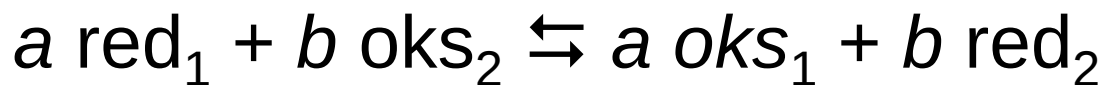


Redoks ravnoteže



$$K_{\text{r.o.}} = [\text{oks}_1]^a [\text{red}_2]^b / [\text{red}_1]^a [\text{oks}_2]^b$$



$$K_{\text{r.o.}} = [\text{Na}^+][\text{H}_2]^{1/2} / [\text{H}^+]$$

Koncentracijska

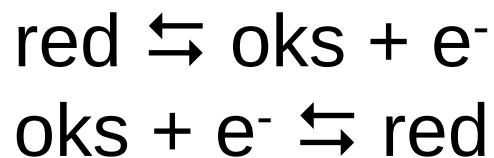
(stehiometrijska)
konstanta ravnoteže

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Termodinamička

konstanta ravnoteže

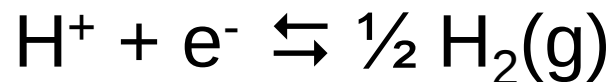
$$K^0 = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$



$$\begin{aligned}K_{\text{R/O}} &= [\text{oks}][\text{e}^-] / [\text{red}] \\ K_{\text{O/R}} &= [\text{red}] / [\text{oks}][\text{e}^-]\end{aligned}$$

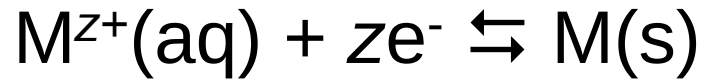
$$K_{\text{R/O}} = 1/K_{\text{O/R}}$$

konstanta ravnoteže obzirom na 1 elektron



Elektrodni ili redoks potencijal

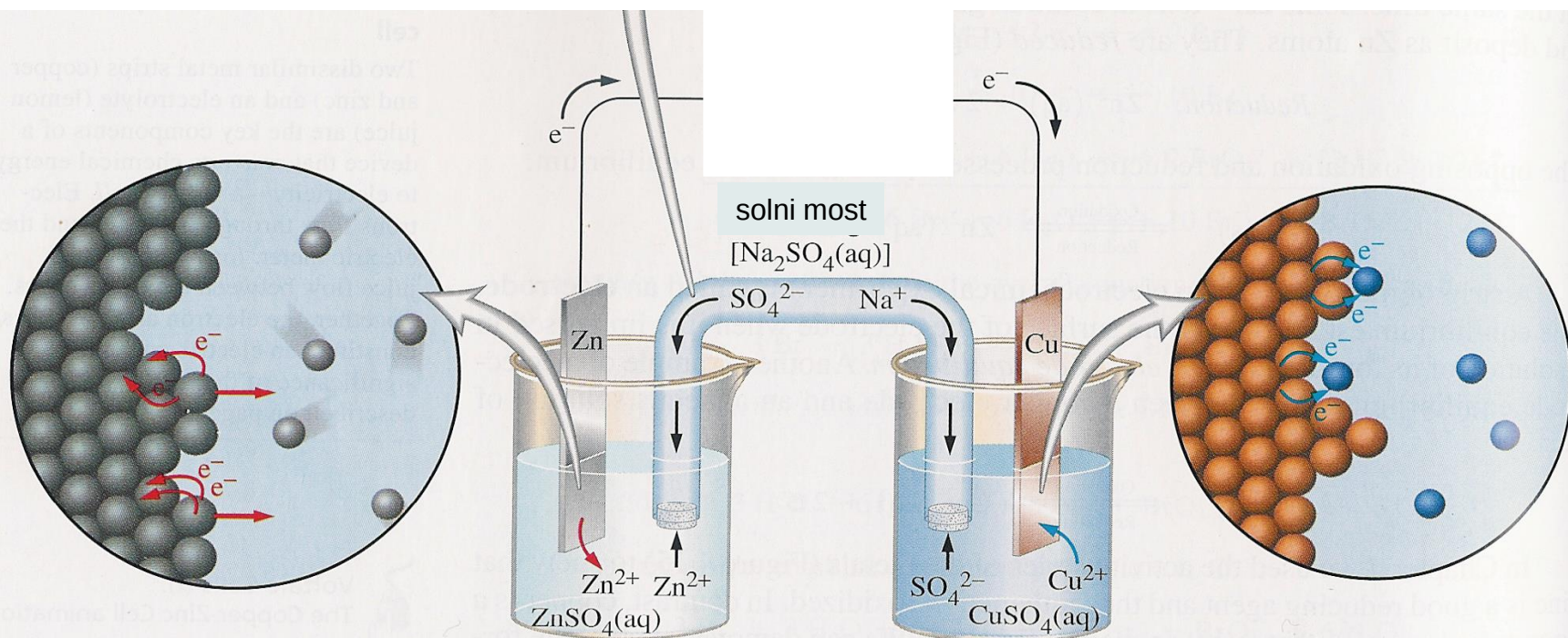
- ako je aktivitet metalnih iona u kristalnoj rešetki veći nego aktivitet tih istih metalnih iona u otopini onda će oni prelaziti iz kristalne rešetke u otopinu
- u metalnoj rešetki ostaje višak elektrona u odnosu na broj iona
- metal dobiva negativan, a otopina pozitivan naboj
- nastali negativan naboj na metalu prijeći daljnji prijelaz pozitivnim ionima metala u otopinu
- na površini metala uspostavlja se dinamička ravnoteža



