

## 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.

---

---

---

---

---

---

---

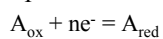
---

### ***Oksidanti***

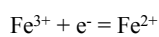
#### Oksidanti

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

Splošna reakcija:



Primer:




---

---

---

---

---

---

---

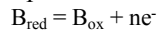
---

### ***Reducenti***

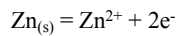
#### **Reducenti**

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

Splošna reakcija :



Primer:




---

---

---

---

---

---

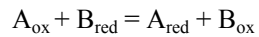
---

---

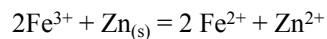
### ***Oksidacijsko-redukcijska reakcija***

Oksidanti sprejemajo elektrone od reducentov

Splošna reakcija:



Primer:




---

---

---

---

---

---

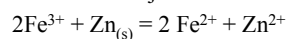
---

---

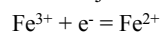
### ***Oksidacijsko-redukcijska reakcija***

Pri oksidacijsko redukcijski reakciji lahko torej ločimo oksidacijo in redukcijo:

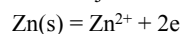
Celotna reakcija:



Redukcija:



Oksidacija:




---

---

---

---

---

---

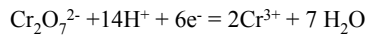
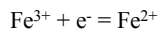
---

---

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

Primer:

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




---

---

---

---

---

---

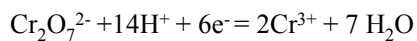
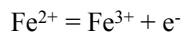
---

---

***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




---

---

---

---

---

---

---

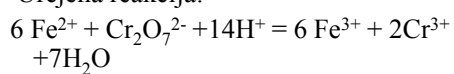
---

***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:




---

---

---

---

---

---

---

---

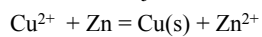
### ***Oksidacija/redukcija***

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

---

---

---

---

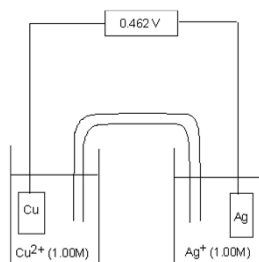
---

---

---

---

### ***Shema elektrokemijskega člena***




---

---

---

---

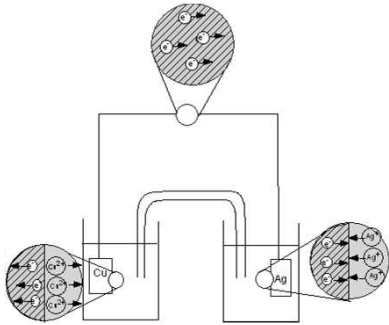
---

---

---

---

**Elektrokemijski člen**




---

---

---

---

---

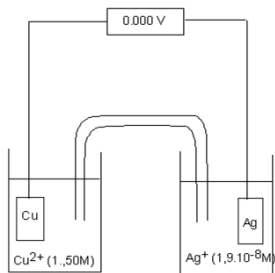
---

---

---

**Elektrokemijski člen**

RAVNOTEŽJE




---

---

---

---

---

---

---

---

**Elektrokemijski členi**

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

---

---

---

---

---

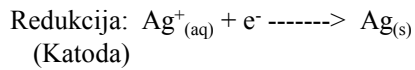
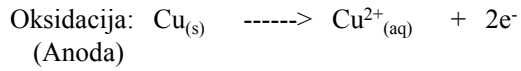
---

---

---

### ***Elektrokemijski členi***

Primer elektrokemijskega člena:




---

---

---

---

---

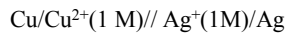
---

---

---

### ***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  $\text{K}^+$  in  $\text{Cl}^-$  podobna!)

---

---

---

---

---

---

---

---

### ***Elektrokemijski členi***

Elektrokemijske člene sestavljata dva polčlena.

Ločimo:

galvanske člene  
elektrolizne člene

---

---

---

---

---

---

---

---

### ***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

---

---

---

---

---

---

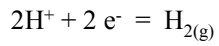
---

---

### *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

---

---

---

---

---

---

---

---

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

$E^\circ$  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, H<sub>2</sub>(1atm)/HCl(0,01M)//Ag<sup>+</sup>(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<sup>-</sup>

---

---

---

---

---

---

---

---

### ***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

---

---

---

---

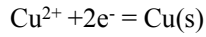
---

---

---

---

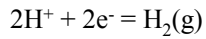
Standardni elektrodni potencial



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

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

Izmerjeni potencial je 0,334 V



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

---

---

---

---

---

---

---

---

### ***Standardni potenciali***

Standardni redukcijski potenciali

Reakcija	$E^\circ$ , 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

---

---

---

---

---

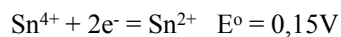
---

---

---

### ***Izračun potenciala: primer (1):***

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



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

---

---

---

---

---

---

---

---

***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  $\text{Cr}^{3+}$ , 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:

