboj povezana z elektrolitskim ključem

Shema elektrokemijskega člana



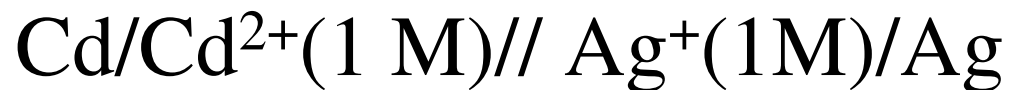
Elektrokemijski členi

Primer elektrokemijskega člena:



Elektrokemijski členi

Shematski prikaz člena:



Anoda

Katoda

Anodo vedno pišemo na levi

/ 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 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:

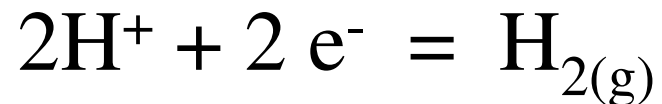
Reakcija lahko lahko teče v obe smeri!

Akumulatorske baterije

Elektrokemijski členi

Primeri nereverzibilnih reakcij:

Izločanje plina:



Nereverzibilne so tudi reakcije, katerih produkti so nestabilni.

Elektrodni potencial

Merilo za lastnost zvrsti za sprejemanje ali oddajanje elektronov

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

V tem primeru temelji koncentracija srebrovih ionov na topnostnem produktu AgCl (1,8x10⁻⁸M), in je odvisna od koncentracije Cl⁻

Nernstova enačba

Odvisnost potenciala od koncentracije podaja

Nernstova enačba:

Za reakcijo $A + ne^- = B$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_B}{a_A}$$

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

E° standardni elektrodni potencial

R plinska konstanta $8,314 \text{ J/}^\circ\text{mol}$

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 zvrsti 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

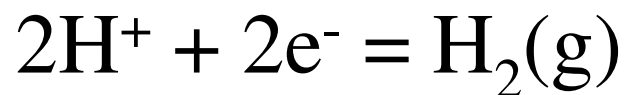
Standardni elektrodni potencial



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

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

Izmerjeni potencial je 0,334 V



1M 1 atm

Standardni potenciali

Standardni redukcijski potenciali

Reakcija	E° , 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 člana. Standardni elektrodni potenciali se po dogovoru nanašajo na redukcije.

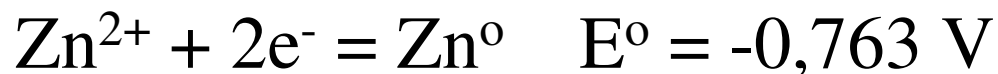
Na osnovi tega definiramo napetost kot:

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

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

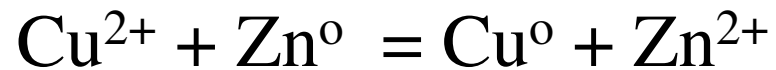
Smer kemijske reakcije

Primer člen baker-cink



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

Smer reakcije :



- pozitivna vrednost $E_{\text{člena}}$
pomeni, da reakcija poteka
spontano

- Izračunajte teoretični potencial sledečega člana in določite ali gre za galvanski ali elektrolitski člen. Po konvenciji je anoda napisana na levi.



Elektro-analizne metode

- Reakcije potekajo na površini
 - Statične metode
 - Potenciometrija
 - Dinamične metode
 - Voltometrija
 - Amperometrija
 - Elektrogravimetrija
 - Kulometrija
- Meritve lastnosti raztopine
 - Konduktometrija

