



# -ELEKTROHEMIJA-

OSNOVNI PRINCIPI

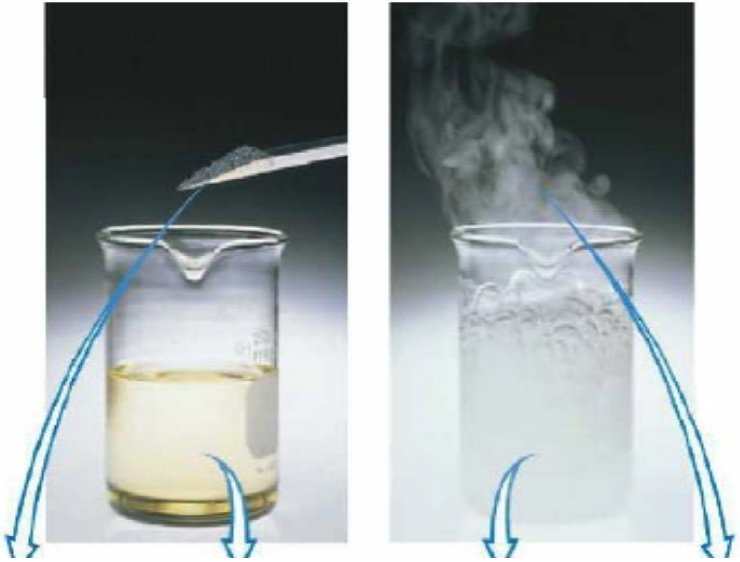
REDOKS

REAKCIJA

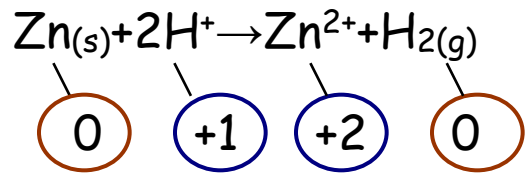
# ŠTA SU TO REDOKS REAKCIJE? KAKVE SU REDOKS REAKCIJE?

## PO ČEMU SE RAZLIKUJU U ODNOSU NA DRUGE REAKCIJE ?

**Redoks** je termin koji označava reakcije u kojima se istovremeno odigrava primanje elektrona (**redukcija**) i otpuštanje (**oksidacija**) elektrona.



Rastvaranje elementarnog cinka u kislini je klasičan primer oksido-redukcijske reakcije:



Pravila za oksidacione brojeve i stanja su usvojena, prema konvenciji. Neka od najvažnijih su:

1. Svaki slobodni (nepobuđeni) element bez naelektrisanja ima oksidacioni broj 0. Dvoatomski gasovi kao što su  $O_{2(g)}$  and  $H_{2(g)}$  pripadaju toj kategoriji!

2. Sva jedinjenja imaju ukupno naelektrisanje 0. Oksidaciona stanja, odnosno brojevi svih atoma koji čine jedinjenje kada se saberu mora biti 0.

3. Svaki jon ima oksidacioni broj koji odgovara naelektrisanju tog jona. Poliatomski joni imaju oksidacioni broj koji odgovara celom naelektrisanju tog jona! Joni I, II, i VII (halogeni) grupe P.S.E. i još neki elementi imaju najčešće jedno oksidaciono stanje!

4. Kiseonik u jedinjenjima ima oksidacioni broj -2, osim u peroksidima, gde je naelektrisanje kiseonika -1.

5. Vodonik u jedinjenjima ima najčešće oksidacioni broj +1, osim u hidridima, gde je oksidacioni broj vodonika -1.



## KAKO PREPOZNATI REDOKS REAKCIJU?

Svaka redoks reakcija odigrava se uz razmenu elektrona!  
Jedan atom prima elektrone, a drugi istovremeno daje elektrone!

Kako ćete najlakše uočiti da li je u pitanju redoks reakcija?  
Obeležite svaki atom i reaktanta i proizvoda kod hemijske jednačine oksidacionim brojem.  
Ako se oksidacioni broj menja sa jedne strane u odnosu na drugu, za isti atom, u pitanju je redoks reakcija!

Svaka kompletna hemijska jednačina mora imati bar jednu atomsku vrstu koj gubi elektrone i bar jednu atomsku vrstu koja prima elektrone!  
Gubitak, kao i primanje elektrona će se odraziti na promenu oksidacionih brojeva!

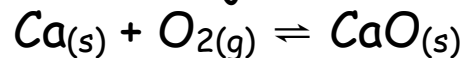
# PRIMER

## Sređivanje redoks reakcije



I odrediti oksidacioni broj svakog atoma reaktanta i proizvoda

Za reakciju:



Koji učesnici u reakciji menjaju oksidacione brojeve?

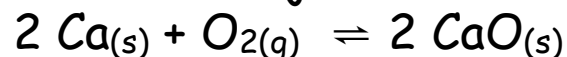
To su i kalcijum i kiseonik!

II  $\text{Ca}^0 \rightarrow \text{Ca}^{+2}$  atom kalcijuma je otpustio dva elektrona  
(oksidovao se - redukciono sredstvo)

III  $\text{O}^0 \rightarrow \text{O}^{-2}$  atom kiseonika je primio dva elektrona  
(redukovao se - oksidaciono sredstvo)

**Broj otpuštenih i primljenih elektrona mora biti jednak u hemijskoj reakciji** pa prema tome u reakciji moraju učestvovati dva atoma kalcijuma

IV Sređena jednačina hemijske reakcije:

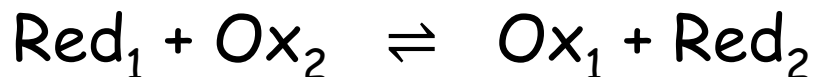
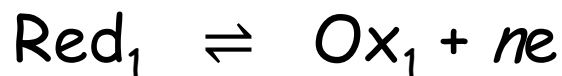


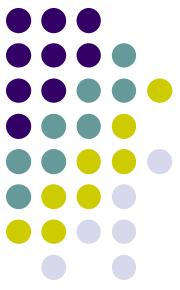


## Ravnoteže u redoks sistemima

Redoks reakcije su reakcije razmene elektrona.

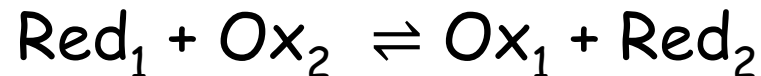
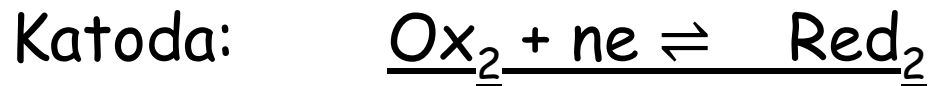
U ovim reakcijama dolazi do promene oksidacionog broja supstanci koje učestvuju u procesu oksidacije (otpuštanja elektrona) i redukcije (primanja elektrona). Redukciona supstanca, *Red*, se oksiduje otpuštajući elektrone, oksidaciona supstanca, *Ox*, se redukuje primajući elektrone. U redoks reakcijama učestvuju konjugovani parovi redukcionih i oksidacionih supstanci:

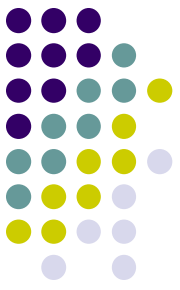




**Hemijske redoks reakcije** su spontane reakcije redukcionih i oksidacionih supstanci u reakcionom medijumu: tečnom ili gasovitom.

