

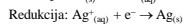
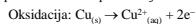
ELEKTROKEMIJA

- Povezuje področje električne vede s področjem kemijskih reakcij, je vez med njima.



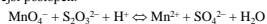
- Pri oksidacijsko – redukcijskih reakcijah je odločilen prenos elektronov .

- Celoten proces lahko opišemo z dvema polreakcijama :



- S pomočjo reševanja polreakcij lahko rešimo poljubno oksidacijsko – redukcijsko reakcijo.

- Obstaja tudi hitrejši postopek:



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.

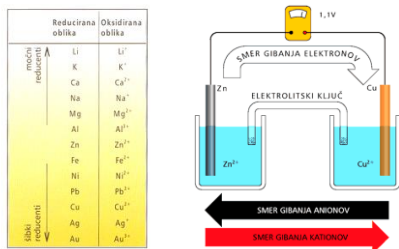
Oksidacijsko – redukcijske reakcije

To je verjetno najštevilčnejši tip reakcij, ki potekajo v naravi. Obsegajo npr.: gorenje (reakcije s kisikom), večina metaboličnih reakcij, ekstrakcije kovin iz rud in mnogo drugih reakcij v okolju.

Izraz oksidacija je sprva opisoval reakcije z O_2 .
Obraten proces, odvzem kisika so imenovali redukcija.

KEMIJSKE REAKCIJE V VODNIH RAZTOPINAH

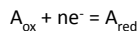
- Glede na to, kako močan reducent je posamezna kovina, so kovine razvrščene v redoks vrsto.



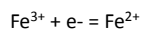
Oksidanti

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

Splošna reakcija:



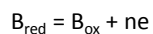
Primer:



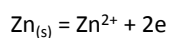
Reducenti

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

Splošna reakcija :



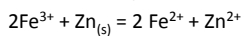
Primer:



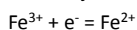
Oksidacijsko-redukcijska reakcija

Pri oksidacijsko redukcijski reakciji lahko ločimo oksidacijo in redukcijo:

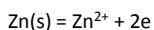
Celotna reakcija:



Redukcija:



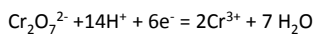
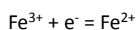
Oksidacija:



Urejanje oksidacijsko-redukcijskih reakcij:

Primer: Uredite kemijsko enačbo za reakcijo Fe^{2+} s

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ v kisli raztopini!

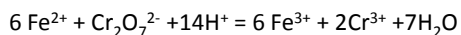


Urejanje oksidacijsko-redukcijskih reakcij:

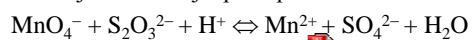
Poskrbeti moramo, da bo število elektronov, ki sodelujejo pri obeh reakcijah enako!

Prvo reakcijo moramo torej pomnožiti s 6!

Urejena reakcija:



• Obstaja tudi hitrejši postopek:



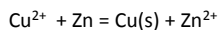
Oksidacija/redukcija

Oksidacijsko reduksijsko reakcijo lahko izvedemo na dva načina:

1. Z mešanjem oksidacijskih in reduksijskih reagentov

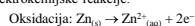
Npr. Košček cinka damo v raztopino bakrovih ionov

Poteče reakcija:

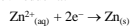


ELEKTROKEMIJA

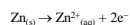
- Kvalitativni opis elektrokemijskega polčlena: v kisló raztopino ZnSO_4 pomočimo žico iz Zn, potečejo elektrokemijske reakcije:



- Istočasno se del $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$ ionov reducira:



- Vzpostavi se ravnotežje



- Pomočno žico imenujemo elektroda. Med površino in raztopino je ravnotežje, ki ga imenujemo elektrolitsko ravnotežje.