POTENCIOMETRIJA

Elektrode

Referenčné elektrode

Indikatorske elektrode

Referenčné elektrode

Referenčne elektrode

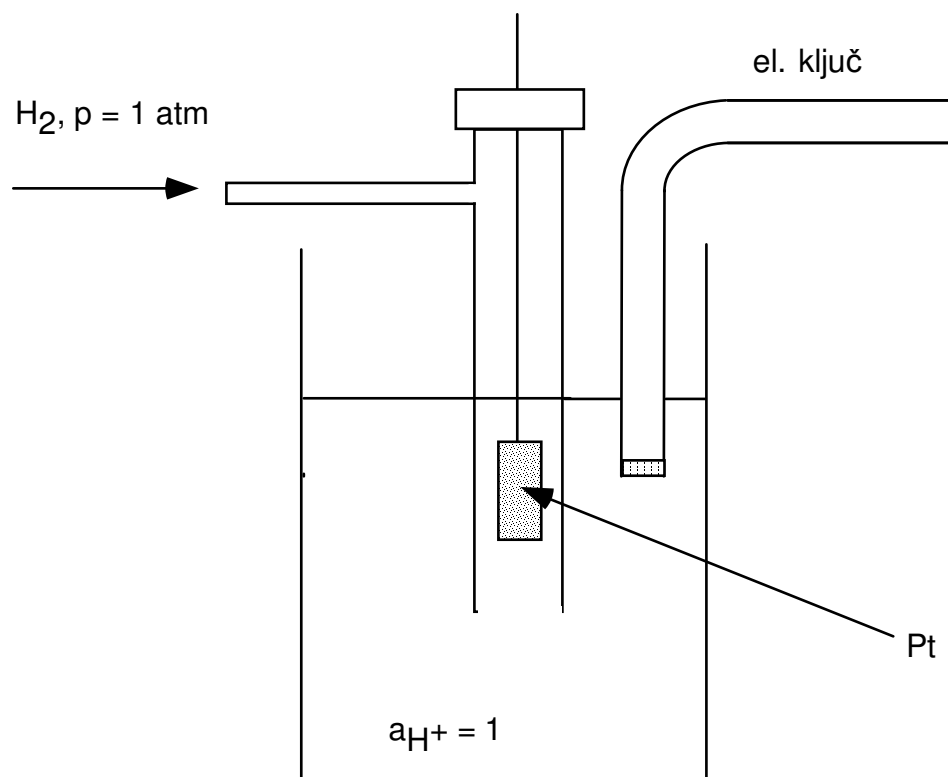
Standardna vodikova elektroda

Shema:

Pt/H₂(1 atm), 1M H⁺// E° = 0,00000 V

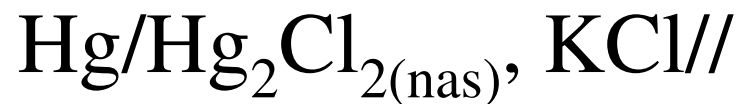
Vsi standardni elektrodni potenciali so podani
glede na standardno vodikovo elektrodo
(SHE)- osnovna

Standardna vodikova elektroda



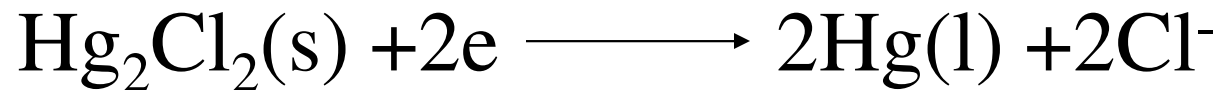
Kalomelova elektroda

Kalomelova elektroda

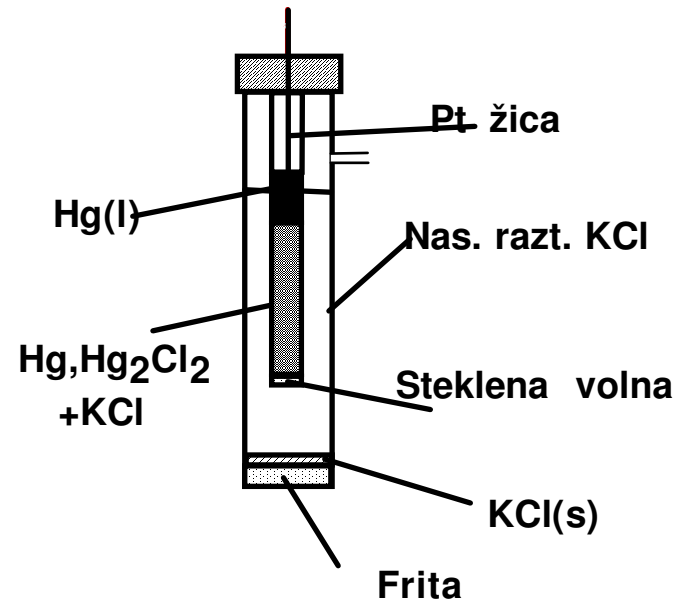


KCl vzdržuje stalno ionsko moč

Reakcija:



Shema kalomelove elektrode



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:

$$E = 0,244 \text{ V}$$

Potencial vs SCE

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

Primeri:

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

Ag/AgCl referenčná elektroda