**Elektrohemijske redoks reakcije** su reakcije koje se odigravaju posredstvom metalnih elektroda: anode na kojoj se odigrava proces oksidacije i katode na kojoj se odigrava proces redukcije:





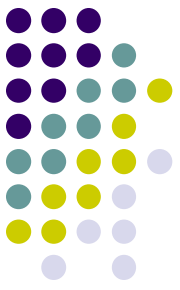
Koncentracije supstanci koje učestvuju u redoks reakcijama mogu se odrediti **merenjem potencijala** elektroda uronjenih u rastvore elektrolita. Elektrode i elektrolit čine elektrohemijski spreg. Vezu između elektrohemijskog potencijala,  $E_{ox/red}$ , i koncentracije,  $c$ , nekog redoks para u rastvoru daje **Nernstova jednačina** (W. Nernst). Za neku elektrohemijsku reakciju redukcije:



Nernstova jednačina ima oblik:

$$E_{ox/red} = E_{ox/red}^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{red}}{c_{ox}}$$





gde je:

$E^{\ominus}_{ox/red}$  - standardni potencijal elektrohemijske reakcije, V;

$RT/F$  - konstanta, gde je  $R = 8,315 \text{ J/mol K}$ ,  $T = 298,1 \text{ K}$ ,  $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$ ;

prelaskom sa prirodnog logaritma na dekadni logaritam, konstanta dobija brojnu vrednost 0,059;

$n$  - broj elektrona koji učestvuju u reakciji;

$C_{red}$ ;  $C_{ox}$  - koncentracije supstanci u redukovanom i oksidovanom obliku.

Nernstova jednačina dobija sledeći oblik:

$$E_{ox/red} = E^{\ominus}_{ox/red} - \frac{0,059}{n} \log \frac{C_{red}}{C_{ox}}$$



1. Napisati Nernstovu jednačinu za polureakcije redukcije

a)  $\text{Fe}^{3+}$  i b)  $\text{MnO}_4^-$  jona.

**Rešenje:**



$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\theta(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$



$$E(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) = E^\theta(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) - \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$



*W. Nernst.*

Walther Hermann Nernst

(25 jun 1864 - 18 novembar 1941)

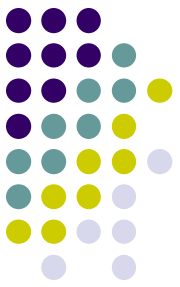
## Walther Hermann Nernst

Nemački fizičar koji je poznat po svojim izučavanjima teorije o hemijskom afinitetu i izračunavanjima koja se baziraju na primeni III zakona termodinamike, za koja je dobio Nobelovu nagradu 1920 godine.

Nernst je osnivač moderne fizičke hemije, a bavio se i dao značajan doprinos u oblasti elektrohemije, termodinamike, hemije čvrstog stanja i fotohemije.

Poznat je po Nernstovoj jednačini!

Pomoću Nernstove jednačine se može izračunati elektrodni potencijal



Za svaku elektrodu karakterističan je elektrodni potencijal i elektrodna reakcija koja se odigrava na granici faza, a koja se može prikazati sledećom jednačinom:



Pomoću Nernstove jednačine se može izračunati elektrodni potencijal.

# IZRAČUNAVANJE KARAKTERISTIČNIH VELIČINA REDOKS REAKCIJA POMOĆU NERNSTOVE JEDNAČINE

Nernstova jednačina omogućava izračunavanje sledećih veličina bitnih za hemijske i elektrohemijske redoks procese:

- elektrodnih potencijala,
- koncentracije jona na osnovu elektrodnog potencijala,
- elektromotornih sila,
- tipa elektrohemijskog sprega,
- smera redoks reakcija u spregovima,
- određivanje konstanti ravnoteže na osnovu izmerenih EMS spregova i
- praćenje toka redoks titracija.



W. Nernst

# Elektrohemijski niz elemenata



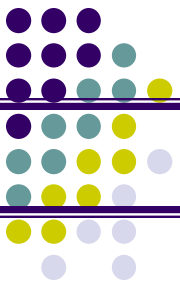
Ako se elementi poređaju po porastu standardnog elektrodnog potencijala dobija se elektrohemijski niz ili naponski red (Voltin niz).

Nula elektrodnog potencijala, odgovara potencijalu standardne vodonične elektrode.



	Half Reaction				potential	
 increasing strength as an oxidizing agent	<b>F<sub>2</sub></b>	+	2e <sup>-</sup>	⇌	2F <sup>-</sup>	+2.87 V
	<b>Pb<sup>4+</sup></b>	+	2e <sup>-</sup>	⇌	Pb <sup>2+</sup>	+1.67 V
	<b>Cl<sub>2</sub></b>	+	2e <sup>-</sup>	⇌	2Cl <sup>-</sup>	+1.36 V
	<b>Ag<sup>+</sup></b>	+	1e <sup>-</sup>	⇌	Ag	+0.80 V
	Fe <sup>3+</sup>	+	1e <sup>-</sup>	⇌	Fe <sup>2+</sup>	+0.77 V
	Cu <sup>2+</sup>	+	2e <sup>-</sup>	⇌	Cu	+0.34 V
	<b>2H<sup>+</sup></b>	+	<b>2e<sup>-</sup></b>	⇌	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>0.00 V</b>
	Fe <sup>3+</sup>	+	3e <sup>-</sup>	⇌	Fe	-0.04 V
	Pb <sup>2+</sup>	+	2e <sup>-</sup>	⇌	Pb	-0.13 V
	Fe <sup>2+</sup>	+	2e <sup>-</sup>	⇌	Fe	-0.44 V
	Zn <sup>2+</sup>	+	2e <sup>-</sup>	⇌	<b>Zn</b>	-0.76 V
	Al <sup>3+</sup>	+	3e <sup>-</sup>	⇌	<b>Al</b>	-1.66 V
	Mg <sup>2+</sup>	+	2e <sup>-</sup>	⇌	<b>Mg</b>	-2.36 V
	Li <sup>+</sup>	+	1e <sup>-</sup>	⇌	<b>Li</b>	-3.05 V

increasing strength as a reducing agent



## Elektrodni potenciali-definicija

Elektrodni potencial,  $E$ , predstavlja razliko potenciala na dodiru metala (čvrste faze) i rastvora (tečne faze).

Standardni elektrodni potencial,  $E^\theta$ , je konstantna vrednost, a predstavlja potencial koji se uspostavlja na elektrodi uronjenoj u rastvor jona čija je aktivnost,  $a=1,00$ .



# Elektroda-funkcija i tipovi elektroda

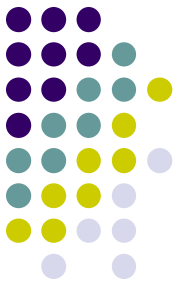
Elektroda ima funkciju:

- **katode** (ukoliko se na njima odigrava redukcija) ili
- **anode** (ukoliko se na njima odigrava oksidacija).

**Elektrode mogu da budu:**

- **indikatorske**, kada potencijal elektrode direktno zavisi od koncentracije jona u rastvoru, i
- **referentne** koje imaju nezavisan, konstantan potencijal.

Indikatorske elektrode su: vodonična ( $H^+$ -jon), staklena ( $H^+$ -jon), srebrova ( $Ag^+$ -jon) i druge. Referentne elektrode su: zasićena kalomelova elektroda, ZKE; standardna vodonična elektroda, SHE; srebro-srebrohloridna elektroda,  $Ag/AgCl$  i druge.



## 2. ZADATAK

Izračunati vrednost ravnotežnog elektrodnog potencijala redukcije  $\text{Ag}^+$ -jona,  $E(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ , koja se odigrava na srebrovoj elektrodi:  $\text{Ag} | \text{Ag}^+(c = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3)$ .

