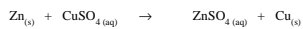
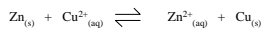


ELEKTROKEMIJA

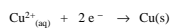
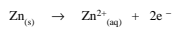
Elektrokemijski celeni



v bistvu to reakcijo lahko napišemo kot:



čink kaže večjo tendenco po oddajanju elektronov od bakra → čink je bolj **elektropozitiven** od bakra



Elektrone odvajamo preko zunanjega tokokroga ⇒
galvanski celen

Osnovna zgradba galvanskega celena:
elektroda | *elektrolit* | *elektroda*

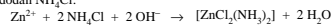
Daniellov celen (celen čink / baker)

Suhi celen (Leclanché)

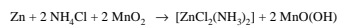
Neg. elektroda: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^{-}$;

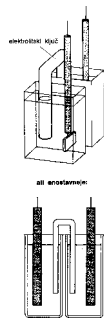
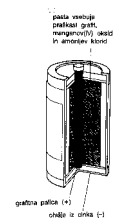
Poz. elektroda: $2 \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2e^{-} \rightarrow 2 \text{MnO}(\text{OH}) + 2 \text{OH}^{-}$

zakaj dodan NH_4Cl :



skupna reakcija v celenu:





SVINCENI AKUMULATOR

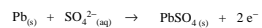
6 celic, vsaka napetost $-2\text{ V} \rightarrow \Sigma$ je 12 V

potekajo **reverzibilne** redoks reakcije

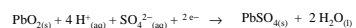
ogrodje elektrod iz zlitine svinca in antimona, na eni elektrodi nanešena plast gobastega svinca, na drugi PbO_2 (izmenično). Elektrolit je H_2SO_4

Praznjenje:

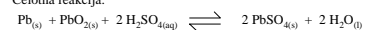
neg. elektroda:



poz. elektroda:



Celotna reakcija:



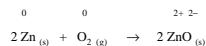
$\xrightarrow{\hspace{1cm}}$ praznjenje

$\xleftarrow{\hspace{1cm}}$ polnjenje

REDOKS REAKCIJE

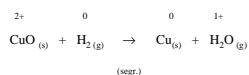
Oksidacija: (spajanje s kisikom)

- oddajanje elektronov
- zvišanje oksidacijskega števila



Redukcija: ("izgubljanje" kisika)

- sprejemanje elektronov
- znižanje (redukcija) oksidacijskega števila



Redoks reakcija je vsota delnih reakcij **redukcije** in **oksidacije**, elektroni prehajajo iz ene snovi na drugo.

Snov, ki povzroči redukcijo (npr. Zn) je **reducent** in se sam oksidira;

snov, ki povzroči oksidacijo (npr. Cu^{2+}) je **oksidant** in se sam reducira

Reševanje redoks reakcij oziroma enačb

ELEKTRODNI POTENCIALI

Galvanski člen:

sestavljen iz dveh polcelenov, povezanih preko ionskega prevodnika (elektrolitski ključ)

Polclem:

obicajno sestavljen iz kovinske elektrode in vodne raztopine ionov te kovine: kovina / kovinski ion

Poznamo še druge polcelene:

- inertna kovinska elektroda, potopljena v raztopino oksidirane in reducirane oblike ionov druge kovine (npr. $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$) \Rightarrow **redoks polclem**

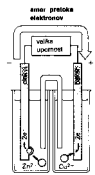
- **plinska elektroda** (npr. vodikova elektroda)

ELEKTRICNA NAPETOST GALVANSKEGA CLENA

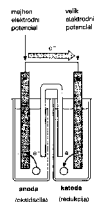
Negativno nabiti elektroni kažejo težnjo po pretakanju skozi zunanji tokokrog v območje s pozitivnim potencialom.

Npr.: Daniellov člen: elektroni se pretakajo iz Zn elektrode na Cu elektrodo \Rightarrow **Cu elektroda je pozitivna elektroda** (sliki 13.6 in 13.7)

Elektricna napetost clemna je mera za razliko v električnih potencialih med obema elektrodama. Odvisna je od koncentracije elektrolitov \rightarrow zato jo merimo pri toku 0 \Rightarrow imenujemo jo **reverzibilna električna napetost clemna**.



