

Nernstova jednadžba

Standardni potencijal

Elektrokemijski niz

Potencijal članka

Elektrokemijski članak kod kojeg redoks reakcija nije dosegla kemijsku ravnotežu može vršiti električni rad (galvanski članak).

Električni rad koji se može dobiti ovisi o **potencijalu članka** - razlika potencijala između elektroda (V). Što je potencijal članka veći, određena količina elektrona može vršiti veći električni rad.

Elektrokemijski članak kod kojeg je za redoks reakciju dosegnuta kemijska ravnoteža ne može vršiti električni rad.

Najveća količina električnog rada koji članak može dati za spontani proces pri konstantnoj temperaturi i tlaku jednak je

$$w_{e,\max} = \Delta G$$

Potencijal članka

$\Delta_r G$ za neki elektrokemijski članak se može dobiti mjerenjem w_e samo ako elektrokemijski članak radi reverzibilno (članak tada daje $w_{e,\max}$).

Mjerenje se izvodi tako da se elektrokemijski članak balansira vanjskim izvorom električne struje po iznosu jednakog potencijala.

Članak je postavljen kao da vrši rad, međutim električna struja ne protječe i sastav (koncentracije) članka je konstantan - članak radi reverzibilno.

Ovakvo izmjeren potencijal članka nazivamo još i **Elektromotorna sila** (EMS, E).

Potencijal članka

Odnos između reakcijske Gibbsove energije i potencijala za neki elektrokemijski članak jednak je:

$$E = -\frac{\Delta_r G}{\nu F}$$

Potencijal članka E je $-\Delta_r G$ podijeljena s νF . Ako je poznata $\Delta_r G$ pri određenom sastavu članka, moguće je izračunati potencijal članka pri tom određenom sastavu i obratno.

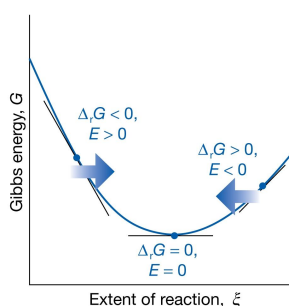
$$1\text{J} = 1\text{CV}; F = eN_A = 96485\text{ C mol}^{-1}$$

Potencijal članka

Negativna $\Delta_r G$ odgovara spontanoj reakciji unutar članka i pozitivnom potencijalu članka.

Rad koji se može dobiti iz nekog članka (EMS) razmjern je nagibu pravca za određeni sastav na grafu G prema doseg reakcije.

Reakcije koje su daleko od ravnoteže imaju veću težnju pokretanja struje elektrona kroz vanjski strujni krug (potencijal takvog članka je velik).

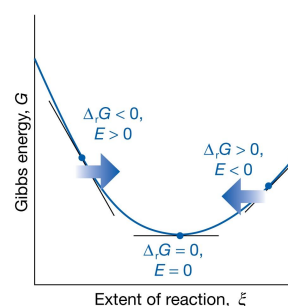


Potencijal članka

Kada je nagib pravca mali, potencijal članka je također mali.

Kada je $\Delta_r G = 0$, potencijal je također 0.

Kada je sastav članka takav da je $\Delta_r G > 0$, potencijal je negativan i u članku je spontana suprotna reakcija.



Nernstova jednađžba

Reakcijska Gibbsova energija ovisi o sastavu reakcijske smjese prema jednađžbi:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$$

Q - reakcijski kvocijent. Podijelimo obje strane s $-vF$

$$E = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{vF} - \frac{RT}{vF} \ln Q$$

$$E^\ominus = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{vF}$$

E^\ominus je standardni potencijal članka odnosno standardna reakcijska Gibbsova energija izražena kao potencijal (V).