*Podatak:*  $E^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$

Polureakcija redukcije  $\text{Ag}^+$ -jona:





## Rešenje:

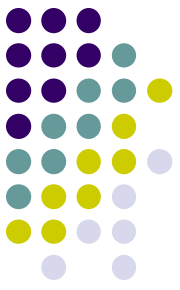


$$E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^\theta(\text{Ox}/\text{Red}) - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 0,059 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

$$E = E^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \log [\text{Ag}^+]$$

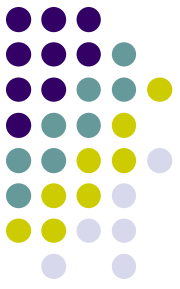
$$= 0,800 + 0,059 \log (2,00 \cdot 10^{-2}) = 0,699 \text{ V} \checkmark$$



### 3. ZADATAK

Izračunati vrednost ravnotežnog elektrodnog potencijala staklene indikatorske elektrode,  $E_{ind}$ , uronjene u rastvor neke kiseline, ako je pH rastvora 2,00.

*Podatak:*  $E^\ominus(2H^+/H_2) = 0,00 \text{ V}$ ;  $c(H_{2(g)}) = 1$



**Rešenje:**



$$E(\text{Ox/Red}) = E^\ominus(\text{Ox/Red}) - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

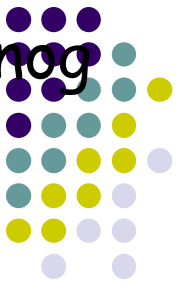
$$E_{\text{ind}} = E(2\text{H}^+/\text{H}_2)$$

$$E(2\text{H}^+/\text{H}_2) = E^\ominus(2\text{H}^+/\text{H}_2) - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2}$$

$$= 0,00 + 0,059 \log [\text{H}^+] = -0,059 \text{ pH}$$

$$E_{\text{ind}} = -0,059 \cdot 2,00 = -0,118 \text{ V} \checkmark$$

# Izračunavanje koncentracije jona na osnovu elektrodnog potencijala



## 4. ZADATAK

Izračunati koncentraciju  $\text{Zn}^{2+}$ -jona, ako je izmeren elektrodni potencijal cinka uronjenog u rastvor cinkove soli,  $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,801 \text{ V}$ .

Podatak:

$$E^\theta(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$$



**Rešenje:**



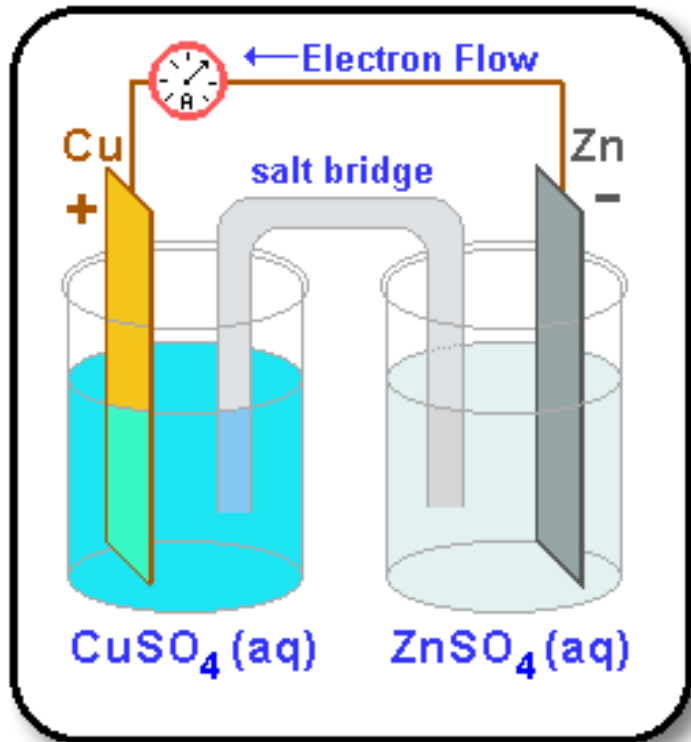
$$E(\text{Ox/Red}) = E^{\theta}(\text{Ox/Red}) - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^{\theta}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

$$-0,801 = -0,76 + 0,0295 \log [\text{Zn}^{2+}]$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3. \checkmark$$

## Elektromotorna sila, EMS



• Elektromotorna sila, EMS, predstavlja razliku **elektrodnih potencijala** elektroda unutar elektrohemijskog sprega.

• Elektrohemijska ćelija ili spreg je uređaj koji se sastoji od dve metalne elektrode uronjene u rastvor odgovarajućeg elektrolita a odvojene su polupropustljivim pregradama.



# Elektrohemijska ćelija ili spreg

Elementi sprega prikazuju se u skladu sa tačno utvrđenim standardima i dogovorima. Anoda se nalazi sa leve strane, a katoda s desne strane simbolično prikazanog sprega.

Jedna okomita crta označava dodir čvrste i tečne faze (elektrode i elektrolita), dve okomite crte označavaju razdvojenost katodnog i anodnog prostora. Uobičajeno je da bude naveden sastav elektrolita i koncentracija elektrolita u mol/dm<sup>3</sup>.

Najopštije neki spreg se može predstaviti na sledeći način:

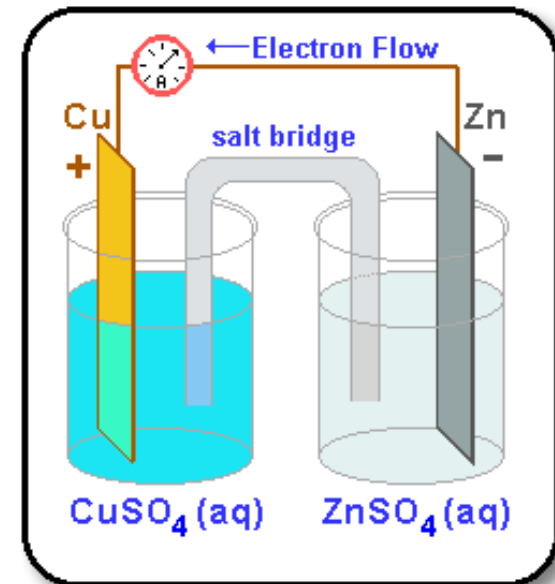


## Elektromotorna sila, EMS

Elektromotorna sila sprega se može izračunati kao:

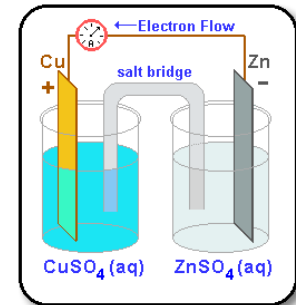
$$EMS = E_{\text{katode}} - E_{\text{anode}}$$

$$EMS = E_{\text{desna}} - E_{\text{leva}}$$



5. Izračunati elektromotornu silu sprega koji

se naziva Danijelov spreg (prikazan shematski na slici):

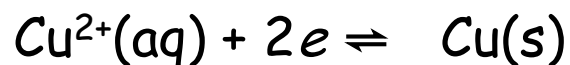
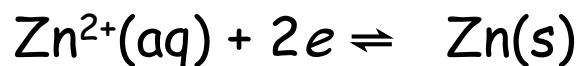


Podaci:  $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ ;  $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$

**Rešenje:**

Anoda (-)  $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4, (c(\text{Zn}^{2+}) = 1,00) || \text{CuSO}_4, (c(\text{Cu}^{2+}) = 1,00) | \text{Cu}$  (+) Katoda

Redoks reakcije koje se odigravaju unutar sprega su:



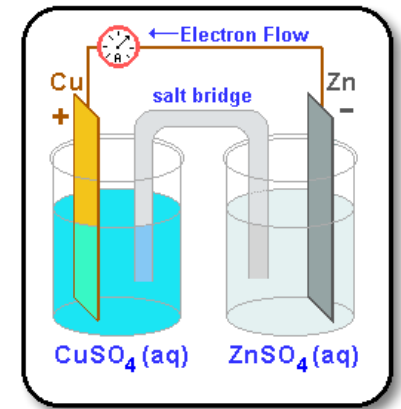
$$EMS = \left\{ E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,059}{2} \log[\text{Cu}^{2+}] \right\} - \left\{ E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0,059}{2} \log[\text{Zn}^{2+}] \right\}$$

$$EMS = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = +0,34 - (-0,76) = +1,10 \text{ V} \checkmark$$

## Tip elektrohemijskog sprega

Postoje dva tipa elektrohemijskih spregova:

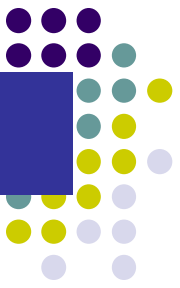
- galvanski i
- elektrolitički.



