

Termodinamičke funkcije iz mjerenja potencijala

Standardna reakcijska Gibbsova energija

Standardna reakcijska Gibbsova energija dovodi se u vezu sa standardnim potencijalom prema jednadžbi :

$$\Delta_r G^\ominus = - \nu F E^\ominus$$

Mjerenjem standardnog potencijala mogu se dobiti važne termodinamičke funkcije.

Standardna reakcijska Gibbsova energija

Unutar članka $\text{Pt(s)} \mid \text{H}_2(\text{g}) \mid \text{H}^+(\text{aq}) \parallel \text{Ag}^+(\text{aq}) \mid \text{Ag(s)}$

odvija se reakcija: $\text{Ag}^+(\text{s}) + 1/2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Ag(s)} + \text{H}^+(\text{aq})$

$$E^\ominus = +0.7996 \text{ V} = E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 0 \text{ V} = E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})$$

Skraćeno pišemo: $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)} \quad E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0.7996 \text{ V}$

$$\Delta_r G^\ominus(\text{Ag}^+, \text{aq}) = - \Delta_r G^\ominus = - (- \nu F E^\ominus) = + 77.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Reakcijska Gibbsova energija

Reakcijska Gibbsova energija ovisi o sastavu reakcijske smjese :

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

Potencijal članka ovisi o sastavu reakcijske smjese unutar članka:

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

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

Temperaturni koeficijent članka

Mjerenjem potencijala i temperaturnog koeficijenta elektrokemijskih članaka mogu se odrediti termodinamičke funkcije, standardne reakcijske Gibbsove energije, entalpije i entropije.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

Temperaturni koeficijent elektrokemijskog članka razmjeran je standardnoj entropiji reakcije koja se odvija unutar članka:

$$\frac{dE^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r S^\ominus}{\nu F}$$

Temperaturni koeficijent članka

Elektrokemijskim mjerenjem moguće je (bez kalorimetra) odrediti standardnu reakcijsku entalpiju $\Delta_r H^\ominus$ za reakciju koja se odvija unutar članka i standardnu entalpiju nastajanja iona $\Delta_f H^\ominus$ u otopini (uz $\Delta_f H^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$) prema jednadžbi:

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_r G^\ominus + T \Delta_r S^\ominus = -\nu F \left(E^\ominus - T \frac{dE^\ominus}{dT} \right)$$

Članak u ravnoteži

Kada reakcija unutar galvanskog članka dosegne ravnotežu, reakcijski kvocijent jednak je konstanti ravnoteže reakcije $Q = K$.

Kemijska reakcija koja je u ravnoteži ne može vršiti rad, pa je potencijal članka jednak 0, $E = 0$.

Tada se Nernstova jednačina može napisati:

za $Q = K$ i $E = 0$:

$$\ln K = \frac{vFE^\ominus}{RT}$$

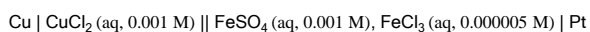
Mjerenjem standardnog potencijala članka može se odrediti konstanta ravnoteže reakcije koja se odvija u članku.

Mjerenje koeficijenta aktiviteta

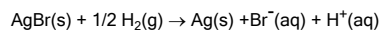
Vrlo točno određeni standardni potencijali redoks elektrode unutar sastavljenog članka mogu poslužiti za određivanje srednjeg koeficijenta aktiviteta pri zadanom molalitetu iona prema jednačini:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{E^\ominus - E}{2RT/F} - \ln b$$

1. Odredite $\Delta_r G^\ominus$ i $\Delta_r G^\ominus$ za sastavljeni članak

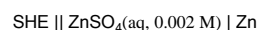


2. Odredite $\Delta_r G^\ominus$, $\Delta_r H^\ominus$ i $\Delta_r S^\ominus$ za reakciju:

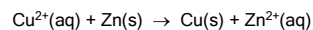


ako izmjereni temperaturni koeficijent sastavljenog članka u kojem se odvija ova reakcija iznosi: $-0.000499 \text{ V K}^{-1}$

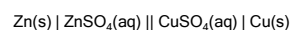
3. Odredite srednji koeficijent aktiviteta 0.002 M otopine ZnSO_4 ako izmjereni potencijal sastavljenog članka iznosi -0.8424 V .



4. Odredite konstantu ravnoteže za reakciju



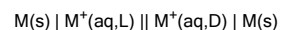
unutar Daniellovog članka:



Koncentracijski članci

Koncentracijski članak

Koncentracijski članak sastavljen je:



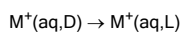
pri čemu je otopina D veće koncentracije od otopine L.

Pozitivni potencijal dolazi od težnje pozitivnih iona da se reduciraju (odvlače e^- s elektrode).