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

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

---

---

---

---

---

---

---

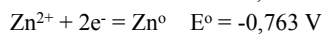
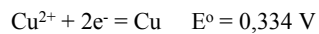
---

---

---

***Smer kemijske reakcije***

Primer člen baker-cink

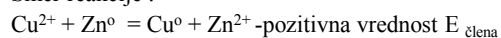


Napetost člana:

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

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

Smer reakcije :



—————>

---

---

---

---

---

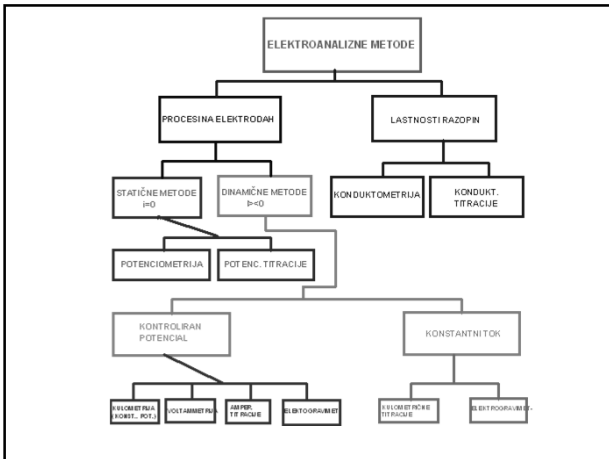
---

---

---

---

---




---

---

---

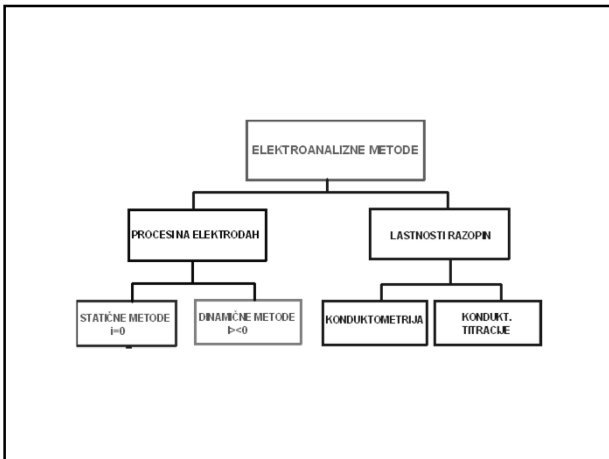
---

---

---

---

---




---

---

---

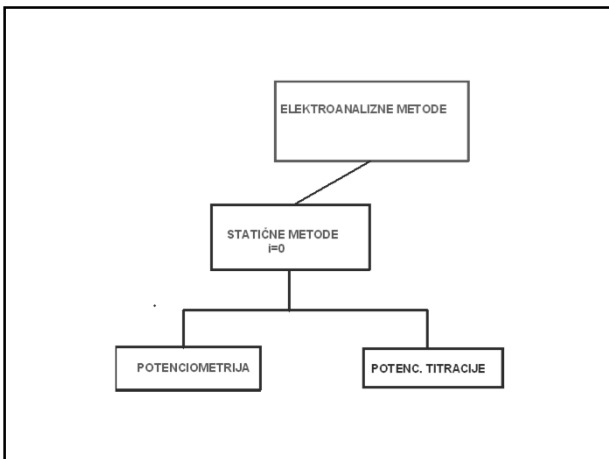
---

---

---

---

---




---

---

---

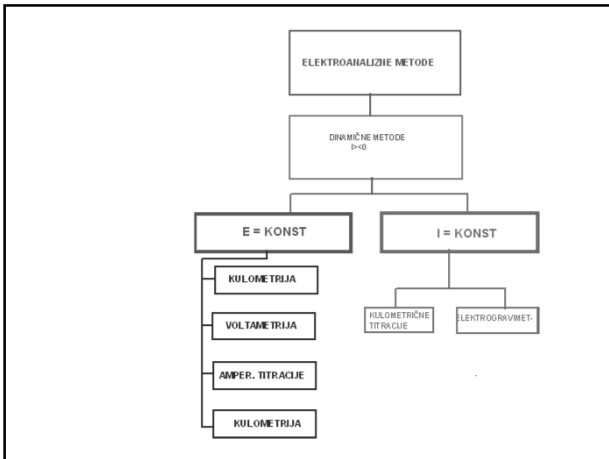
---

---

---

---

---



---

---

---

---

---

---

---

---