Galvanski su oni u kojima se elektrohemijske redoks reakcije odigravaju spontano, ovi spregovi predstavljaju hemijski izvor struje. Elektromotorna sila, *EMS* ovih spregova ima pozitivan predznak.

Elektrolitički spregovi su oni u kojima se redoks reakcija ne odigrava spontano već se ostvaruje primenom spoljnog izvora struje, oni troše električnu energiju. *EMS* ovih spregova ima negativan predznak. Prethodni primer, Danijelov spreg, ima pozitivan predznak elektromotorne sile,  $EMS = +1,10 \text{ V}$ , to potvrđuje da je ovaj spreg galvanski spreg.

## Izračunavanje tipa elektrohemijskog sprega



Ukoliko EMS sprega napisanog u standardnom obliku, ima pozitivan predznak, spontan je proces oksidacije na anodi i redukcije na katodi. Ukoliko EMS sprega napisanog u standardnom obliku, ima negativan predznak to znači da se radi o elektrolitičkoj ćeliji i da se reakcije odigravaju u smeru suprotnom od pretpostavljenog.



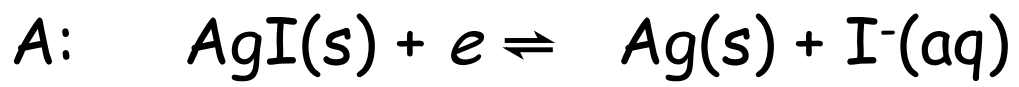
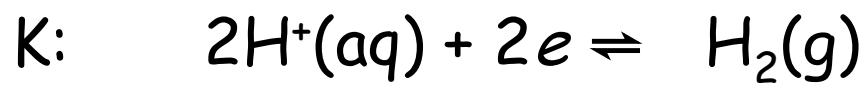
Staklena

5. Izračunati: elektromotornu silu sprega, odrediti tip sprega i odrediti smer redoks reakcije.

$\text{Ag} | \text{AgI}(s), \text{HI}, c(\text{I}^-) = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 || \text{HI}, c(\text{H}^+) = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 c(\text{H}_2(g)=1) | \text{Staklena}$

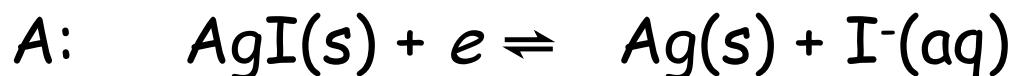
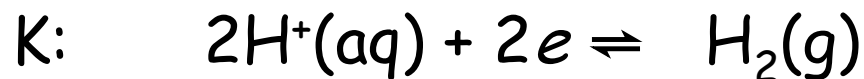
Podaci:  $E^\ominus(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$ ,  $E^\ominus(\text{AgI}/\text{Ag}^+ + \text{I}^-) = -0,15 \text{ V}$

**Rešenje:**  $EMS = E_{\text{katode}} - E_{\text{anode}}$





**Rešenje:**  $EMS = E_{\text{katode}} - E_{\text{anode}}$



$$EMS = \left\{ E^\theta(2\text{H}^+/\text{H}_2) - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2} \right\} - \left\{ E^\theta(\text{AgI}/\text{Ag}+\text{I}^-) - 0,059 \log[\text{I}^-] \right\}$$

$$EMS = \left\{ E^\theta(2\text{H}^+/\text{H}_2) + 0,059 \log [\text{H}^+] \right\} - \left\{ E^\theta(\text{AgI}/\text{Ag}+\text{I}^-) - 0,059 \log[\text{I}^-] \right\}$$

$$EMS = (0,00 + 0,059 \log (2,00 \cdot 10^{-2})) - (-0,15 - 0,059 \log(2,00 \cdot 10^{-2})) = -0,050\text{V} \checkmark$$

Znak minus: spreg je elektrolitički.





6. Izračunati elektromotornu silu sprega, odrediti tip sprega i odrediti smer redoks reakcije.

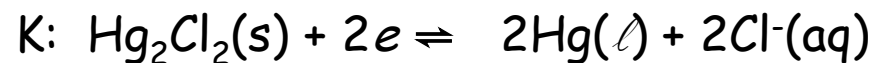


Podaci:  $E(\text{ZKE}) = 0,24 \text{ V}$ ,  $E^\theta(\text{AgI}/\text{Ag}^+ + \text{I}^-) = -0,15 \text{ V}$

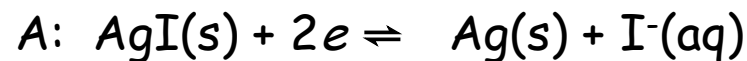
**Rešenje:** Ovaj spreg se može napisati i u sledećem obliku:



$$EMS = E_{\text{katode}} - E_{\text{anode}}$$



$$E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg}+2\text{Cl}^-) = E(\text{ZKE}) = 0,24 \text{ V}$$

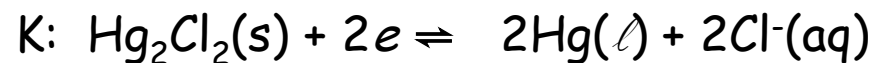


$$E^\theta(\text{AgI}/\text{Ag}+\text{I}^-) = -0,15 \text{ V}$$

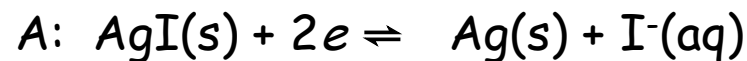
Rešenje: Ovaj spreg se može napisati i u sledećem obliku:



$$EMS = E_{\text{katode}} - E_{\text{anode}}$$



$$E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg}+2\text{Cl}^-) = E(\text{ZKE}) = 0,24 \text{ V}$$



$$E^\theta(\text{AgI/Ag}+\text{I}^-) = -0,15 \text{ V}$$

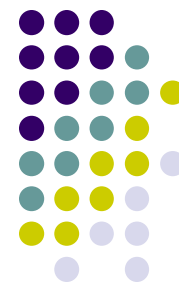
$$EMS = E(\text{ZKE}) - \{E^\theta(\text{AgI/Ag}+\text{I}^-) - 0,059 \log[\text{I}^-]\}$$

$$EMS = 0,24 - [-0,15 - 0,059 \log(2,00 \cdot 10^{-2})] = +0,289 \text{ V} = +0,29 \text{ V} \checkmark$$

Znak plus: spreg je galvanski.