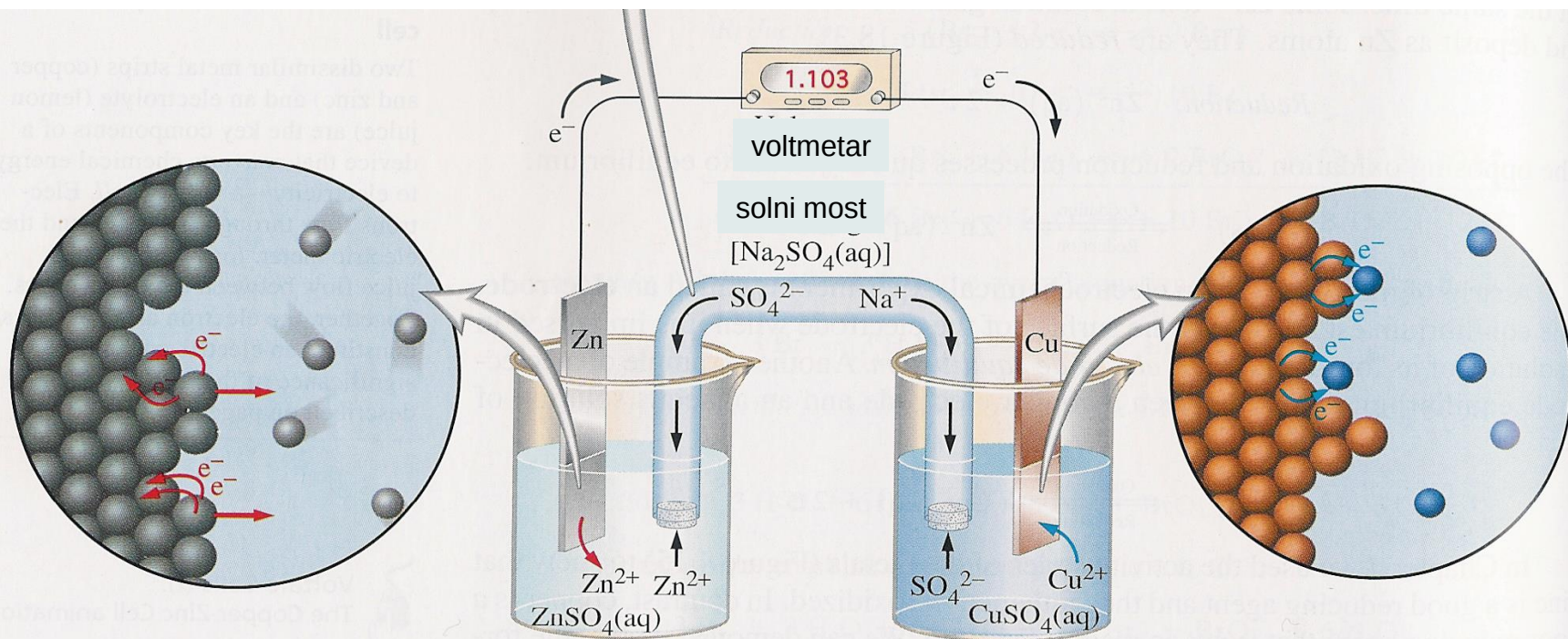
što metal lakše prelazi u ionsko stanje, tj. što je jači elektrondonor, to je konstanta redoks-sustava $K_{\text{O/R}}$ manja, a time i negativniji njegov redoks potencijal u odnosu na otopinu

metalna elektroda uronjena u otopinu koja sadrži ione tog metala zovemo galvanski polučlanak

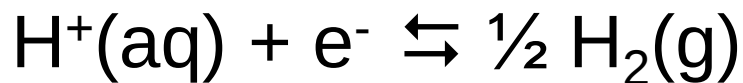
galvanski članak sastoji se od dva polučlanka, tj. dva redoks sustava



razlika potencijala između dviju elektroda, odnosno dva redoks sustava, jednaka je *elektromotornoj sili* (EMS, oznaka *EMF* ili *E*) tako nastalog *galvanskog članka* koju možemo mjeriti voltmetrom

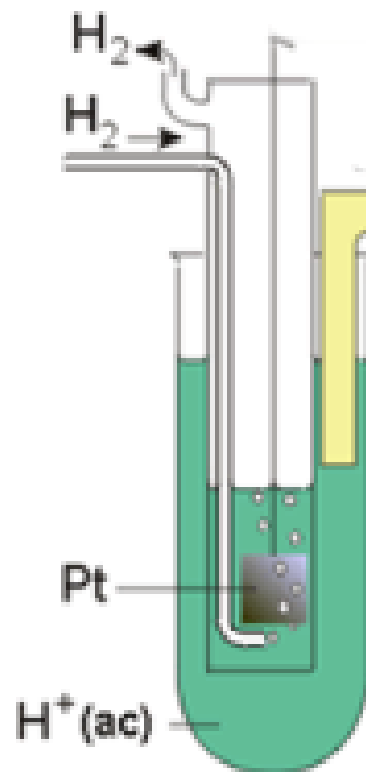


Ako se potencijal jednog odabranog redoks sustava (polučlanka) uzme da je nula, onda je razlika električnog potencijala između tog standardnog i ispitivanog redoks sustava jednaka relativnoj vrijednosti električnog potencijala ispitivanog redoks sustava obzirom na tu standardnu elektrodu. Dogovorom u Stochlomu 1953. kao standardni redoks sustav uzet je