Ovaj proces je izraženiji u desnoj elektrodi gdje je koncentracija M^+ iona veća.

Koncentracijski članak

Reakcija unutar članka je:



Reakcijski kvocijent iznosi:

$$Q = a_L/a_D$$

Standardni potencijal koncentracijskog članka iznosi 0.

Kada su koncentracije L i D članka različite, potencijal članka iznosi:

$$E = -\frac{RT}{vF} \ln \frac{a_L}{a_D} \approx -\frac{RT}{vF} \ln \frac{b_L}{b_D}$$

$E > 0$ kada je koncentracija L manja od D.

Koncentracijski članak

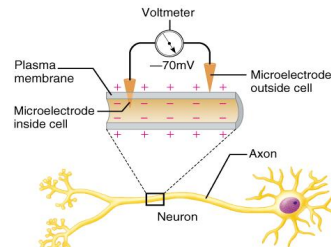
Primjer koncentracijskog članka u biologiji je stanična membrana.

$Na^+K^+ATPaza$ aktivno pumpa ione K^+ i Na^+ kroz staničnu membranu i održava koncentracijsku razliku. $Pt(s) | M^+(aq,L) || M^+(aq,D) | Pt(s)$

Koncentracija K^+ unutar stanične membrane je oko 20 puta veća od koncentracije K^+ izvan stanične membrane.

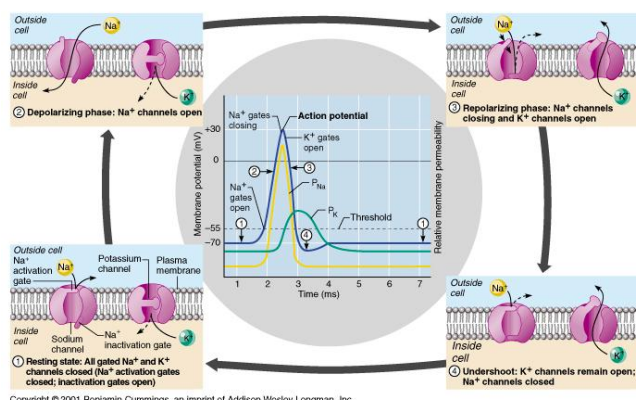
Koncentracija Na^+ izvan stanične membrane je oko 10 puta veća od koncentracije Na^+ unutar stanične membrane.

Razlika u koncentraciji iona dovodi do **membranskog potencijala** (-70 mV).

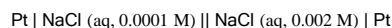


Copyright © 2001 Benjamin Cummings, an imprint of Addison Wesley Longman, Inc.

Koncentracijski članak



5. Odredite potencijal članka:



6. Aktiviteti K^+ iona unutar i izvan membrane nervne stanice u mirovanju iznose 0.140 i 0.005. Koliko bi mogao iznositi transmembranski potencijal nervne stanice.

7. Mikroelektrodama vrlo brzog odaziva uvedenih unutar i izvan membrane nervne stanice tijekom nervnog impulsa izmjeren je transmembranski potencijal od +0.030 V. Aktivitet Na^+ iona izvan stanice je stalan i iznosi 0.120. Koliko bi mogao iznositi aktivitet Na^+ iona unutar membrane nervne stanice tijekom akcijskog potencijala ?

Potenciometrija

Selektivne elektrode

Mjerenje pH

Vodikova elektroda: $Pt | H_2(g, p \ominus) | H^+(aq)$

Redukcijska polureakcija vodikove elektrode: $H^+(aq) + e^- \rightarrow 1/2 H_2(g)$

Potencijal vodikove elektrode prema Nernstovoj jednadžbi iznosi:

$$E(H^+/H_2) = E^\ominus(H^+/H_2) - \frac{RT}{vF} \ln Q$$

Standardni potencijal vodikove elektrode, $E^\ominus(H^+/H_2)$, je prema dogovoru 0, $v = 1$, $Q = 1/a(H^+)$.

Mjerenje pH

Potencijal vodikove elektrode u vodenoj otopini određenog aktiviteta H^+ iona uz $E^\circ(H^+/H_2) = 0$, $v = 1$ i $Q = 1/a_{H^+}$ iznosi:

$$E(H^+/H_2) = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = -\frac{RT \ln 10}{F} \cdot \text{pH}$$

Na temperaturi 25°C RT/F iznosi 25.69 mV, potencijal vodikove elektrode razmjeran je pH otopine i iznosi:

$$E(H^+/H_2) = -59.16 \text{ mV} \cdot \text{pH}$$

Mjerenje pH

Mjerenje pH otopine temelji se na mjerenju potencijala vodikove elektrode uronjene u otopinu.