- Če združimo – povežemo dva taka polčlena, v enem je cink v drugem je baker, dobimo napetostni – elektrolitski člen

Oksidacija/redukcija

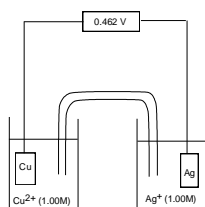
2. Elektrokemijski členi

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

ELEKTROKEMIJA

- Vsak elektrokemijski člen je sestavljen iz dveh elektrod: anode, na kateri poteka oksidacija in katode na kateri poteka redukcija.
- Elektroni potujejo od anode h katodi.
- Kot je razlika višine padca vode merilo potencialne dobljene energije iz elektrarn, je to merilo pri elektrokemijskih členih električni potencial, ki ga merimo v voltih (V) in je energija na enoto naboja, ko le ta teče ($1J/C = 1V$).
- Elektrokemijske člene opišemo in predstavimo po pravilih:
 1. Anodo vedno napišemo na levo stran zapisa.
 2. Katoda je vedno na desni strani zapisa.
 3. Z enojno navpično črto predstavimo fazno mejo (elektroda – raztopina, elektroda – plin).
 4. Z dvojnima navpičnima črtama ponazorimo elektrolitski ključ ali propustno membrano, ki ločuje polčlena.

Shema elektrokemijskega člena



Elektrokemijski členi

Primer elektrokemijskega člena:

Oksidacija: $Cd(s) \rightarrow Cd^{2+}(aq) + 2e^-$ (Anoda)

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

Elektrokemijski členi

Shematski prikaz člena:

$\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}(1\text{ M})//\text{Ag}^+(1\text{ M})/\text{Ag}$

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

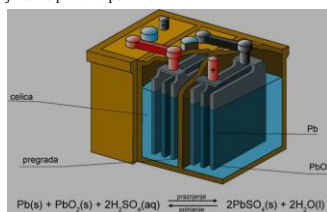
Reverzibilni člen:

Reakcija lahko teče v obe smeri!

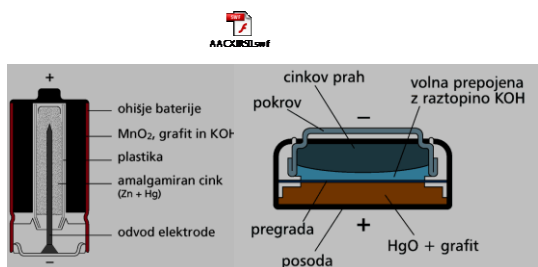
Akumulatorske baterije

ELEKTROKEMIJA

- Akumulatorji: V litijevih baterijah je reductent litij, kot oksidant uporabljamo različne snovi: zmes kromovih oksidov, MnO_2 , tionilov klorid SOCl_2 ali Bi_2O_3 . Akumulatorje lahko ponovno polnimo.



ELEKTROKEMIJA



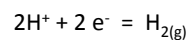
ELEKTROKEMIJA

- Pri členih pri katerih potekajo reakcije v polčlenih spontano, dobivamo napetost, take člene imenujemo galvanski členi.
 - V primeru ko potekajo v polčlenih reakcije zaradi uporabe zunanega vira energije, take člene imenujemo elektrolitski.
 - Galvanske člene uporabljamo za proizvodnjo elektrike:
1. Baterije in akumulatorji so galvanski členi, ki jih uporabljamo in srečujemo vsak dan. Če v galvanskih členih ni raztopine, jih imenujemo **suh členi**.

Elektrokemijski členi

Primeri nereverzibilnih reakcij:

Izločanje plina:



Nereverzibilne so tudi reakcije, katerih produkti so nestabilni.