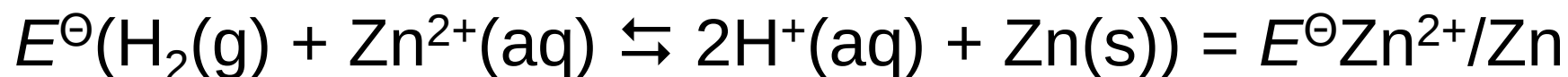
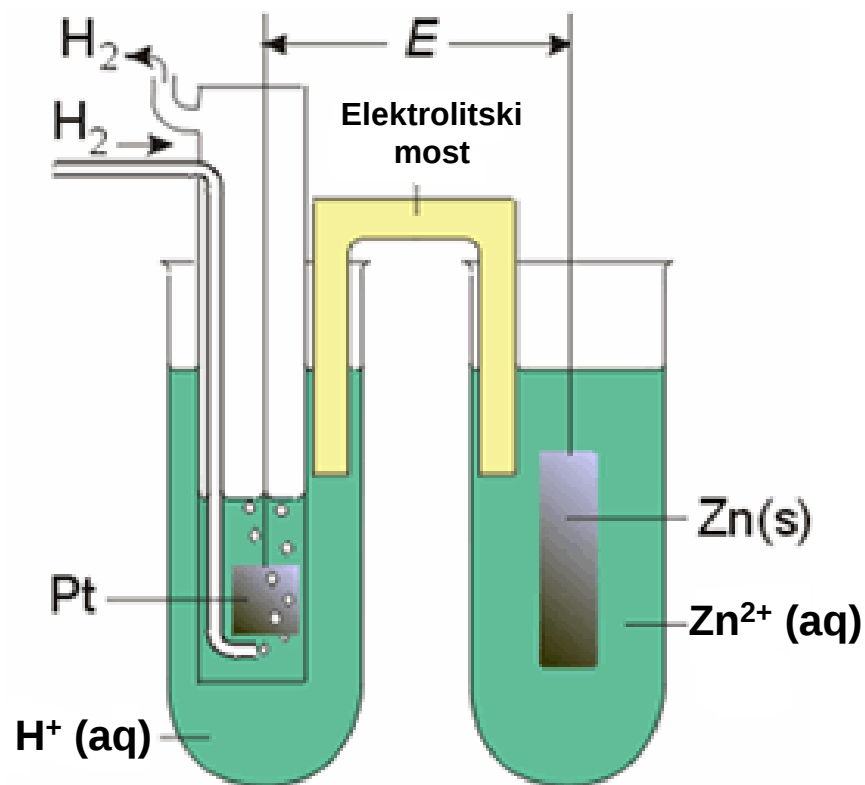


Standardna vodikova elektroda (SHE) sastoji se od platinske elektrode, uronjene u otopinu u kojoj je aktivitet vodikovih iona jedan (HCl koncentracije 1.35 mol dm^{-3}) preko platine mora strujati vodik pod tlakom od 101325 Pa , uz temperaturu od 25°C .

Takva elektroda dogovorom
ima standardni elektrodni
potencijal $E^\ominus(\text{H}^+ | \text{H}) = 0.000 \text{ V}$



**standardni potencijal
neke elektrode ili neke
redoks reakcije** je
standardna EMS reakcije,
u kojoj se molekularni vodik
oksidira odgovarajućom
molekulskom vrstom u
solvatizirani proton, kao
npr.



Izmjerena EMS galvanskog članka sastavljenog od SHE i ispitivanog redoks sustava, čiji su oksidirani i reducirani oblik jediničnog aktiviteta, predstavlja ***standardni elektrodni potencijal, odnosno standardni redoks potencijal, $E^\ominus$***

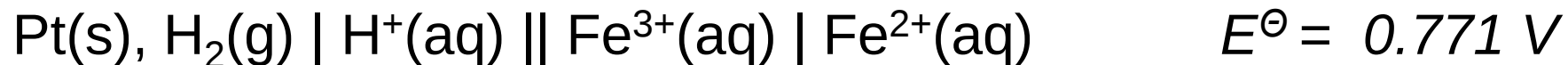
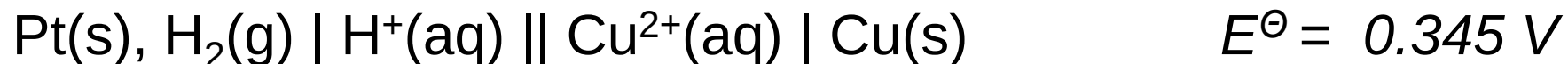
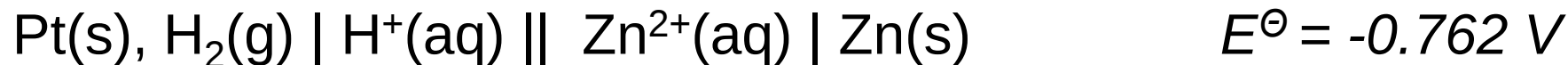