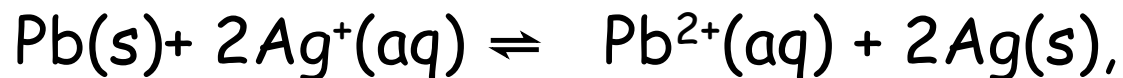




7. Za spreg:



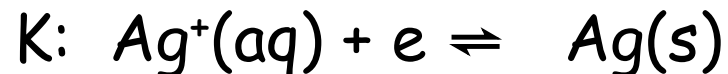
odrediti smer odigravanja redoks reakcije:



Pretpostaviti da se sve supstance nalaze u standardnim uslovima.

Podaci:  $E^\theta(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$ ;  $E^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$

## Rešenje:



$$EMS = E_{\text{katode}} - E_{\text{anode}} = 0,80 - (-0,13) = 0,93 \text{ V}$$

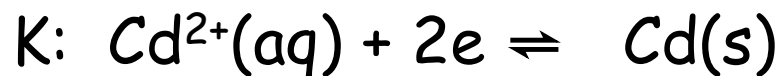
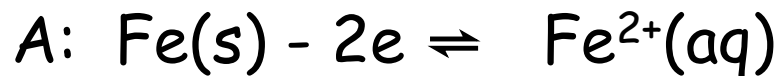


8. Ako se u rastvor koji sadrži  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Cd}^{2+}$  - jone koncentracije  $1,00 \text{ mol/dm}^3$  urone elektrode od gvožđa da li će doći do redukcije kadmijuma?

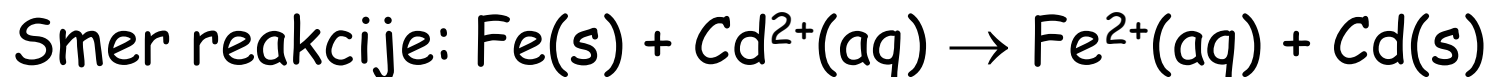
*Podaci:*  $E^\theta(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ ;  $E^\theta(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$



## Rešenje:



$$EMS = E_{\text{katode}} - E_{\text{anode}} = -0,40 - (-0,44) = 0,04 \text{ V}$$

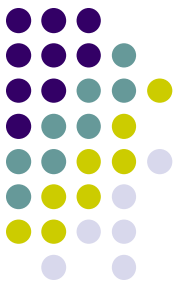


Dolazi do redukcije kadmijuma.



9. Ako se u rastvor  $\text{CuSO}_4$  koncentracije  $0,100 \text{ mol/dm}^3$  elektroda cinka kolika će biti koncentracija jona  $\text{Zn}^{2+}$  u rastvoru na kraju redoks reakcije?

Podaci:  $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763 \text{ V}$ ;  $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,337 \text{ V}$



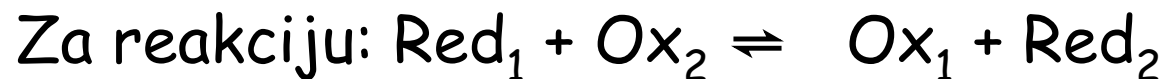
Rešenje:

$$E^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,059}{2} \log[\text{Cu}^{2+}] = E^\theta(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0,059}{2} \log[\text{Zn}^{2+}]$$

# Konstante ravnoteže redoks reakcija



Ravnotežne redoks reakcije koje se odigravaju u vodenim rastvorima definisane su konstantama redoks sistema,  $K$ . Stanje ravnoteže nastaje u momentu kada se izjednače potencijali učesnika u redoks reakciji, odnosno kada je  $E_1 = E_2 = E$ .



konstanta ravnoteže  $K = \frac{[\text{Ox}_1][\text{Red}_2]}{[\text{Red}_1][\text{Ox}_2]}$  ,

može da se izračuna na osnovu Nernstove jednačine:

$$\log K = \frac{n(E_1^\theta - E_2^\theta)}{0,059} \quad \text{ili}$$

$$\log K = \frac{n(E_{\text{ox}}^\theta - E_{\text{red}}^\theta)}{0,059}$$

gde je:

$n$  - broj razmenjenih elektrona u redoks reakcijama,

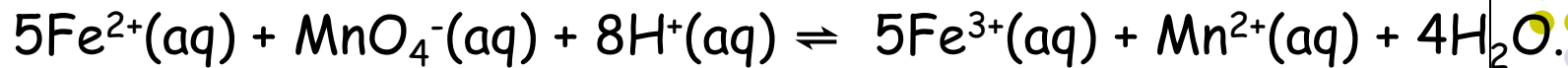
$E_1^\theta$  - standardni potencijal oksidacione supstance, a

$E_2^\theta$  - standardni potencijal redukcione supstance.



## ZADATAK

10. Izračunati konstantu reakcije oksidacije gvožđa kalijum-permanganatom:



*Podaci:*

$$E^{\theta}(\text{MnO}_4^{-} + 8\text{H}^{+} / \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) = 1,51 \text{ V}; E^{\theta}(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

**Rešenje:**

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{MnO}_4^{-}] [\text{H}^{+}]^8}, \quad \log K = \frac{5 \cdot 1(1,51 - 0,77)}{0,059} = 62,7 \Rightarrow K = 5,0 \cdot 10^{62}.$$



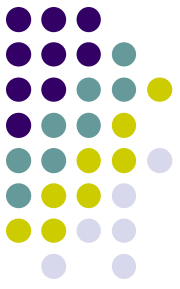
# ZNAČAJ I PRIMENA ELEKTROHEMIJSKIH SPREGOVA



## I BATERIJE

## II KOROZIJA

# Baterije



Ćelija ili spreg u kome se prenos elektrona dešava preko spoljašnjeg provodnika a ne direktnim kontaktom između reaktanata.

To je baterija koja se svakodnevno koristi.

EMS u kojem se odvija pretvaranje hemijske energije u električnu.



# Baterije

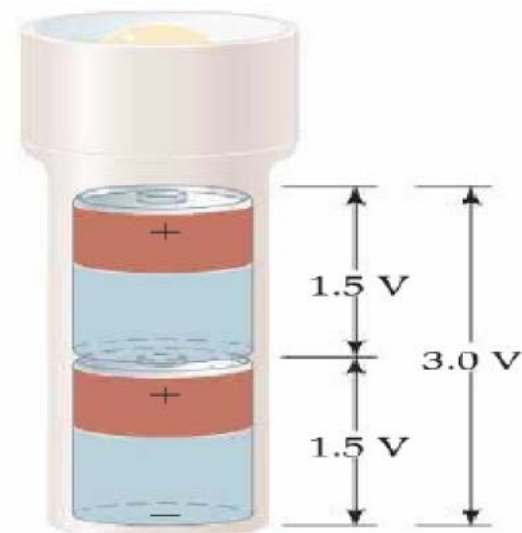


Baterije su mali prenosni elektrohemijski izvori energije koje se sastoje od jedne ili više galvanskih ćelija.

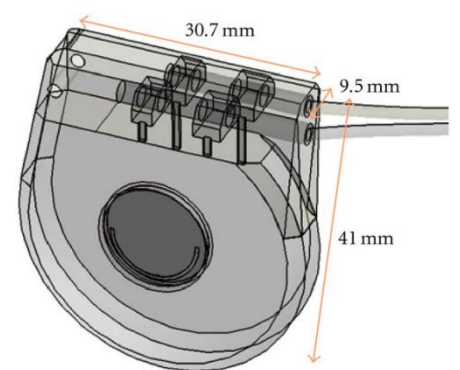
Obična baterija od 1,5 V se sastoji od jedne galvanske ćelije

Ako se više galvanskih ćelija redno vežu tada se dobija napon koji je jednak zbiru napona svih ćelija.

Primer za ovakav tip baterija su olovni akumulatori.