Nernstova jednađžba

Ovisnost potencijala članka o sastavu reakcijske smjese unutar članka može se izračunati iz Nernstove jednađžbe:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{vF} \ln Q$$

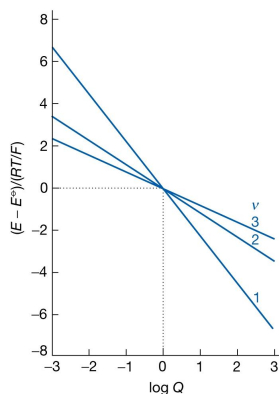
Standardni potencijal članka E^\ominus odgovara potencijalu članka kada su svi reaktanti i produkti u svojem odgovarajućem standardnom stanju, svi aktiviteti su 1, pa je $Q = 1$ i $\ln Q = 0$ te je $E = E^\ominus$.

Nernstova jednađžba

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{vF} \ln Q$$

Ovisnost potencijala članka o reakcijskom kvocijentu za različiti broj elektrona koji se prenose u reakciji v .

Na 298 K $2,303RT/F$ iznosi 0.02569 V.



Standardni potencijal

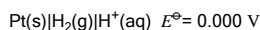
Galvanski članak sastavljen je od dvije elektrode, svaka od te dvije elektrode doprinosi ukupnom potencijalu članka.

Nije moguće odrediti doprinos pojedine elektrode unutar članka.

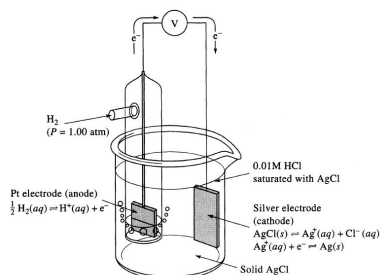
Potencijali elektroda mogu se iskazati kao relativne vrijednosti prema potencijalu određene elektrode.

Prema dogovoru potencijal standardne vodikove elektrode iznosi 0.000 V na svim temperaturama.

Standardna vodikova elektroda

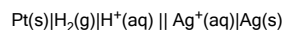


Standardni potencijal nekog redoks para, mjeri se tako da se sastavi galvanski članak koji se sastoji od standardne vodikove elektrode na lijevoj strani i standardne elektrode toga redoks para na desnoj strani.

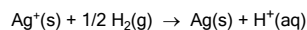


Standardni potencijal

Npr. standardni potencijal elektrode Ag^+/Ag redoks para mjeri se kao standardni potencijal članka:

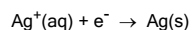


Unutar članka odvija se reakcija:



$$E^\ominus = +0.80 \text{ V} = E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 0 \text{ V} = E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})$$

Skraćeno pišemo:



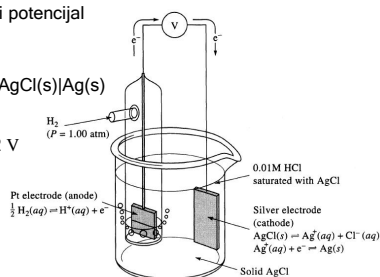
$$E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0.80 \text{ V}$$

Standardni potencijal

Standardni potencijal $\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-$ redoks para mjeri se kao standardni potencijal članka:



$$E^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-) = E^\ominus = +0.22 \text{ V}$$



Standardni potencijal članka

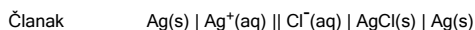
Standardni potencijal nekog članka može se odrediti iz razlike poznatih standardnih potencijala elektroda koje čine taj članak:

$$E^\ominus = E^\ominus(\text{DESNA EL.}) - E^\ominus(\text{LIJEVA EL.})$$

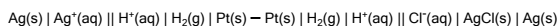
Prema dogovoru, kod galvanskog članka desna elektroda je katoda, odnosno elektroda kod koje spontano dolazi do redukcije.

Lijeva elektroda je anoda, odnosno elektroda kod koje spontano dolazi do oksidacije.

Standardni potencijal članka



odgovara članku:



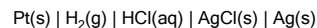
Standardni potencijal ovakvog sastavljenog članka biti će jednak:

$$E^\ominus = E^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-) - E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0.22 \text{ V} - (+0.80 \text{ V}) = -0.58 \text{ V}$$

Mjerenje standardnog potencijala

Mjerenje standardnog potencijala izvodi se mjerenjem potencijala članka uz određeni aktivitet iona unutar elektrode.