TABLE 18.1

Standard Reduction Potentials at 25°C

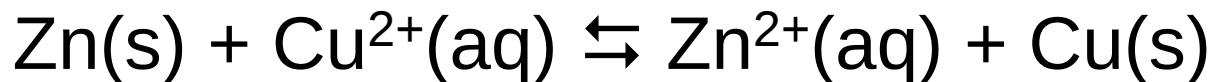
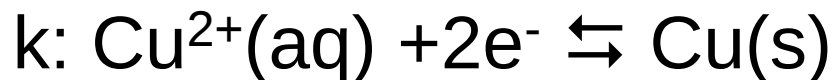
	Reduction Half-Reaction	E° (V)	
Stronger oxidizing agent 	$\text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{F}^-(\text{aq})$	2.87	Weaker reducing agent 
	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.78	
	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.51	
	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$	1.36	
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.33	
	$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.23	
	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Br}^-(\text{aq})$	1.09	
	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	0.80	
	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	0.77	
	$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	0.70	
	$\text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq})$	0.54	
	$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 4 \text{OH}^-(\text{aq})$	0.40	
	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	0.34	
	$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	0.15	
	$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0	
Weaker oxidizing agent	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.13	Stronger reducing agent
	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.26	
	$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.40	
	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.45	
	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76	
	$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83	
	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66	
	$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.37	
	$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71	
	$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.04	

Anoda je elektroda na kojoj se odvija anodna reakcija oksidacije, na njoj se proizvode elektroni.

Katoda je elektroda na kojoj se odvija katodna reakcija redukcija, na njoj se troše elektrone.

$$E^{\ominus}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.762 \text{ V},$$

$$E^{\ominus}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.345 \text{ V}$$



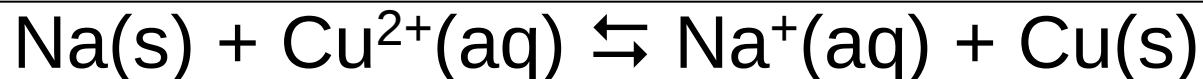
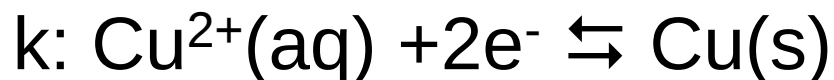
$$E^{\ominus}_{\text{MF}} = E^{\ominus}_{\text{k}} - E^{\ominus}_{\text{a}} = E^{\ominus}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^{\ominus}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

$$E^{\ominus}_{\text{MF}} = 0.345 \text{ V} - (-0.762 \text{ V}) = 1,107 \text{ V}$$



$$E^{\ominus}_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2.712 \text{ V},$$

$$E^{\ominus}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.345 \text{ V}$$



$$E^{\ominus}_{\text{MF}} = E^{\ominus}_{\text{k}} - E^{\ominus}_{\text{a}} = E^{\ominus}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^{\ominus}_{\text{Na}^+/\text{Na}}$$

$$E^{\ominus}_{\text{MF}} = 0.345 \text{ V} - (-2.712 \text{ V}) = 3,057 \text{ V}$$



Standardni redoks potencijal je dogovorno definiran tako da se odnosi na redoks sustav napisan u obliku:
oksidirani oblik / reducirani oblik

Standardni redoks potencijal je mjera za tendenciju da oksidirani oblik redoks sustava primi elektrone i smanji svoj stupanj oksidacije.

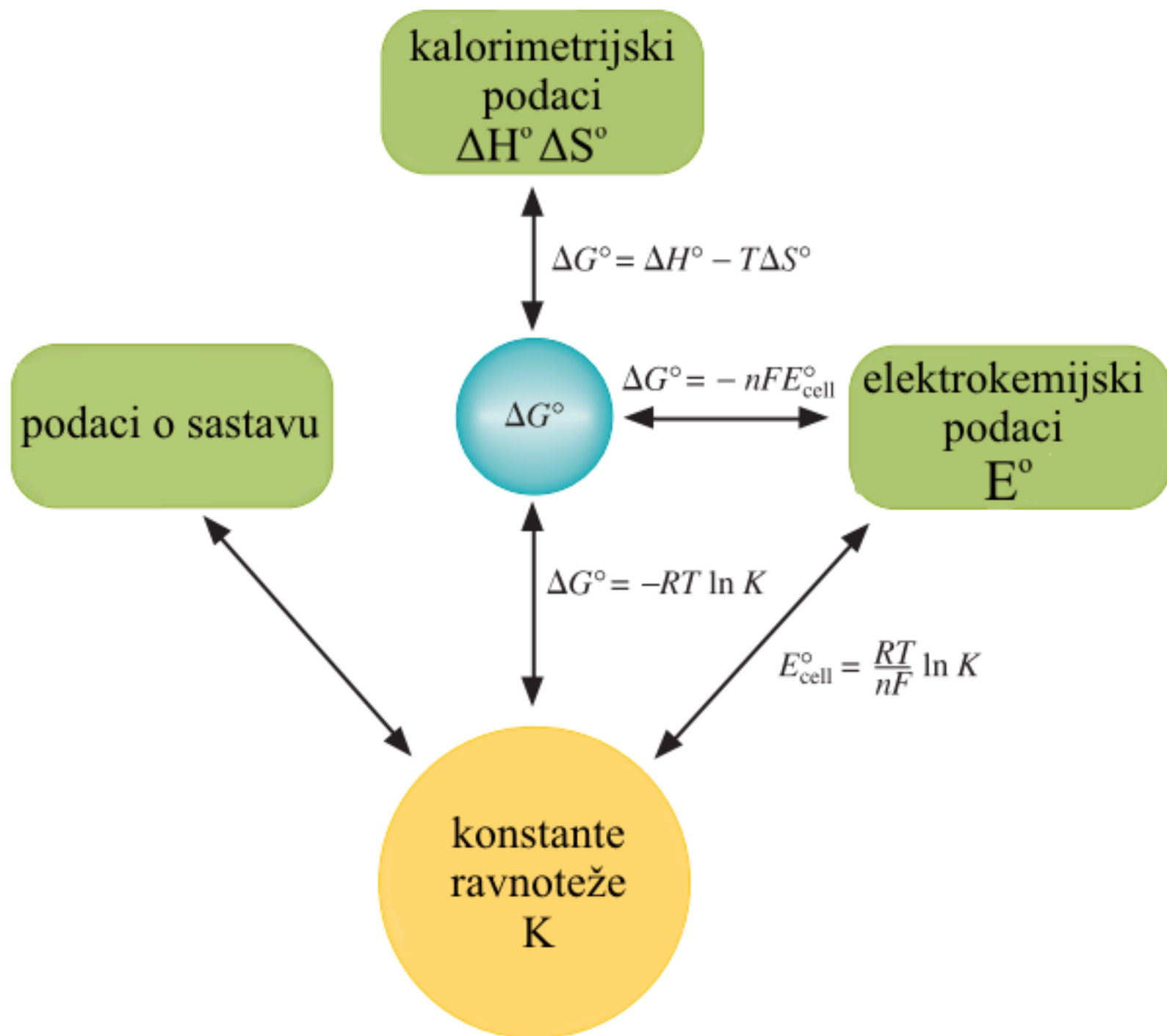
Što je viši redoks potencijal to je oksidirani oblik redoks sustava jače oksidacijsko sredstvo.