ELEKTROKEMIJA

- Pri ugotavljanju poteka elektrokemijski reakcij v takem členu nam pomaga elektronapetostna vrsta kovin:

	Reducirana oblika	Oksidirana oblika
↑ večji potenciali	Li	Li ⁺
	K	K ⁺
	Ca	Ca ²⁺
	Na	Na ⁺
	Mg	Mg ²⁺
	Al	Al ³⁺
	Zn	Zn ²⁺
	Fe	Fe ²⁺
	Ni	Ni ²⁺
	Pb	Pb ²⁺
↓ manjši potenciali	Cu	Cu ²⁺
	Ag	Ag ⁺
	Au	Au ³⁺

ELEKTROKEMIJA

- Standardni elektrodni potencial:**
- Opisali in pogledali kako so sestavljeni elektrokemijski členi in kako lahko izmerimo potencial – napetost sestavljenega člana (iz dveh polčlenov).
- Lahko pa bi tudi izračunali potencial – napetost poljubnega sestavljenega člana, poznati moramo samo potenciale posameznih polčlenov.
- Potencial posameznega polčlena ne moremo izmeriti (potencial je diferenca).
- Rešitev je, da definiramo potencial izbranega polčlena pri točno določenih pogojih in sestavi. Skupaj sestavimo potem člen in izmerimo ali izračunamo potencial ali napetost tako sestavljenega člana.
- Kot standardni polčlen uporabljamo standardno vodikovo elektrodo, ki je sestavljena iz kisle raztopine HCl z aktivnostjo vodikovih ionov 1 (1M), v raztopino uvajamo vodik pri tlaku 1 bar \approx 1 atm in to pod elektrodo, ki je iz Pt.

Standardni elektrodni potencial

Standardni elektrodni potencial:

Napetost člana, ki ga sestavlja izbrana elektroda (katoda) in standardna vodikova elektroda.

Potrebni so standardni pogoji!

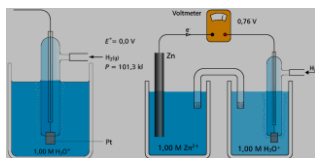
Standardni elektrodni potencial

POGOJI:

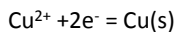
- Koncentracija raztopljenih zvrsti 1,0 M
- Slabo topne zvrsti so pri pogoju nasičenja
- Plini, ki v reakcijah sodelujejo, so pri tlaku 1 atm
- Kovine so v električnem stiku
- Vse trdne snovi morajo biti v stiku s prevodno elektrodo

ELEKTROKEMIJA

- Potencial nekega polčlena glede na vodikov polčen imenujemo **elektrodni potencial**. Potencial pri tlaku 101,3kPa in s koncentracijo ionov 1 mol L^{-1} imenujemo **standardni elektrodni potencial** E^\ominus



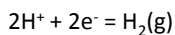
Standardni elektrodni potencial



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

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

Izmerjeni potencial je 0,334 V



1M 1 atm

ELEKTROKEMIJA

- Elektrodni potencial standardne vodikove elektrode je pri vseh temperaturah ena 0.
- Polčleni imajo pozitivni potencial, če v galvanskem členu z vodikovim polčlenom sprejemajo elektrone (so oksidanti).
- Podobno kot vodikov polčlen lahko tudi z drugimi nekovinami sestavimo polčlene. Pri takih parih izračunamo napetost galvanskega členu iz tabelarnih podatkov tako, da od polčlena, ki ima bolj pozitiven potencial, odštejemo potencial drugega polčlena.
- Kovine, ki imajo pozitivni elektrodni potencial, so šibkejši reducenti kot vodik, zato se v razredčenih raztopinah kislin ne morejo raztapljati.
- Standardna napetost čluna je torej razlika med standardnima napetostima katode in anode.
- $E^{\circ}_{\text{člen}} = E^{\circ}_{\text{katode}} - E^{\circ}_{\text{anode}}$



Standardni potenciali

Standardni redukcijski potenciali

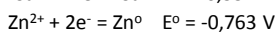
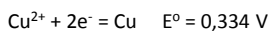
Reakcija	E° , V
$F_2 + 2H^+ + 2e^- = 2HF$	3,06
$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$ (1MHCl)	1,28
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	1,229
$Ag^+ + e^- = Ag$	0,800
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0,440
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0,763
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1,66
$Li^+ + e^- = Li$	-3,04