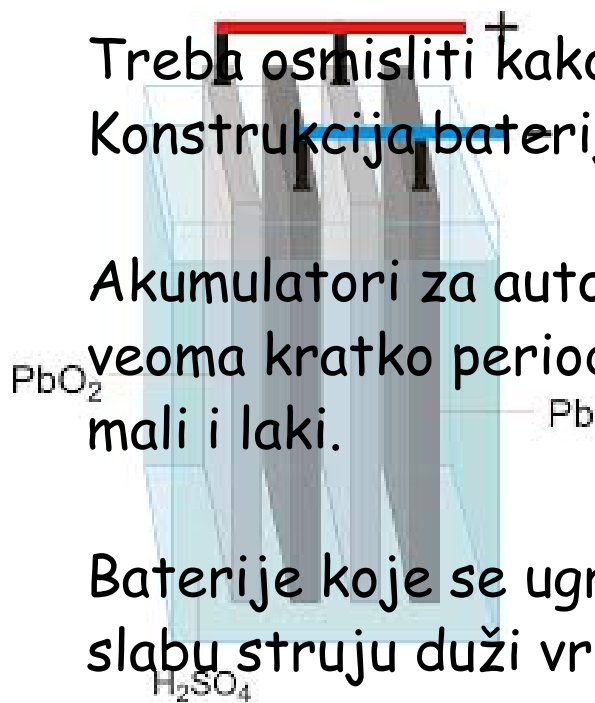


# Baterije



Teško je konstruisati dobru bateriju. EMS baterije zavisi od katodne i anodne polureakcije, a vek trajanja baterije od količine tih supstanci u bateriji.

Treba osmisliti kako razdvojiti katodni i anodni prostor. Konstrukcija baterije zavisi i od njene namene.

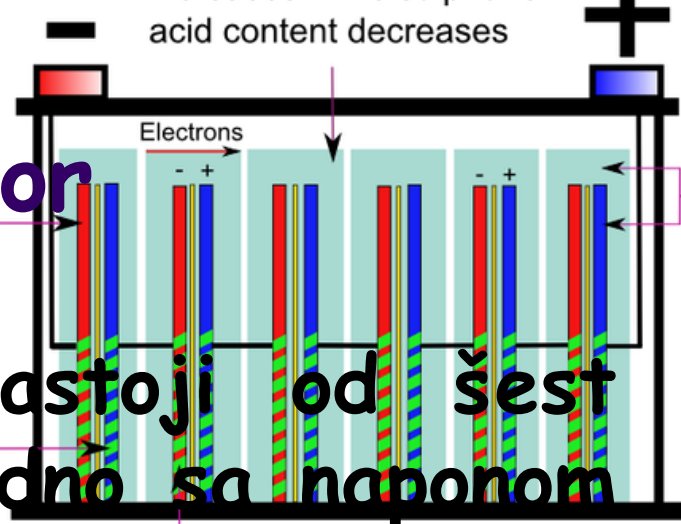


Akumulatori za automobile moraju da obezbede jaku struju u veoma kratko periodu (dok auto ne upali) i ne moraju biti mali i laki.

Baterije koje se ugradjuju u pejsmekere moraju da obezbede slabu struju duži vremenski period i moraju biti male i lake.



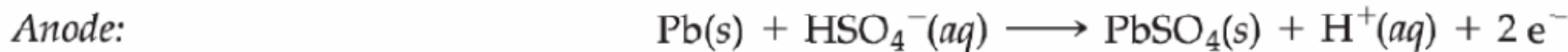
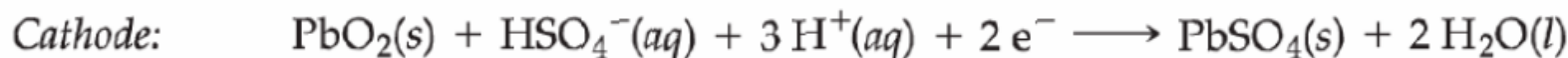
# Baterije - olovni akumulator



Akumulator od 12 V se sastoji od šest galvanskih ćelija vezanih redno sa naponom od 2 V. Katoda se sastoji od olovo(IV) oksida a anoda od čistog olova. Obe elektrode su uronjene u sumpornu kiselinu. Elektrodne reakcije tokom pražnjenja su:

Standardna EMS ove reakcije je:

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{red}}^{\circ}(\text{cathode}) - E_{\text{red}}^{\circ}(\text{anode}) = (+1.685 \text{ V}) - (-0.356 \text{ V}) = +2.041 \text{ V}$$

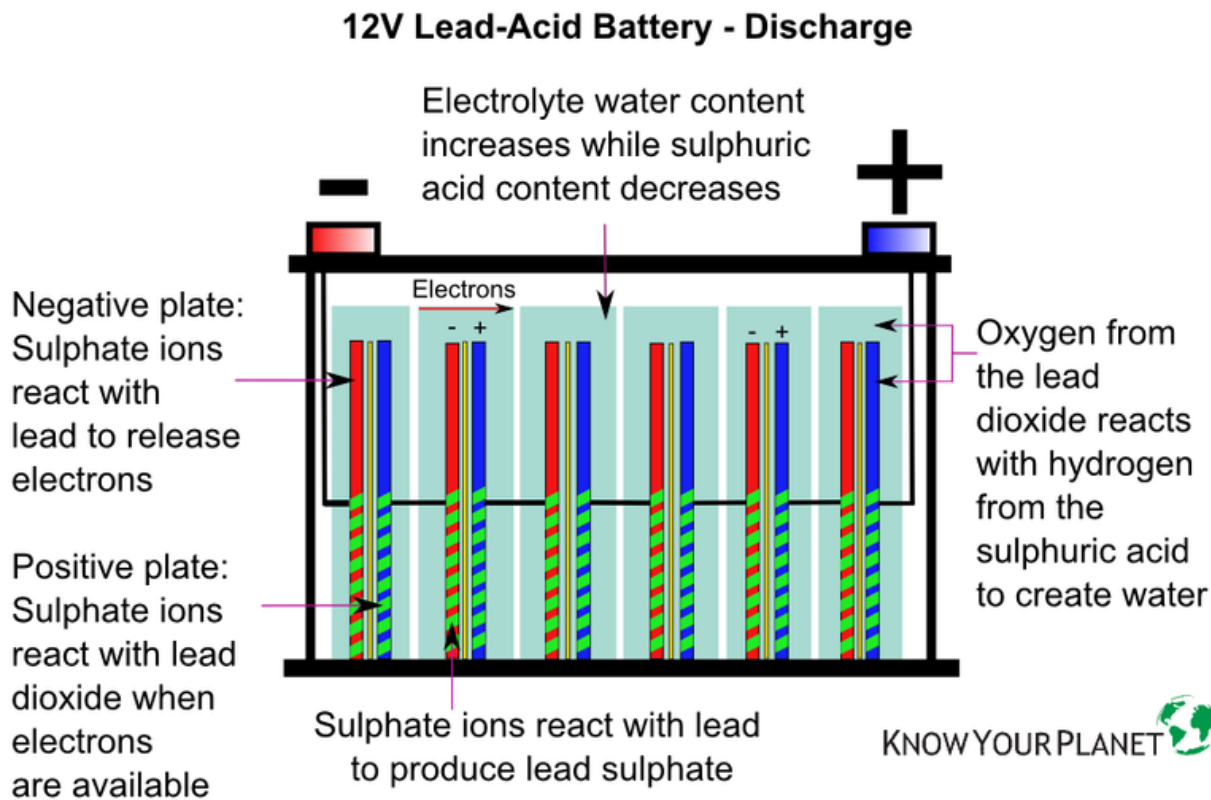


# Baterije - olovni akumulator

Reaktanti ( $\text{PbO}_2$  i  $\text{Pb}$ ) služe kao elektrode. Pošto su čvrsti nema potrebe za odvajanjem katodnog i anodnog prostora. Jedini načini da reaktanti dođu u kontakt je da se elektrode dodirnu - kada se jedna ploča iskrivi, akumulator se tada baca.