Što je niži redoks potencijal to je reducirani oblik redoks sustava jače redukcijsko sredstvo.

Pozitivna vrijednost elektromotorne sile znači da se elektrokemijska reakcija u galvanskom članku odvija spontano.

zato je $\Delta_r G < 0$

Oslobođena Gibbsova energija je onaj dio unutarnje energije koji se može pretvoriti u električni rad



- Galvanski članak, u kojem reakcija članka nije uravnotežena, može u okolini proizvesti koristan (elektrokemijski) rad usmjerenim gibanjem elektrona u vanjskom električnom krugu.
- Takav električni rad ovisi o razlici potencijala između elektroda.
- Ova razlika u potencijalima elektroda zove se **potencijal članka** i mjeri se u voltima (V).
- Visoki potencijal članka omogućava određenom broju elektrona koji se gibaju u vanjskom strujnom krugu da izvrši veliki rad, dok niski potencijal članka istom broju elektrona omogućava da izvrši daleko manji rad.
- Članak u kojem je reakcija članka ušla u ravnotežu ne može proizvesti rad, njegov potencijal je 0 V.
- Maksimalni električni rad koji članak može izvršiti u okolini je određen Gibbsovom energijom (slobodnom entalpijom, $\Delta_r G^\ominus$) reakcije u članku.

$$W = U \times I \times t = U \times Q = - \Delta_r G^\ominus = E_{MF}^\ominus \times zF$$

U – električni napon I – jakost struje t - vrijeme

F - Faradayeva konstanta jednaka je naboju koji ima 1mol elektrona

$$F = L \times e = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$$

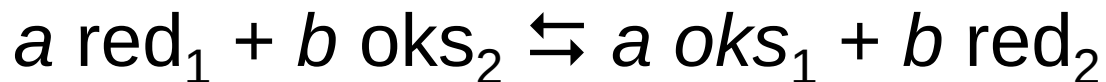
$$- \Delta_r G^\ominus = E_{MF}^\ominus zF = RT \ln K_{r.o.}^\ominus$$

$$E_{MF}^\ominus = (RT/zF) \times \log K_{r.o.}^\ominus =$$

$$E_{MF}^\ominus = (8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} / 96485 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}z) \times \log K_{r.o.}^\ominus$$

$$E_{MF}^\ominus = (0.059 \text{ V}/z) \times \log K_{r.o.}^\ominus$$

$$K^\ominus = \text{antilog}(16.9 \text{ V}^{-1} \times z \times E_{MF}^\ominus)$$



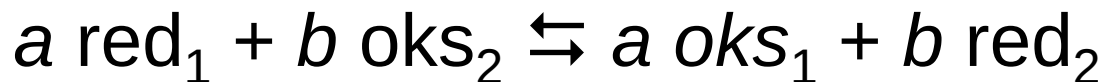
Ako u galvanskom članku nemamo redoks sustav u standardnim uvjetima onda je

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln K_{\text{r.o.}}^\ominus$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \frac{a_{\text{oks1}}^a a_{\text{red2}}^b}{a_{\text{red1}}^a a_{\text{oks2}}^b}$$

$$-zFE_{\text{MF}} = -zFE_{\text{MF}}^\ominus + RT \ln \frac{a_{\text{oks1}}^a a_{\text{red2}}^b}{a_{\text{red1}}^a a_{\text{oks2}}^b}$$

$$E_{\text{MF}} = E_{\text{MF}}^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{oks1}}^a a_{\text{red2}}^b}{a_{\text{red1}}^a a_{\text{oks2}}^b}$$



Nernstova jednađba za elektromotornu silu redoks reakcije u galvanskom članku

$$E_{\text{MF}} = E^{\ominus}_{\text{MF}} - \frac{0.059 \text{ V}}{z} \log \frac{a^a_{\text{oks1}} a^b_{\text{red2}}}{a^a_{\text{red1}} a^b_{\text{oks2}}}$$