Mjeri se potencijal članka E koji se sastoji od referentne elektrode na lijevoj strani i vodikove elektrode na desnoj strani. pH otopine iznosi:

$$\text{pH} = \frac{E + E_{\text{REF}}}{(-59.16 \text{ mV})}$$

Mjerenje pH

pH otopine X definira se prema pH standardne otopine S:

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) - \frac{FE}{RT \ln 10}$$

E je potencijal članka:



Primarne standardne otopine S su:

- Zasićena otopina kalij hidrogen tartarata, pH = 3.557 na 25°C
- 0.0100 mol kg⁻¹ dinatrij tetraborata, pH = 9.180 na 25°C

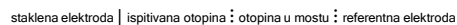
Staklena elektroda

U laboratoriju pH otopine je jednostavnije mjeriti staklenom elektrodom.

Staklena elektroda je osjetljiva na aktivitet vodikovih iona.

Potencijal staklene elektrode razmjeran je pH otopine.

pH otopine se mjeri mjerenjem potencijala članka:



pH otopine X odredi se mjerenjem E članka uronjenog u ispitivanu otopinu X i standardne otopine S1 i S2 prema jednadžbi:

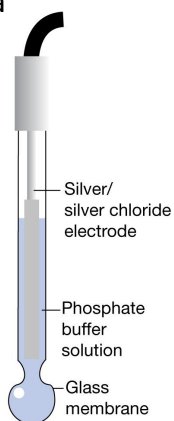
$$\frac{\text{pH}_X - \text{pH}_{S1}}{\text{pH}_{S2} - \text{pH}_{S1}} = \frac{E_X - E_{S1}}{E_{S2} - E_{S1}}$$

Staklena elektroda

Staklena elektroda je ion-selektivna elektroda građena od staklenog balona vrlo tankih stijenki (otprilike 0.05 mm) i promjera 6-12 mm ispunjenog otopinom fosfatnog pufera i HCl u koju je uronjena srebro-klorid elektroda (Ag | AgCl | Cl⁻).

Potencijal membrane staklene elektrode mjeri se preko unutrašnje referentne srebro-klorid elektrode čiji je potencijal konstantan.

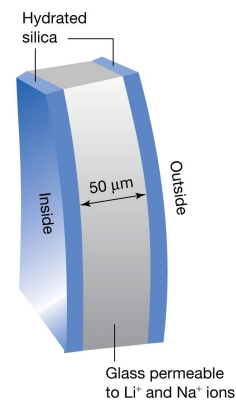
$$E = E_{(\text{AgCl}/\text{elektroda})} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$



Staklena elektroda

Potencijal staklene elektrode, kada je uronjena u vanjsku otopinu pH = 7.00, iznosi približno 0 V.

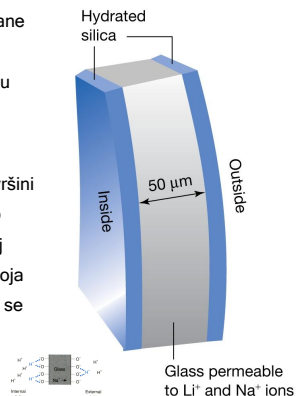
Potencijal staklene elektrode uronjene u ispitivanu otopinu ovisi o aktivitetu hidronijevih iona u otopini i posljedica je složenih procesa na na dodiru površine membrane staklene elektrode i ispitivane otopine.



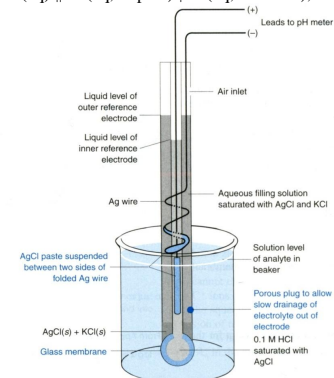
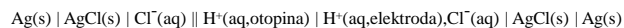
Staklena elektroda

Razlika potencijala na površini membrane staklene elektrode i otopine dolazi od zamjene iona iz otopine s ionima u sloju vrlo blizu površine membrane.

Hidronijevi ioni mijenjaju svojstva sloja "hidratiziranog" silikata na vanjskoj površini membrane staklene elektrode ovisno o aktivitetu hidronijevog iona u ispitivanoj otopini. Promjene u naboju vanjskog sloja membrane staklene elektrode prenose se na unutrašnji sloj preko Na^+ i Li^+ iona unutar staklene membrane.



Kombinirana pH elektroda

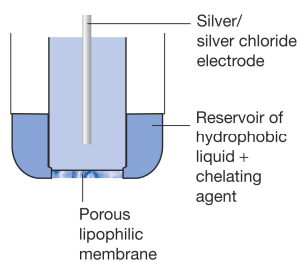


Selektivne elektrode

Potencijal selektivnih elektroda ovisi o aktivitetu samo jedne specifične ionske (ion-selektivne elektrode) ili molekulske vrste prisutne u ispitivanoj otopini.