ELEKTROKEMIJA

Reakcije polčlenov	E° /V	Reakcije polčlenov	E° /V
$Li^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	-3,04	$2H_2O^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) + 2H_2O(l)$	0,00
$Cs^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Cs(s)$	-2,92	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	0,35
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	-2,87	$I_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$	0,62
$Na^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	-2,71	$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	0,80
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	-2,36	$Hg^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l)$	0,85
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	-1,66	$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-(aq)$	1,07
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	-0,76	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O$	1,33
$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	-0,74	$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	1,36
$S(s) + 2e^- \rightleftharpoons S^{2-}(aq)$	-0,48	$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	1,51
$Fe^{3+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	-0,44	$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-(aq)$	2,85
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	-0,25		
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	-0,13		

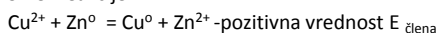
Smer kemijske reakcije

Primer člen baker-cink



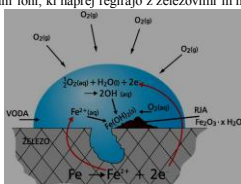
$$E_{\text{člena}} = 1,097 \text{ V}$$

Smer reakcije :



ELEKTROKEMIJA

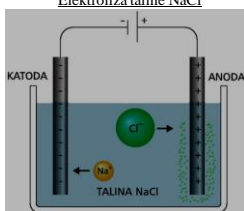
- Poznamo tudi negativne učinke elektrokemijskih reakcij med katerimi je najbolj razširjena korozija.
- Lahko bi rekli, da železo tvori z vodo in kisikom iz zraka neke vrste galvanski člen. Proces se začne, da nekeje na površini se malo železa raztopi (Fe^{2+}), elektroni potujejo skozi kovino in nekeje pridejo na površje ter reducirajo O_2 , pri tem nastanejo hidroksidni ioni, ki naprej reagirajo z železovimi in nastane rja.



ELEKTROKEMIJA

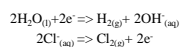
- Velika praktična uporaba elektrokemijskih reakcij je tudi površinska zaščita kovin, nanosi prevodnih plasti na keramiko, plastiko, tiskana vezja itd.
- Prav tako pridobivamo tudi nekatere kovine z elektrolizo.
- Redoks reakcije, ki potečejo pod vplivom enosmernega električnega toka imenujemo **elektroliza**. Elektroliza poteka samo, če snov prevaja električni tok.

Elektroliza taline NaCl

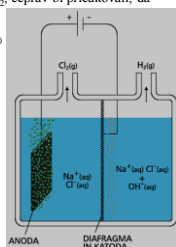


ELEKTROKEMIJA

- Anoda=>pozitivna, (+) nabita=>reakcija oksidacije
- Katoda=>negativna,(-) nabita=>reakcije redukcije
- Kadar poteka elektroliza v vodni raztopini, poteka v celici tudi elektroliza H₂O. Tako pri elektrolizi raztopine NaCl na katodi nastaja H₂, čeprav bi pričakovali, da bo nastal Na.

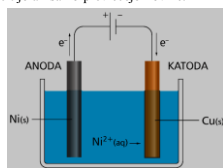


- V katodnem predelu raztopine nastaja NaOH.



ELEKTROKEMIJA

- Elektroliza je ena od pomembnih vej kemijske industrije. Pridobivamo nekatere kovine(Al), čistijo in rafinirajo nekatere kovine(Cu), pridobivajo NaOH in Cl₂, z galvanotehniko zaščitijo ali samo prevlečejo kovine.



- Množina snovi, ki nastane pri elektrolizi je odvisna od toka, ki teče med elektrodama in časa ko teče. Pri tem je važno, koliko elektronov sodeluje na anodi in katodi.

