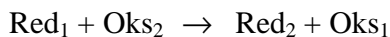


Elektrokemijski niz

Za dva redoks para, $\text{Oks}_1/\text{Red}_1$ i $\text{Oks}_2/\text{Red}_2$, u galvanskom članku definiranom kao:

$$EMS^{\circ} = E_2^{\circ} - E_1^{\circ},$$

vrijedi da je reakcija u članku



spontana, tj. odvija se od lijeva u desno, ako $EMS^{\circ} > 0 \text{ V}$, tj. da je $E_2^{\circ} > E_1^{\circ}$.

U reakciji članka Red_1 reducira Oks_2 pa kažemo da **Red_1 ima termodinamičku sklonost reduciranja Oks_2 ako je E_1° negativniji od E_2° , odnosno**

niži reducira višeg.

Primjer: $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ ($= -0.76 \text{ V}$) je niži (negativniji) od $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ ($= +0.34 \text{ V}$) pa cink ima termodinamičku sklonost reduciranja Cu^{2+} iona u vodenim otopinama.

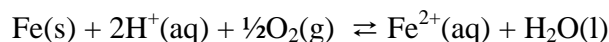
Redoks parovi poredani po opadajućim vrijednostima standardnog redukcijskog potencijala, čine **elektrokemijski niz**.

U elektrokemijskome nizu reducirani oblik tvari redoks para **smještenog niže reducira** oksidirani oblik tvari redoks para **smještenog više** u nizu.

Određivanje spontanog smjera reakcije

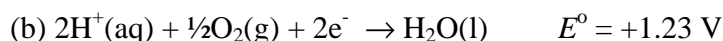
- Smjer spontanog zbivanja reakcije u članku određuje predznak elektromorne sile.
- **Pozitivni predznak potencijalne razlike znači** negativni predznak promjene reakcijske slobodne (Gibbsove) energije tj. **spontanost odvijanja reakcije s lijeva u desno**.

Primjer. Jedna od reakciji važnih pri rđanju željeza u kiselim sredinama je:

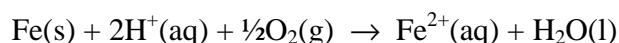
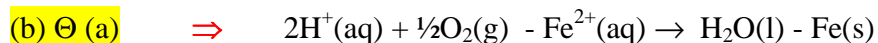


Da li se ta reakcija odvija spontano (s lijeva u desno) pri standardnim uvjetima i 298 K?

- Dvije polureakcije napisane u dogovornom obliku, tj, kao redukcije, i pripadajući im standardni potencijali jesu:



- Reakciju članka dobijemo tako da od reakcije (b) odbijemo reakciju (a)



Primjena iste operacije na potencijale daje $\Rightarrow EMS^\circ = +1.23 \text{ V} \ominus (-0.44 \text{ V}) = +1.67$

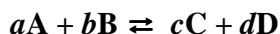
V.

- S obzirom da $EMS^\circ > 0 \text{ V}$, reakcija se odvija spontano (s lijeva u desno).

Nernstova jednadžba

Elektromotornu sila članka moguće povezati s aktivitetima sudionika reakcije članka, s obzirom da je reakcijska Gibbsova energija ovisna o aktivitetima sudionika reakcije.

Za općenito pisanu reakciju:



možemo omjere koncentracija izraziti kao:

$$Q = \prod a_i^\nu = a_A^a \times a_B^b \times a_C^c \times a_D^d \quad (\text{s } a \text{ su označeni aktiviteti})$$

iz kojeg se može izračunati promjena Gibbsove slobodne energije i elektromotorna sila:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = -\nu \cdot F \cdot EMS.$$

$$EMS = -\frac{\Delta_r G^0}{\nu F} - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

Prvi pribrojnik se sastoji od tri konstante koje možemo objediniti, pa pišemo:

$$EMS^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{\nu F},$$

gdje EMS^0 standardna elektromotorna sila članka.

$$EMS = EMS^0 - \frac{RT}{\nu F} \ln Q^1$$

Ova jednadžba, koja pokazuje odnos aktiviteta sudionika reakcije članka i njegove elektromotorne sile, zove se **Nernstova jednadžba**.

Nernstova jednadžba ima posebno veliku važnost u elektrokemiji jer pod određenim uvjetima omogućava izračunavanje ravnotežne konstante reakcije u članku, K .