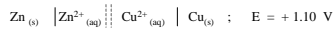
Slika 13.6 Relativni električni potenciali skleni za smer sprostitve elektronev



Slika 13.7 Definirje anode in katode za smer sprostitve elektronev

Dogovor o predznakah:

Daniellov člen ima napetost 1.10 V
(pri določenih koncentracijah)



Napetost člena zapišemo s predznakom, ki je enak predznaku naboja elektrode, ki je v zapisu na desni strani zapisa.



Katode in anode:

v vsakem elektrokemijskem členu je katoda elektroda, na kateri poteka redukcija, anoda pa elektroda, na kateri poteka oksidacija.

V galvanskih členih je pozitivna elektroda tista, na kateri elektroni vstopajo nazaj v člen, zato je to **katoda**, negativna elektroda pa je **anoda**.

Odvisnost napetosti galvanskih členov od koncentracije

Nernstova enačba:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

E° ... standardna napetost galv. člena
 z ... število elektronov (za $\text{Cu}^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow \text{Cu}^{\circ}$ je 2)
 F ... Faradayeva konstanta

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln Q ; \quad Q = \frac{[a_{\text{C}}]^c \cdot [a_{\text{D}}]^d}{[a_{\text{A}}]^a \cdot [a_{\text{B}}]^b}$$

Členi v ravnotežju:

Kadar je reakcija v členu v ravnotežju, je napetost člena enaka 0.

zato je $E = 0$, Q pa zamenjamo z ravnotežno konstanto K (ker je v ravnotežju $Q = K$):

$$0 = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln K, \text{ oziroma}$$

$$\ln K = \frac{z F E^{\circ}}{RT}$$

enačba povezuje ravnotežno konstanto K s standardno napetostjo člena

STANDARDNI ELEKTRODNI POTENCIALI

Standardna napetost galvanskega celena:

$$E^{\circ} = E^{\circ}(\text{desni polcnen}) - E^{\circ}(\text{levi polcnen})$$

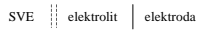
Merjenje elektrodnih potencialov

- merimo lahko le različne potencialov

Standardna vodikova elektroda : $E^{\circ} = 0$
(SVE)

- plin vodik v standardnem stanju
- vodikovi ioni v raztopini z aktivnostjo 1 (pH = 0)

Standardni elektrodni potencial kateregakoli polcena:



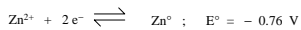
$$E^{\circ} = E^{\circ}(\text{desni polcnen}) - E^{\circ}(\text{SVE})$$

$$= E^{\circ}(\text{desni polcnen})$$

SVE je težko narediti, zato pogosto uporabljamo sekundarne standarde, npr. nasičena kalomelska elektroda, $E^{\circ} = + 0.246 \text{ V}$ pri 25°C (kalomel - staro ime za Hg_2Cl_2)

NAPETOST CELENA IN ELEKTRODNI POTENCIAL

Tabela vrednosti standardnih elektrodnih potencialov (oksidirane in reducirane oblike snovi, ki sodelujejo pri delni reakciji, npr.



Uporabimo jih lahko za izračun standardne napetosti poljubnega celena:



$$E^{\circ} = E^{\circ}(\text{desni polcnen}) - E^{\circ}(\text{levi polcnen})$$

Daniellov celen:

$$E^{\circ} = E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) - E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn})$$

$$= 0.34 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) = + 1.10 \text{ V}$$

Racunanje ravnotežnih konstant:

$$\ln K = zFE^{\circ} / RT$$

$$= zE^{\circ} / (25.7 \text{ mV}) \quad (\text{pri } 25^{\circ}\text{C})$$

Tabela 13.1 Standardni elektrodni potenciali pri 25°C , E° (V)

I. najboljše reducent		
$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$		-3.04
$\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}$		-2.92
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}$		-2.87
$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$		-2.71
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$		-2.63
$\text{Be}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Be}$		-1.85
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$		-1.66
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$		-0.76
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$		-0.44
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$		0.14
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$		-0.13
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$		0.00
$\text{AgBr} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$		0.07
$\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$		0.22
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$		0.34
$\text{Cu}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$		0.52
$\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$		0.54
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$		0.77
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$		0.79
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$		0.80
$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$		0.92
$\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$		1.07
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$		1.23
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$		1.23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$		1.33
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$		1.36
$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}$		1.50
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$		1.51
$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$		1.61
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$		1.69
$\text{F}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$		2.87
II. najboljše oksidant		