Npr. standardni potencijal redoks para $\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-$ mjeri se kao potencijal članka



odgovarajuća Nernstova jednadžba glasi:

$$E = E^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-) - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

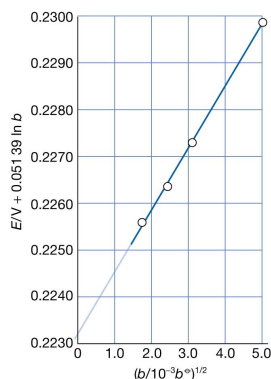
Mjerenje standardnog potencijala

$$E = E^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-) - \frac{RT}{F} \ln b^2 - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}^2$$

$$E + \frac{2RT}{F} \ln b = E^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-) - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$$

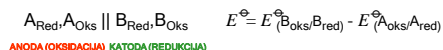
$$\ln \gamma_{\pm} \approx -\sqrt{b}$$

$$E + \frac{2RT}{F} \ln b = E^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-) + \frac{2RT}{F} \sqrt{b}$$

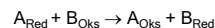


Elektrokemijski niz

Za sastavljeni elektrokemijski članak koji se sastoji od dva redoks para $\text{A}_{\text{Oks}}/\text{A}_{\text{Red}}$ i $\text{B}_{\text{Oks}}/\text{B}_{\text{Red}}$ možemo napisati:



Reakcija unutar članka odvija se prema jednadžbi:



Reakcija, kako je napisana, se odvija spontano ako je $E^\ominus > 0$, odnosno ako je $E^\ominus(\text{B}_{\text{Oks}}/\text{B}_{\text{Red}}) > E^\ominus(\text{A}_{\text{Oks}}/\text{A}_{\text{Red}})$

U reakciji unutar članka A_{Red} reducira B_{Oks} .

TABLE 12.1 Standard Potentials at 25°C

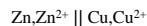
Species	Reduction half-reaction	E° (V)
Oxidized form is strongly oxidizing		
F_2/F^-	$\text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{F}^-(\text{aq})$	+2.87
Au^+/Au	$\text{Au}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}(\text{s})$	+1.69
$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$	$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	+1.61
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.51
Cl_2/Cl^-	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$	+1.36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.33
$\text{O}_2/\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23; +0.82 at pH = 7
Br_2/Br^-	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Br}^-(\text{aq})$	+1.09
$\text{NO}_3^-/\text{H}^+/\text{NO}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.96
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.80
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.77
I_2/I^-	$\text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq})$	+0.54
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$	$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-(\text{aq})$	+0.40; +0.82 at pH = 7
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-$	$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	+0.22
H^+/H_2	$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0, by definition
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.04
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{HO}_2^-, \text{OH}^-$	$\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	-0.08
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.13
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.14
Fe^{3+}/Fe	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.44
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, \text{OH}^-$	$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83; -0.42 at pH = 7
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.36
Na^+/Na	$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71
K^+/K	$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.93
Li^+/Li	$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.05
Reduced form is strongly reducing		

Elektrokemijski niz

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) < E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$$



$$E^\circ = E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu})} - E^\circ_{(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn})} = +0.34 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) = 1.1 \text{ V}$$

U vodenoj otopini elementarni cink (metalni Zn) ima tendenciju reducirati Cu^{2+} ione.

3. Odredite $\Delta_r G^\circ$ i postavite Nernstovu jednadžbu za članak:



4. Koliko iznosi potencijal članka ako su aktiviteti otopina ZnSO_4 i $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ unutar članka 0,000001 i 0,00001.

5. Odredite standardni potencijal članka u kojem se odvija reakcija:



Iz tablica su poznati standardni potencijali:

	E°/V
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	+0,22
$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+1,81
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0,28