Selektivne elektrode građene su od membrane i unutrašnje referentne elektrode.

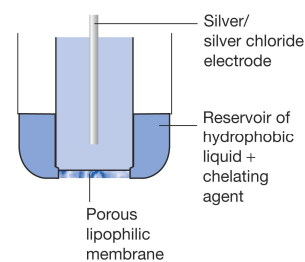
Membrane selektivnih elektroda mogu biti čvrste ili tekuće.



Selektivne elektrode

Razlika potencijala na dodirnoj površini između vanjske površine elektrode i otopine uglavnom je posljedica zamjene specifičnih iona iz otopine s ionima na vanjskoj površini membrane.

Potencijal membrane staklene elektrode mjeri se preko unutrašnje referentne srebro-klorid elektrode čiji je potencijal konstantan.

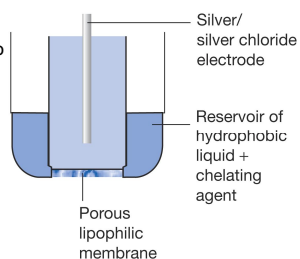


Selektivne elektrode

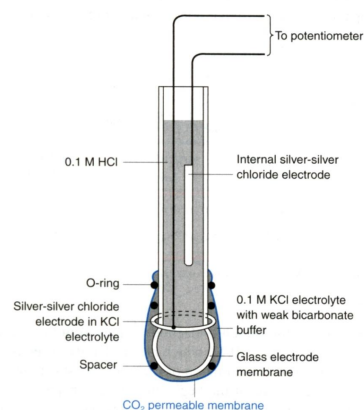
Specifičnost selektivnih elektroda postiže se odabirom materijala membrane koji može izmjenjivati samo određenu vrstu iona ili molekule.

Također, čvrste membrane se mogu kombinirati s poroznim polutekućim membranama koje propuštaju ili reagiraju samo s određenom vrstom iona ili molekule.

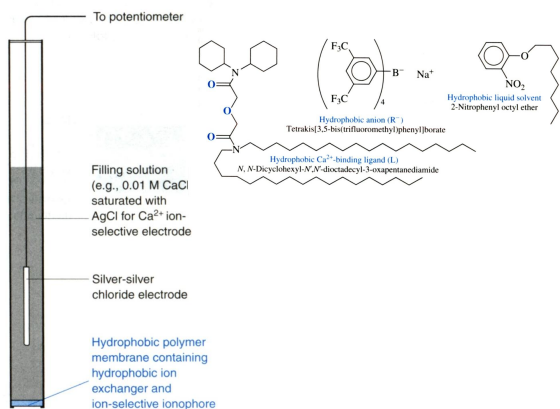
Razvijene su brojne vrste selektivnih elektroda za mjerenje aktiviteta iona, plinova i drugih molekula.



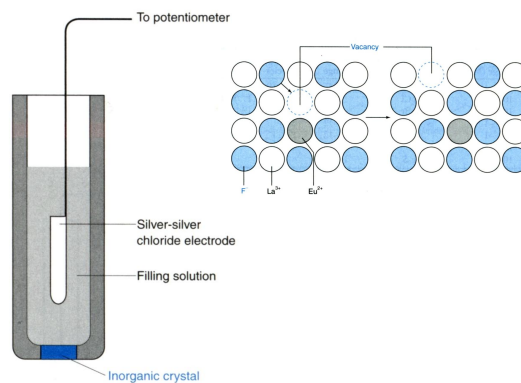
CO₂ selektivna elektroda



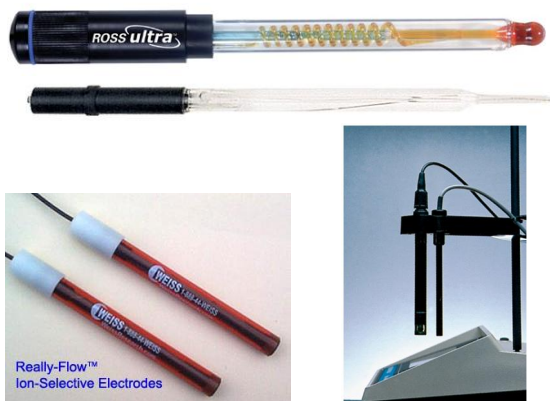
Ca²⁺ selektivna elektroda



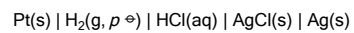
F⁻ selektivna elektroda



pH i ion-selektivne elektrode



8. Izmjereni potencijal članka



na temperaturi od 25°C iznosi +0.3157 V. Koliko iznosi pH otopine ?