Tokom pražnjenja nastaje čvrsti  $\text{PbSO}_4$  koji se taloži na elektrodama.

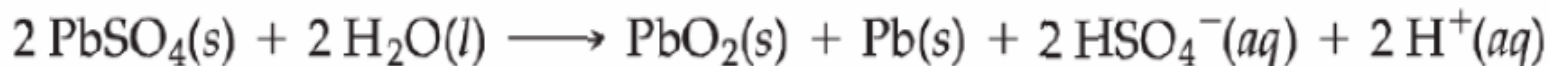
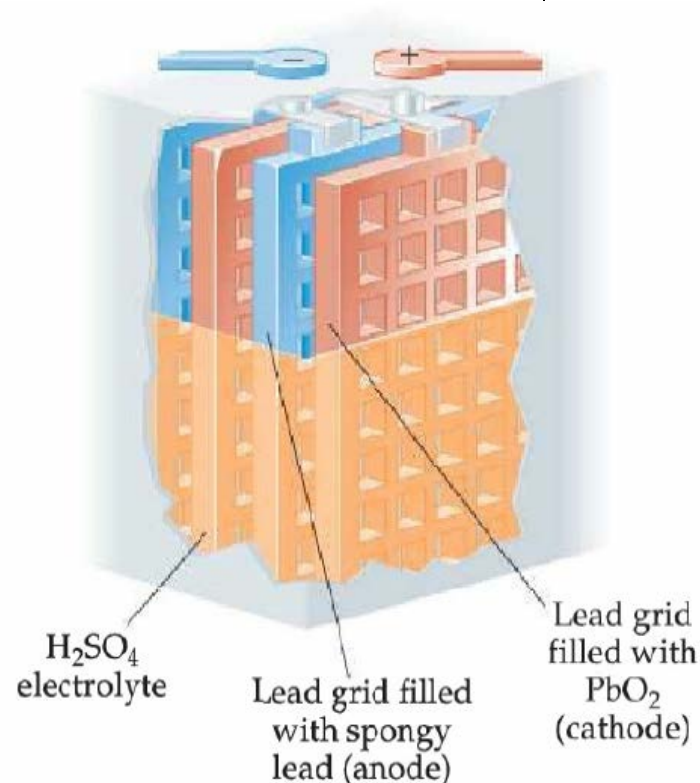
Dobra stvar je što su svi reaktanti ( $\text{Pb}$ ,  $\text{PbO}_2$  i  $\text{PbSO}_4$ ) čvrsti tako da EMS ćelije ne zavisi od njihove koncentracije što omogućava da akumulator daje konstantnu EMS tokom duže vremena. EMS zavisi jedino od koncentracije sumporne kiseline koja se smanjuje tokom pražnjenja.



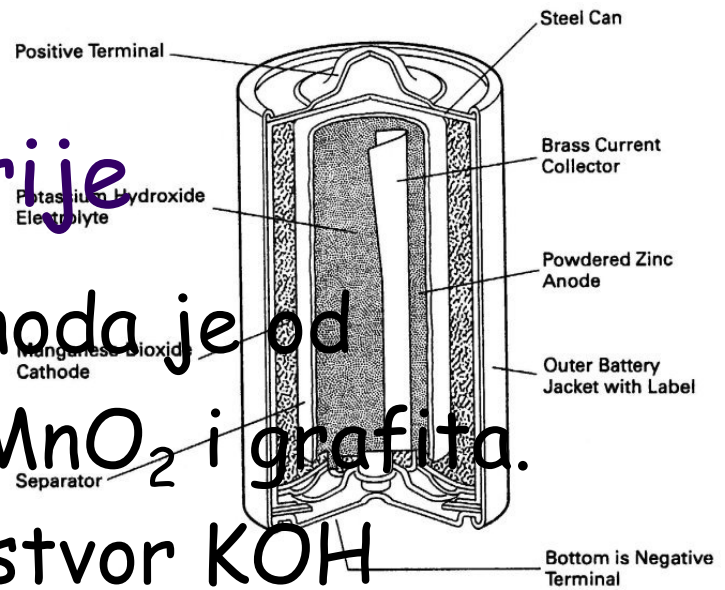
# Baterije - olovni akumulator



Olovni akumulatori se mogu puniti (iz generatora, odnosno motora kad automobili radi). Tada nastaju  $\text{Pb}$ ,  $\text{PbO}_2$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



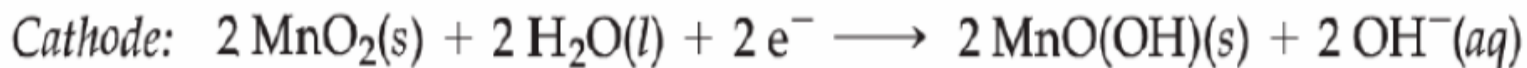
# Baterije - alkalne baterije



Danas se najviše proizvode. Anoda je od praškastog cinka a katoda od  $\text{MnO}_2$  i grafita. Elektrolit je koncentrovani rastvor  $\text{KOH}$  (zato se zovu alkalne)

Katodni i anodni prostor odvojeni polupropustljivom membranom

- Reakcija je:



EMS ove reakcije je 1,55 V. Ne mogu se puniti.







# Korozija

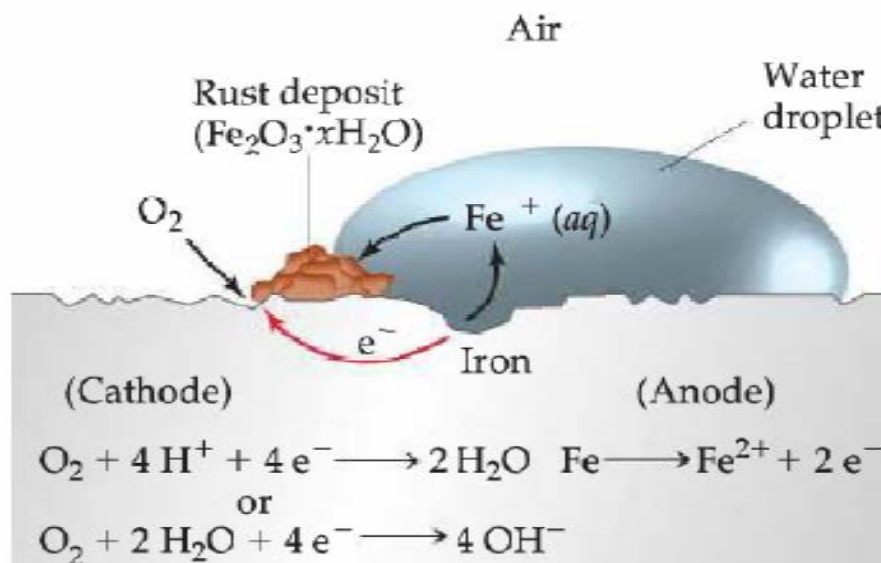
- Skoro svi metali se oksiduju vazdušnim kiseonikom pri sobnoj temperaturi dajući okside. Ovaj proces se naziva korozija.
- Najviše štete prouzrokuje korozija gvožđa.
- To je elektrohemijski proces. Standardni redukcionni potencijal gvožđa manje je pozitivan od kiseonika, gvožđe se može oksidovati vazdušnim kiseonikom.