Nernstova jednađba za elektrodni potencijal

$$E_{\text{O/R}} = E^{\ominus}_{\text{O/R}} - \frac{0.059 \text{ V}}{z} \log \frac{a^a_{\text{oks1}} a^b_{\text{red2}}}{a^a_{\text{red1}} a^b_{\text{oks2}}}$$

ELEKTROLIZA

proces koji se u galvanskom članku zbiva dovođenjem energije izvana u obliku električne energije

$$\Delta_r G > 0 \quad i \quad E < 0$$

Napon razlaganja je napon koji trebamo narinuti na elektrode da bi naglo narasla struja elektrolize. On mora biti suprotnog predznaka i po apsolutnoj vrijednosti veći od E_{MF} članka u kojem se spontano zbiva suprotni proces od elektrolize

Faradayevi zakoni elektrolize

Količina naboja Q koja proteće prilikom elektrolize proporcionalna je nastaloj količini tvari na elektrodama tijekom elektrolize

Jednake količine elektrike izluče na elektrodama različite tvari čije se mase odnose međusobno kao mase njihovih ekvivalentnih jedinki

električna struja
(količina naboja proteklih elektrona)

$$Q = I \times t$$

ionska struja
(količina naboja proteklih iona)

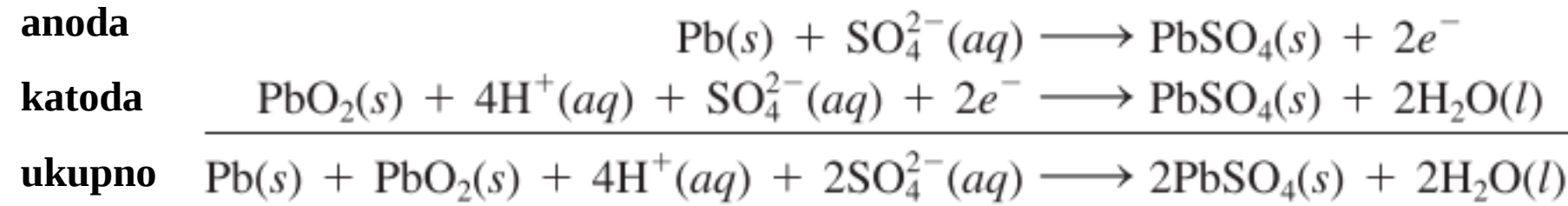
$$Q = nzF$$

$$It = nzF$$

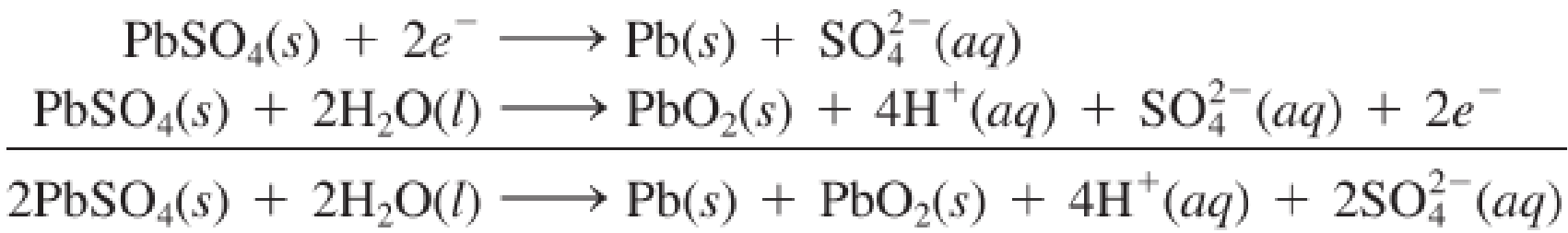
$$m(B) = I \times t \times M(B) / zF$$

olovni akumulator

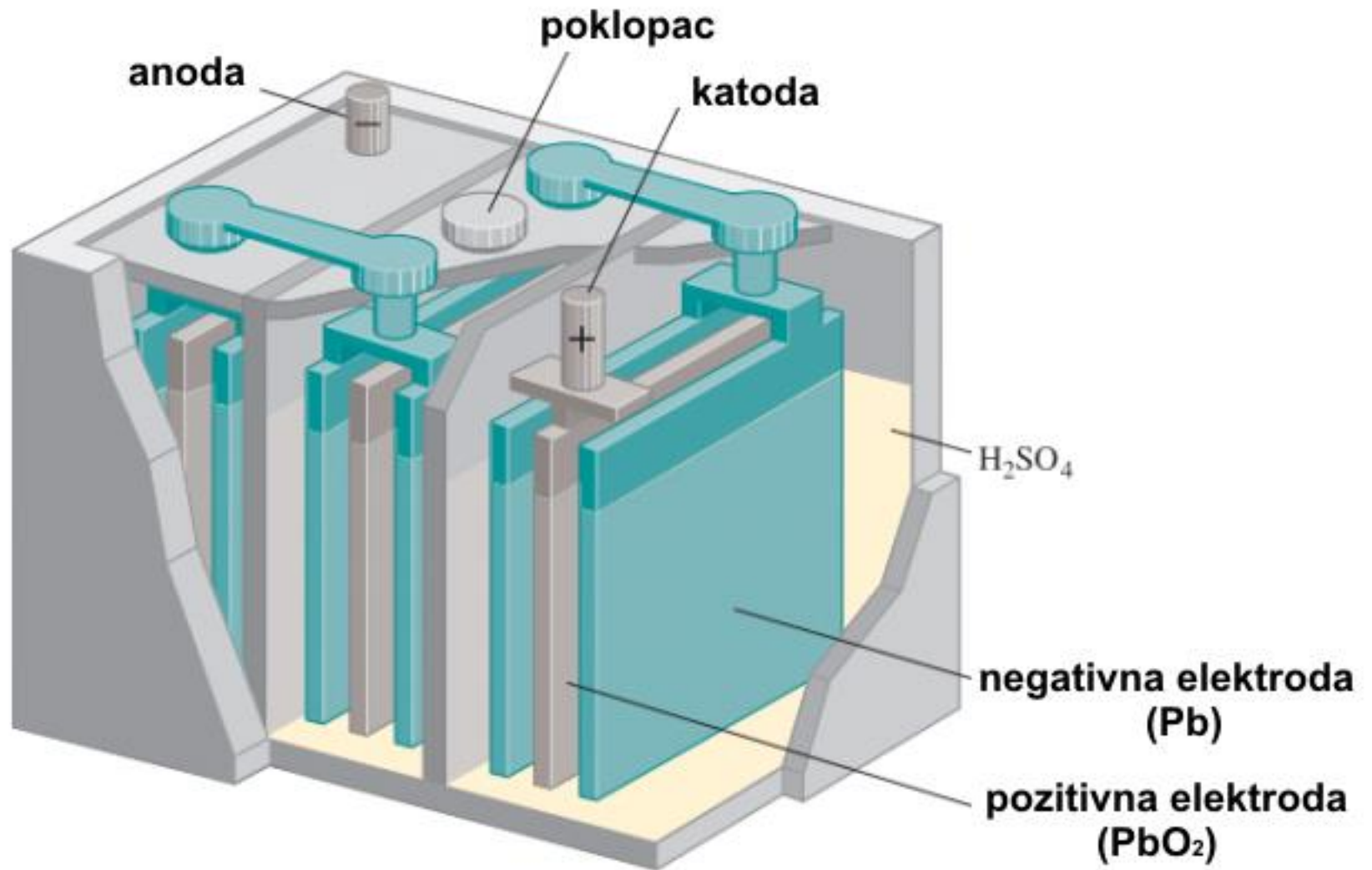