Kada reakcija članka uđe u ravnotežu, tada je $Q = K$.

Reakcija članka u ravnoteži ne može proizvesti električni rad jer nema potencijalne razlike između elektroda, tj. $EMS = 0 \text{ V}$, te posljednju jednadžbu možemo pisati:

$$0 = EMS^0 - \frac{RT}{\nu F} \ln K$$

odnosno

$$\ln K = \frac{\nu \cdot F \cdot EMS^0}{R \cdot T}.$$

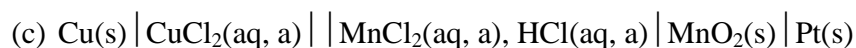
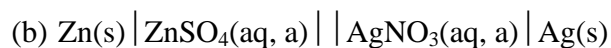
Ova izuzetno važna jednadžba omogućava izračunavanje ravnotežne konstante neke reakcije ako toj reakciji znademo standardnu elektromotornu silu.

¹ Isto što vrijedi za elektromotornu silu vrijedi i za potencijal electrode pa možemo pisati:

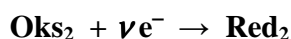
$$E = E^0 - \frac{RT}{\nu F} \ln Q.$$

SEMINAR

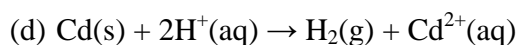
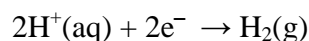
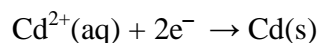
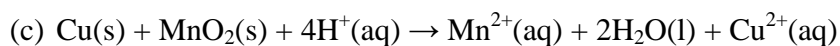
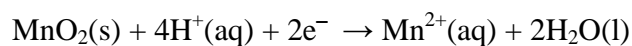
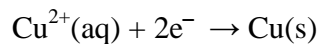
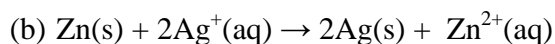
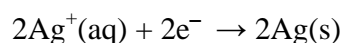
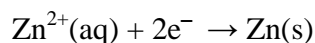
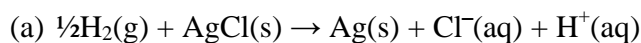
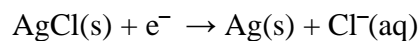
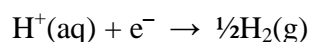
1. Napišite (dogovornim načinom) reakcije polučlanaka i slijedećih članaka:



Dogovorni način pisanja reakcija:

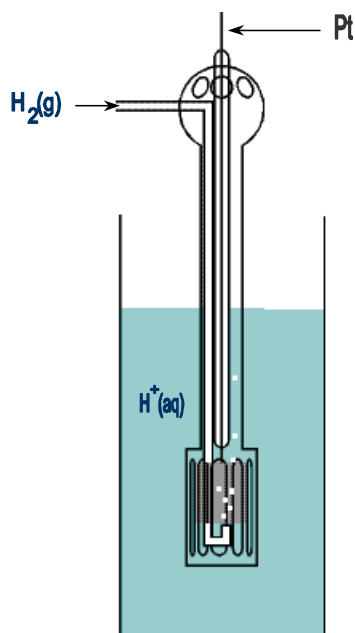


Rješenje:



2. Potencijal vodikove plinske elektrode uronjene u 0.5 M vodenu otopinu NH_3 na 25°C iznosi -0.68 V . Izračunajte konstantu ionizacije amonijaka u toj otopini.

Rješenje:



Polureakcija: $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$

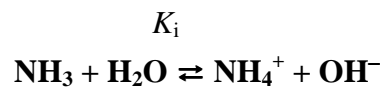
$$E_{\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})} = E_{\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})}^0 - \frac{RT}{F} \ln Q$$

$$E_{\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{P_{\text{H}_2(\text{g})}}}{a_{\text{H}^+(\text{aq})}}$$

$$E_{\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})} = 0.02568 \times \ln a_{\text{H}^+(\text{aq})}$$

$$a_{\text{H}^+(\text{aq})} = e^{\frac{E_{\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})}}{0.02568}}$$