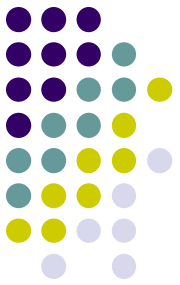
# Korozija



Jedan deo predmeta od gvožđa služi kao anoda i tu Fe prelazi u  $\text{Fe}^{2+}$ . Elektroni putuju kroz metal do drugog dela predmeta koji služi kao katoda gde se dešava redukcija kiseonika. Prilikom redukcije troše se  $\text{H}^+$  joni tako da se korozija može sprečiti povećanjem pH vrednosti rastvora (gvožđe u kontaktu sa rastvorom koji ima pH iznad 9 neće korodirati).



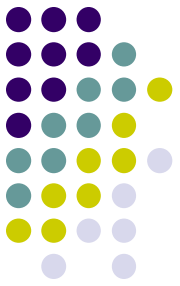
# Korozija



- Nastali  $\text{Fe}^{2+}$  joni se dalje oksiduju vazdušnim kiseonikom i daju hidratizirani gvožđe(III)-oksid poznatiji kao rđa.

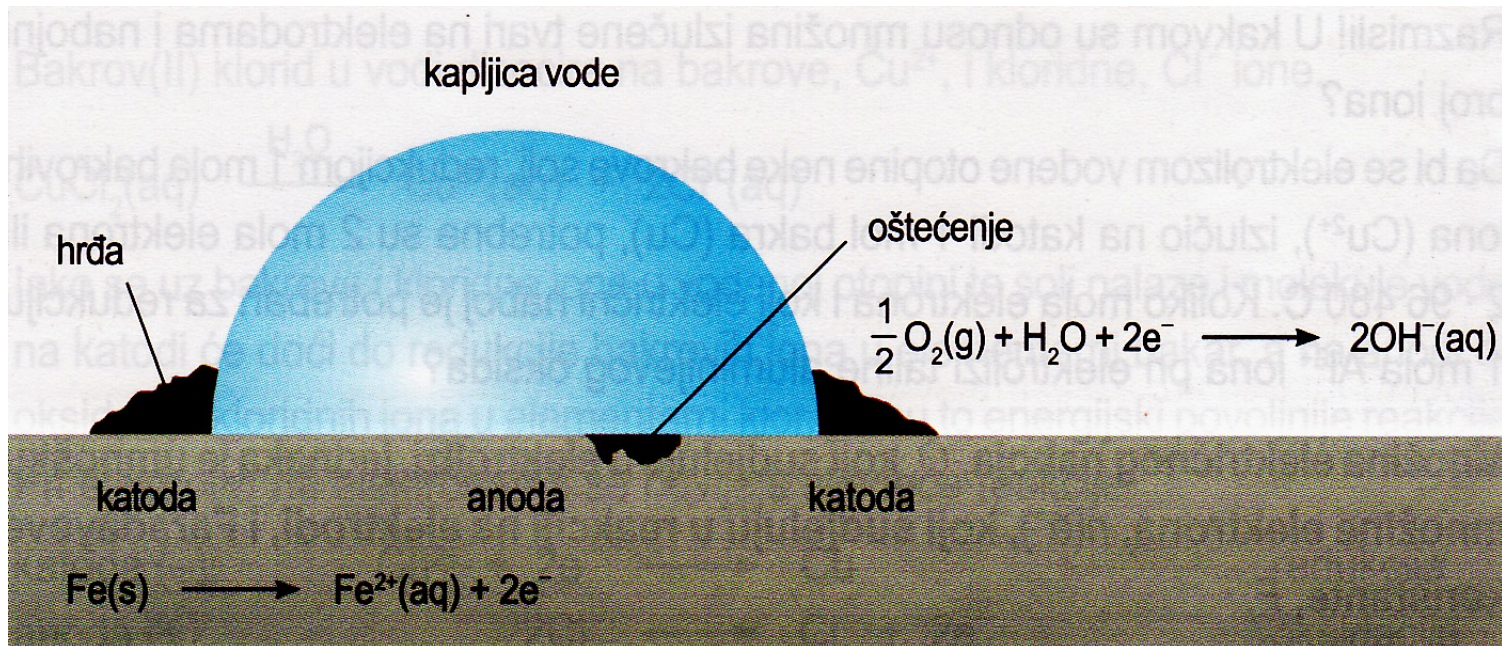


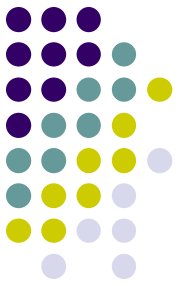
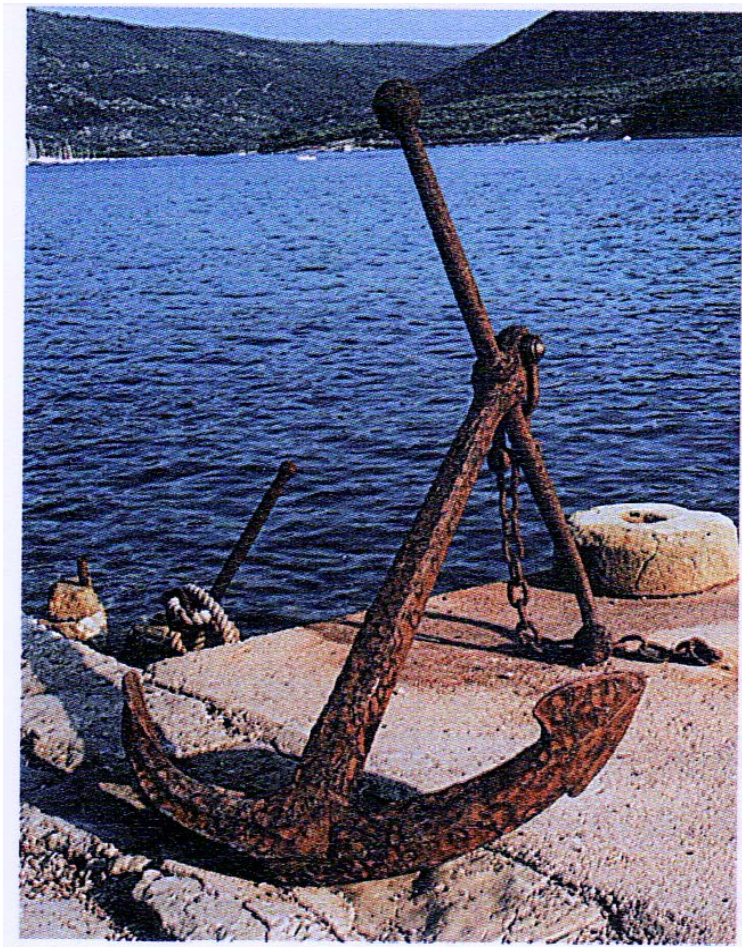
Katoda je bogato kiseonikom rđa se veoma često nalazi na katodi (a ne na anodi -na mestu sa koga su potekli joni gvožđa).



# Korozija metala

- = elektrohemijsko trošenje metala
- uvek se više troši metal s negativnijim elektrodnim potencijalom





Rđanje gvořđa je spor proces

# Zaštita od korozije



1. **dodavanje inhibitora** (npr. anodni -oksidansi koji stvaraju oksidni sloj na površini ili katodini - sprečavaju dovoz kiseonika na katodnu površinu).
2. **katodna zaštita** - metal koji treba zaštititi spoji se s većim blokom metala elektronegativnijeg elektrodnog potencijala pa se taj trošiti (pr. Mg koji štiti Fe).
3. **eloksiranjem** - elektrolitička oksidacija. Tako nastaje oksidni sloj koji čvrsto prijanja uz podlogu (Al).
4. **galvanizacija** - presvlačenje metala drugim metalom (kromiranje, poniklavanje, pobakrivanje, pocinčavanje, pozlaćivanje).