- pražnjenje



- punjenje



19.10 Primjeri

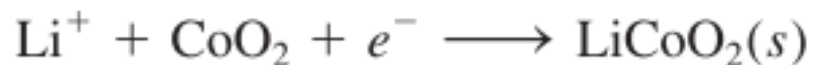


19.10 Primjeri

anoda



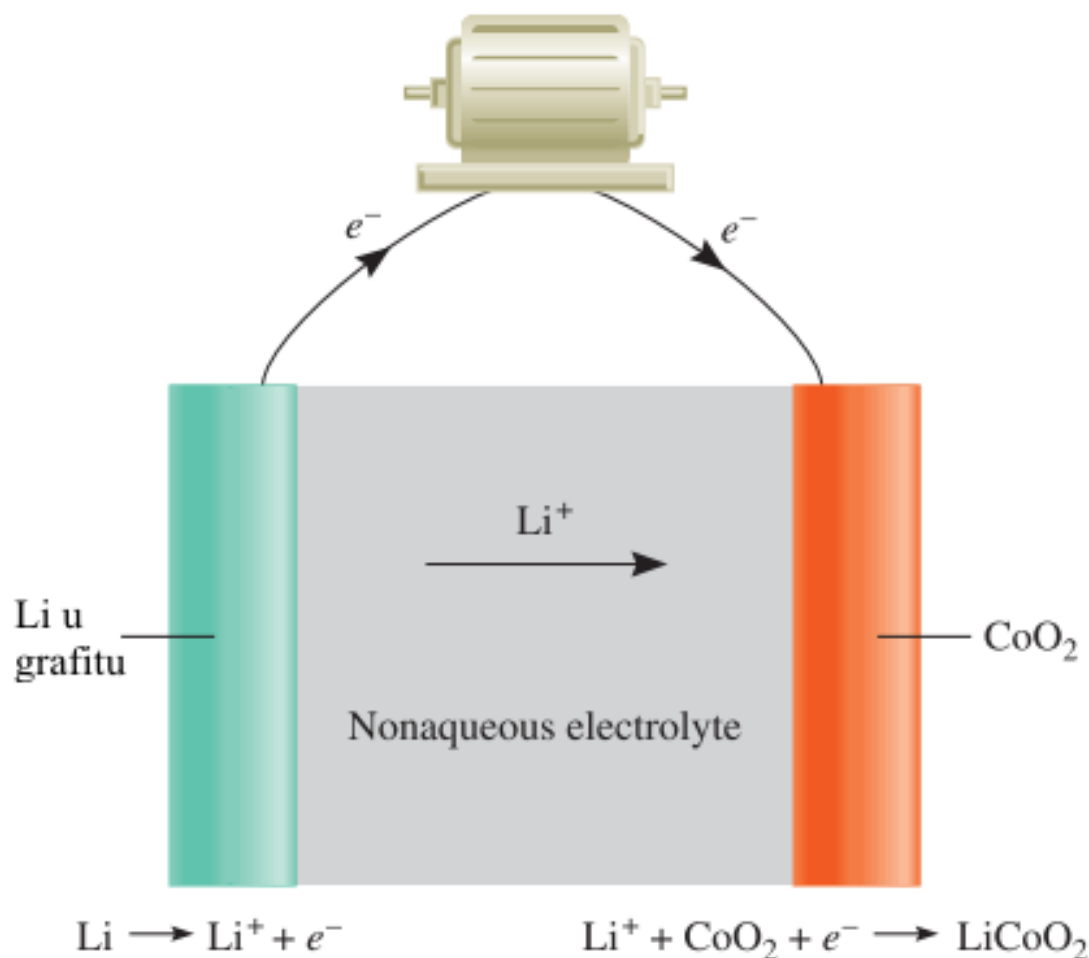
katoda



ukupno

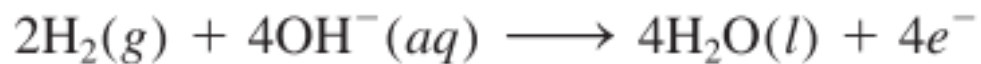


$$E_{\text{cell}} = 3.4 \text{ V}$$

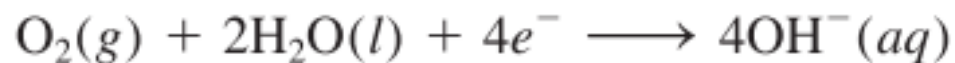


19.10 Primjeri

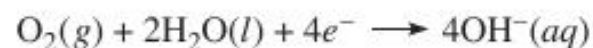
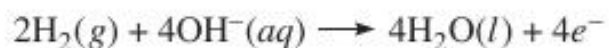
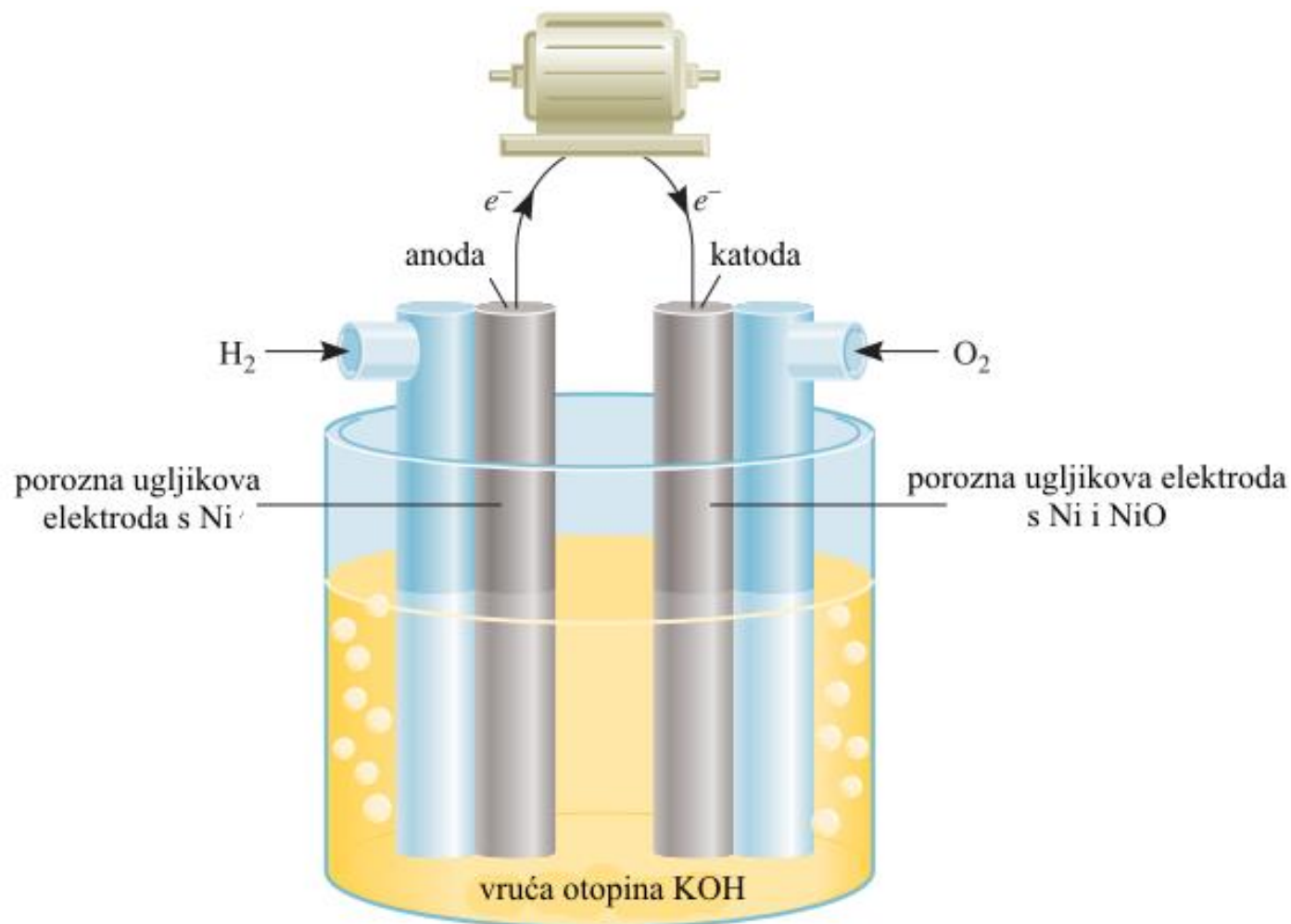
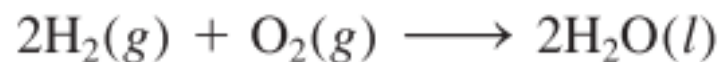
anoda



katoda



ukupno



19.10 Primjeri

- *geobacter* razara organsku tvar (ovdje kao acetat)
- bakterije kao izvor "struje!!"