$$a_{\text{H}^+(\text{aq})} = e^{\frac{-0.68}{0.02568}} = 3.16 \times 10^{-12}$$

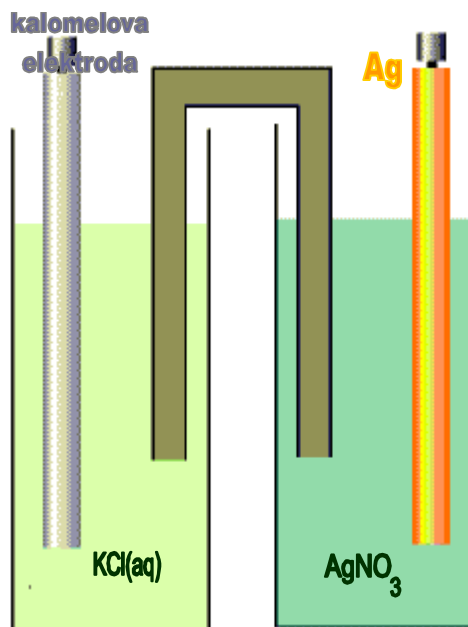


$$K_i = \frac{a_{\text{NH}_4^+} \times a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{NH}_3} \times a_{\text{H}_2\text{O}}} \cong \frac{(a_{\text{OH}^-})^2}{c_{\text{NH}_3} - a_{\text{OH}^-}} = \frac{\left(\frac{K_w}{a_{\text{H}^+}}\right)^2}{c_{\text{NH}_3} - \frac{K_w}{a_{\text{H}^+}}} = \frac{K_w^2}{a_{\text{H}^+} \left(a_{\text{H}^+} c_{\text{NH}_3} - K_w\right)}$$

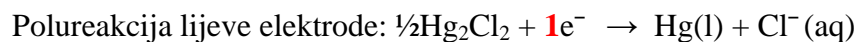
$$K_i = \frac{10^{-28}}{3.16 \times 10^{-12} \left(3.16 \times 10^{-12} \times 0.5 - 10^{-14}\right)} = 2.02 \times 10^{-5}$$

Konstanta ionizacije amonijaka u vodi na 25 °C je 2.02×10^{-5} .

3. Koliki je aktivitet Ag^+ iona u otopini na 25°C u koju je uronjena srebrna žica ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0.799\text{ V}$), koja povezana u članak s kalomelovom elektrodom ($E_{\text{kal}} = 0.242\text{ V}$) kao lijevom elektrodom daje elektromotornu silu od 300 mV .



Rješenje:



$$EMS = E_D - E_L = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{kal}} = \left(E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{\nu F} \ln Q \right) - E_{\text{kal}}$$

$$EMS = \left(E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a_{\text{Ag}(\text{s})}}{a_{\text{Ag}^+(\text{aq})}} \right) - E_{\text{kal}}$$

$$EMS = \left(E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{\nu F} \ln a_{\text{Ag}^+(\text{aq})} \right) - E_{\text{kal}}$$

$$\ln a_{\text{Ag}^+(\text{aq})} = \left(EMS + E_{\text{kal}} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 \right) \frac{\nu F}{RT}$$

$$a_{\text{Ag}^+(\text{aq})} = e^{\left(EMS + E_{\text{kal}} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 \right) \frac{\nu F}{RT}} = e^{(0.300\text{ V} + 0.242\text{ V} - 0.799\text{ V}) \frac{1 \times 96485.3\text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298\text{ K}}}$$

$$a_{\text{Ag}^+(\text{aq})} = 4.50 \times 10^{-5}$$

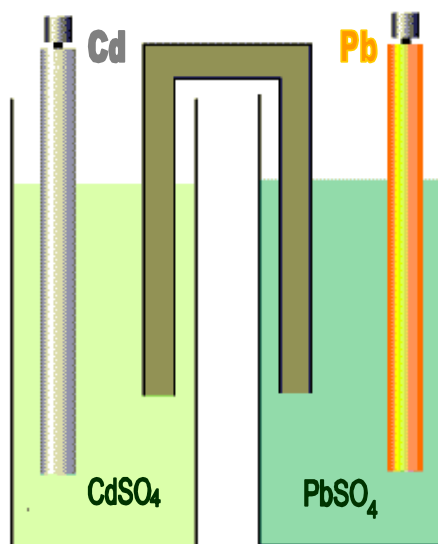
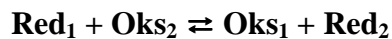
Aktivitet srebrnih iona u otopini u koju je uronjena srebrna elektroda je 4.50×10^{-5} .

4. Napišite izraz za konstantu ravnoteže reakcije $\text{Cd} + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{Pb}$ i izračunajte njenu vrijednost na 25 °C ako standardni potencijali redoks parova na toj temperaturi iznose:

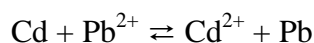
$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} = -130 \text{ mV}, \text{ a } E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} = -400 \text{ mV}.$$

Rješenje:

Reakcija članka:



Polureakcije:



$$K = \frac{a_{\text{Cd}^{2+}(\text{aq})} \times a_{\text{Pb}(\text{s})}}{a_{\text{Pb}^{2+}(\text{aq})} \times a_{\text{Cd}(\text{s})}} = \frac{a_{\text{Cd}^{2+}(\text{aq})}}{a_{\text{Pb}^{2+}(\text{aq})}}$$

$$\ln K = \frac{\nu \cdot F \cdot EMS^{\circ}}{R \cdot T} = \frac{\nu \cdot F \cdot (E_{\text{D}}^{\circ} - E_{\text{L}}^{\circ})}{R \cdot T} = \frac{\nu \cdot F \cdot (E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} - E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ})}{R \cdot T}$$

$$\ln K = \frac{2 \times 96485.3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \{-0.130 \text{ V} - (-0.400 \text{ V})\}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 21.03$$

⇓

$$K = e^{21.03} = 1.36 \times 10^9$$

5. Izračunajte standardnu elektromotornu silu članka koji se može konstruirati na temelju slijedeće kemijske reakcije: $0.5\text{H}_2(\text{g}) + \text{AgCl}(\text{s}) = \text{Ag}(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$. Pri izračunavanju koristite slijedeće podatke:

tvar	$\Delta_f G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{AgCl}(\text{s})$	-110
$\text{Ag}(\text{s})$	0
$\text{H}^+(\text{aq})$	0
$\text{Cl}^-(\text{aq})$	-131

Rješenje:

$$EMS^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{\nu F}$$

EMS° je moguće izračunati ako je poznata standardna reakcijska Gibbsova energija, $\Delta_r G^\circ$, i broj izmjenjenih elektrona, ν .

$$\Delta_r G^\circ = \sum \nu_p \Delta_f G^\circ - \sum \nu_r \Delta_f G^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = \nu_{\text{Ag}(\text{s})} \Delta_f G^\circ_{\text{Ag}(\text{s})} + \nu_{\text{H}^+(\text{aq})} \Delta_f G^\circ_{\text{H}^+(\text{aq})} + \nu_{\text{Cl}^-(\text{aq})} \Delta_f G^\circ_{\text{Cl}^-(\text{aq})} - \nu_{\text{H}_2(\text{g})} \Delta_f G^\circ_{\text{H}_2(\text{g})} - \nu_{\text{AgCl}(\text{s})} \Delta_f G^\circ_{\text{AgCl}(\text{s})}$$

$$\Delta_r G^\circ = 1 \times 0 \text{ kJ mol}^{-1} + 1 \times 0 \text{ kJ mol}^{-1} + 1 \times (-131) \text{ kJ mol}^{-1} - 0.5 \times 0 \text{ kJ mol}^{-1} - 1 \times (-110) \text{ kJ mol}^{-1}$$

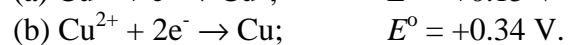
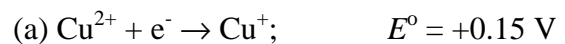
$$\Delta_r G^\circ = -21 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$EMS^\circ = -\frac{-21000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{1 \times 96485.3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = +0.218 \text{ V}$$

Standardna elektromotorna sila članka koji se sastoji od desne $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ elektrode i lijeve vodikove plinske elektrode iznosi **+0.218 V**.

Zadaća:

1. Izračunajte standardni potencijal polučlanka: $\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$, na 25 °C, iz sljedećih podataka:



2. Izračunajte konstantu ravnoteže na 25 °C i tlaku 1 bar za reakciju: $\text{H}_2 + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{Fe}^{2+}$, iz sljedećih podataka:

