Koncept elektrodnog potencijala, referentne elektrode

Predavanje 12, 01.04.2020.

Udžbenik: S. Mentus, Elektrohemija, 2008, strane 132-144

Koncept elektrodnog potencijala

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF}\ln K - \frac{RT}{nF}\ln\prod\left(a^{\nu_i}\right)$$

$R_1 \Leftrightarrow O_1 + ne^-$ (anoda)
$O_2 + ne^- \Leftrightarrow R_2$ (katoda)
ukupno: $R_1 + O_2 \Leftrightarrow R_2 + O_1$

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF}\ln K - \frac{RT}{nF}\ln\left[\frac{a_{R_2}\cdot a_{O_1}}{a_{R_1}\cdot a_{O_2}}\right] = \frac{RT}{nF}\ln\left[\frac{a_{O_1}\cdot a_{R_2}}{a_{O_2}\cdot a_{R_1}}\right] - \frac{RT}{nF}\ln\left[\frac{a_{O_1}\cdot a_{R_2}}{a_{R_1}\cdot a_{O_2}}\right]$$

$$\varepsilon = \left[-\frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{a_{O_2}}{a_{R_2}}\right)_r + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{O_2}}{a_{R_2}}\right] - \left[-\frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{a_{O_1}}{a_{R_1}}\right)_r + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{a_{O_1}}{a_{R_1}}\right)\right]$$

Koncept elektrodnog potencijala

$R_1 \Leftrightarrow O_1 + ne^-$ (anoda)
$O_2 + ne^- \Leftrightarrow R_2$ (katoda)
ukupno: $R_1 + O_2 \Leftrightarrow R_2 + O_1$

$$\varepsilon = \left[-\frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{O_2}}{a_{R_2}} \right)_r + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{O_2}}{a_{R_2}} \right] - \left[-\frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{O_1}}{a_{R_1}} \right)_r + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{O_1}}{a_{R_1}} \right) \right]$$

$$\varepsilon = \left[E^0_{O_2/R_2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{O_2}}{a_{R_2}} \right] - \left[E^0_{O_1/R_1} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{O_1}}{a_{R_1}} \right]$$

Koncept elektrodnog potencijala

$$\varepsilon = \left[E^0_{O_2/R_2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{O_2}}{a_{R_2}} \right] - \left[E^0_{O_1/R_1} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{O_1}}{a_{R_1}} \right]$$

$$e = E_c - E_a$$

$$E = E^0_{O/R} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R}$$

Nernstova jednačina ravnotežnog elektrodnog potencijala

Koncept elektrodnog potencijala

Primer pisanja izraza za elektrodni potencijal:

Neka se elektrodna reakcija galvanskog elementa izra`ava jedna~inom:

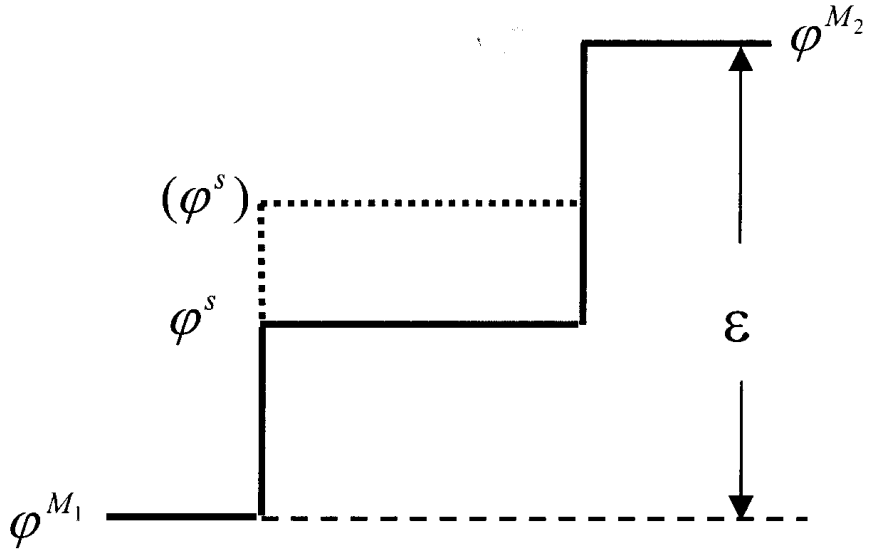
$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

Oksidovane vrste nalaze se s leve strane jedna~ine. To se vidi po tome {to primaju elektrone, tj. podle`u redukciji. Prema jedna~ini (III.28), izraz za potencijal elektrode glasi:

$$E = E^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{MnO_4^-} \cdot a_{H^+}^8}{a_{Mn^{2+}} \cdot a_{H_2O}}$$

Po{to je re~ o katodnoj reakciji, ova elektroda je pozitivni pol galvanskog elementa.

Problem merenja



$$E = E^0_{O_2\,/\,R_2} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_O}{a_R} - \varphi^s$$

nemogućnosti poznavanja stvarnih vrednosti termodinamičkih funkcija stanja

Vodonična skala elektrodnih potencijala

$$\frac{1}{2}H_2 \rightarrow H^+ + e$$

$$\frac{n}{2}H_2 + \nu_0 O \rightarrow \nu_R R + nH^+$$

Hipotetički galvanski element

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_R^{\nu_R}\cdot a_{H^+}^{n}}{a_0^{\nu_0}\cdot p_{H_2}^{n/2}}$$

$$\varepsilon = \left[E^0_{O/R} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_0^{\nu_0}}{a_R^{\nu}}\right] - \left[E^0_{H^+/H_2} + \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}}\right)\right]$$

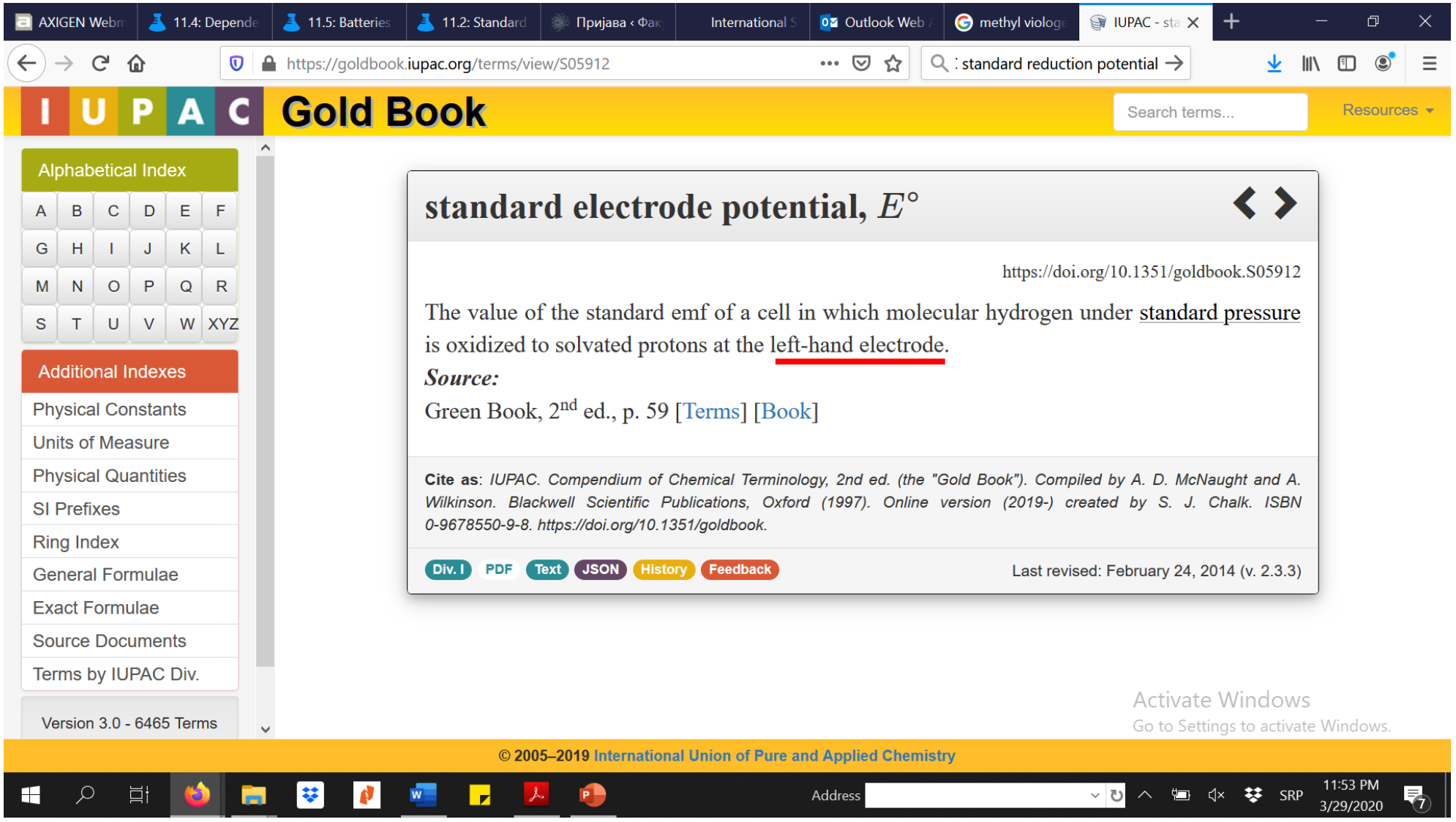
$a_i = 1$

DEFINICIJA $E^0_{H^+/H_2}$ **= 0**

$$\varepsilon = E^0_{O/R}$$

Da li znate da izmerite $E^0_{O/R}$

Vodonična skala elektrodnih potencijala



Odnos vodonične i vakuumske skale elektrodnih potencijala

$$E^M_{(\mathrm{abs})} = E^M_{(\mathrm{SHE})} + (4.44 \pm 0.02)\ \mathrm{V}$$

$$E^M(\mathrm{abs}) = \phi^M + \Delta^M_S \psi$$

Tik iznad metala

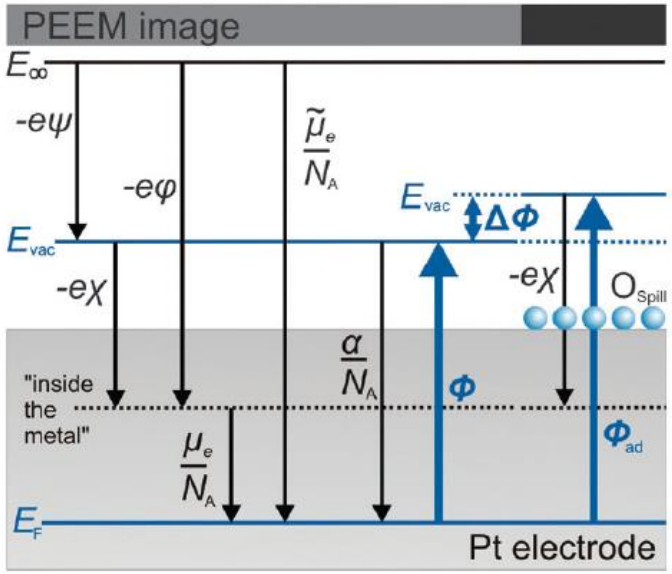


Fig. 6 Potentials (ψ = outer electric (Volta) potential, φ = inner electric (Galvani) potential, χ = surface potential, α = real potential, μ_e = chemical potential of an electron, $\tilde{\mu}_e$ = electrochemical potential of an electron), variation of the work function $\Delta\Phi$ ($= \Phi_{ad} - \Phi$) due to adsorption of oxygen (Φ_{ad}, O_{Spill}) and the corresponding grey level value of the PEEM image.

Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, **13**, 12798–12807

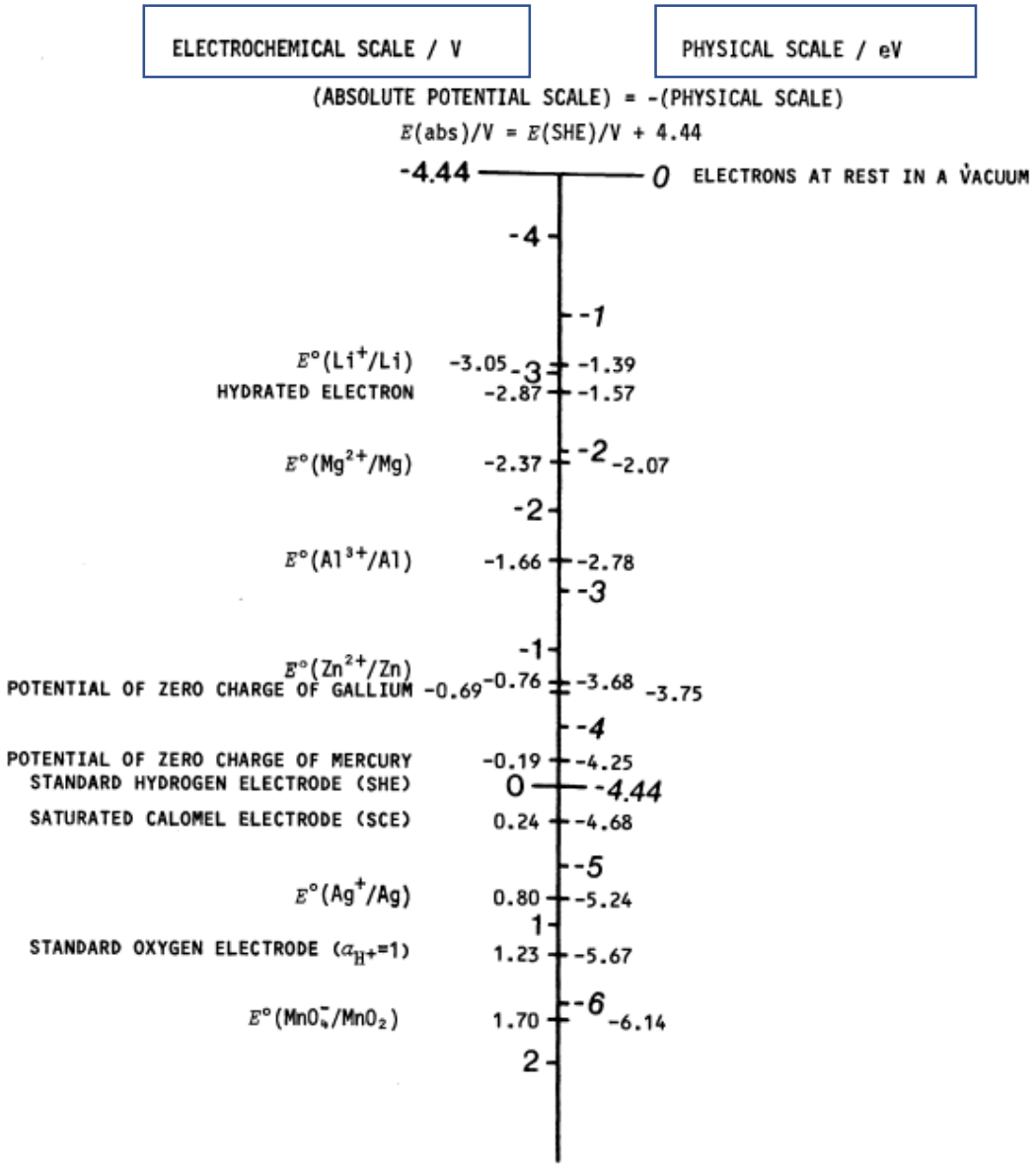
Odnos vodonične i vakuumske skale elektrodnih potencijala

$$E^M_{(\mathrm{abs})} = E^M_{(\mathrm{SHE})} + (4.44 \pm 0.02)\ \mathrm{V}$$

$$E^M(\mathrm{abs}) = \phi^M + \Delta^M_S \psi$$

$$\frac{1}{2} H_{2\,(g)} \rightarrow H^+_{(aq)} + e_{(g)}$$

Absolutna polureakcija



Formalni potencijal

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_O [O]}{\gamma_R [\mathrm{R}]} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_O}{\gamma_R} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[\mathrm{R}]}$$

$$E = E^{0,'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[\mathrm{R}]}$$

Radimo sa koncentracijama, lakše u praksi

Tablica standarnih elektrodnih potencijala

elektroda	elektrodna reakcija	E^o (V)
Li^+/Li	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3,04
Na^+/Na	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2,71
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2,38
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0,763
H^+/H_2; Pt	$H^+ + e^- \rightarrow 1/2\ H_2$	0,000
OH^-/O_2, Pt	$1/2\ O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	0,401
J^-/J_2, Pt	$J_2 + e^- \rightarrow 2J^-$	0,536
Hg^{2+}/Hg	$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$	0,584
Br/Br_2 Pt	$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1,066
Au^{3+}/Au	$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	1,50
F^-/F_2, Pt	$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F$	2,87

Redukovana forma redukuje H^+

Oko 6 V

Oksidovana forma oksiduje H_2

Primene tablice standardnih elektrodnih potencijala

- **Smer spontanog toka hemijske reakcije u standardnim uslovima**

- Elektroda koja ima manji standrdni elektrodni potencijal će se ponašati kao anoda, elektroda koja ima veći standardni elektrodni potencijal je katoda (jer EMS mora biti pozitivno)

Primene tablice standardnih elektrodnih potencijala

- **Smer spontanog toka hemijske reakcije u standardnim uslovima**
  - Elektroda koja ima manji standrdni elektrodni potencijal će se ponašati kao anoda, elektroda koja ima veći standardni elektrodni potencijal je katoda (jer EMS mora biti pozitivno) **KADA SE RAČUNA EMS POTENCIJALI SE NE MNOŽE BROJEM ELEKTRONA KOJI SE RAZMENJUJU**

- **Standardna elektromotorna sila i termodinamičke veličine koje iz nje proizilaze**
  - Na osnovu veze EMS i ΔG, isto pod standardnim uslovima

Primene tablice standardnih elektrodnih potencijala

- **Određivanje ravnotežnog elektrodnog potencijala u uslovima koji ne odgovaraju standardnim**

$$E_{OH^-/O_2} = 0{,}401 + \frac{0{,}0591}{2}\log\frac{a_{H_2O}\cdot p_{O_2}^{1/2}}{a_{OH^-}^2} = 0{,}401 + 0{,}0591\cdot\log\left(10^7\right) = 0{,}815\,V$$

pH = 7

$$E_{H_2/H^+} = 0{,}000 + 0{,}0591\cdot\log\frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}} = 0{,}0591\cdot\log(10^{-7}) = -0{,}414\,V$$

Primene tablice standardnih elektrodnih potencijala

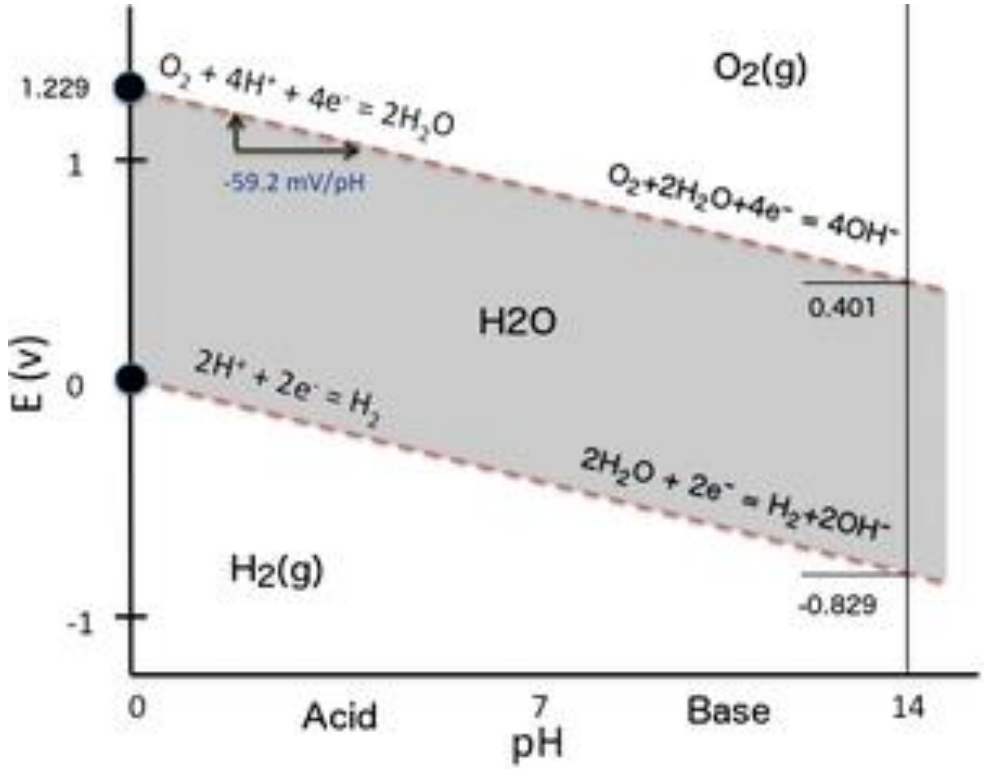
- **Predviđanje redosleda elektrolitičkog razlaganja komponenti elektrolitičkog rastvora**

  - Najmanji napon koji je neophodan za početak elektrolize jednak je razlici ravnotežnih potencijala elektroda koje nastaju tokom elektrolize i zove se **napon razlaganja**

  - Ako krenemo od 0 V i povećavamo napon, reakcije kreću onim redosledom koji se ispunjava uslov za napon razlaganja

Primene tablice standardnih elektrodnih potencijala

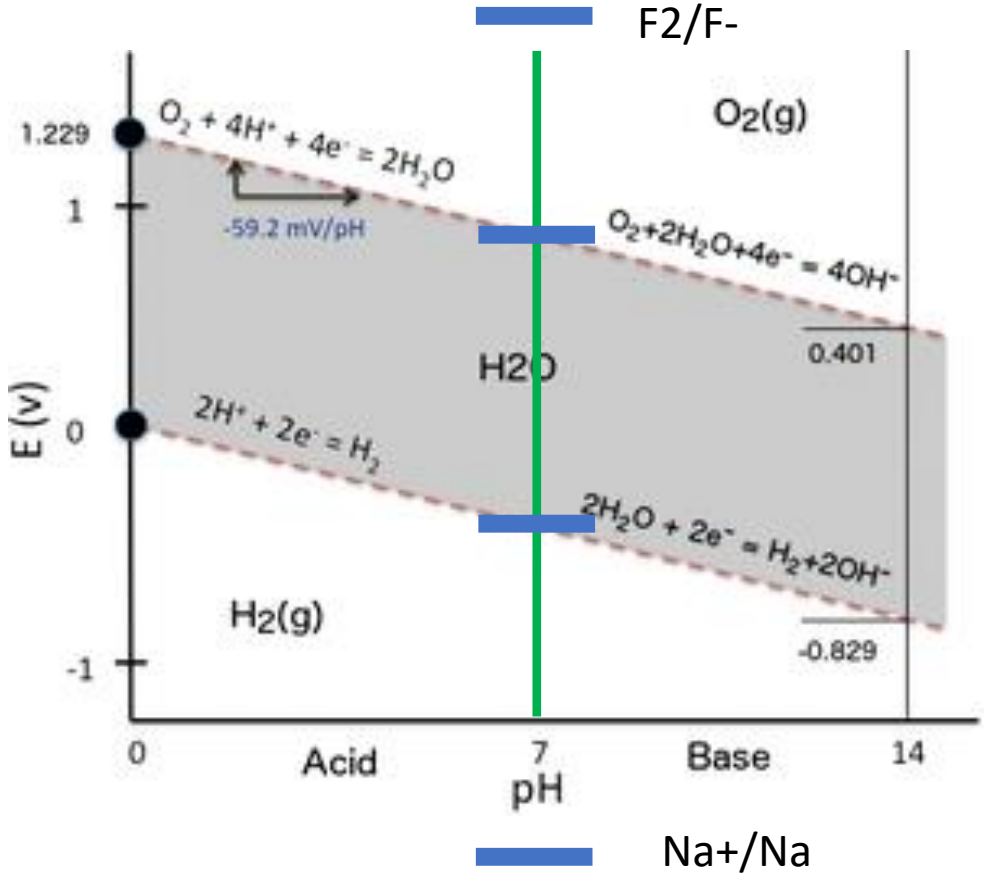
- **Predviđanje redosleda elektrolitičkog razlaganja komponenti elektrolitičkog rastvora**



Voda je uvek elektroaktivna

Primene tablice standardnih elektrodnih potencijala

- **Predviđanje redosleda elektrolitičkog razlaganja komponenti elektrolitičkog rastvora**



Rastvor NaF gde su sve aktivnosti jedinične

pH = 7

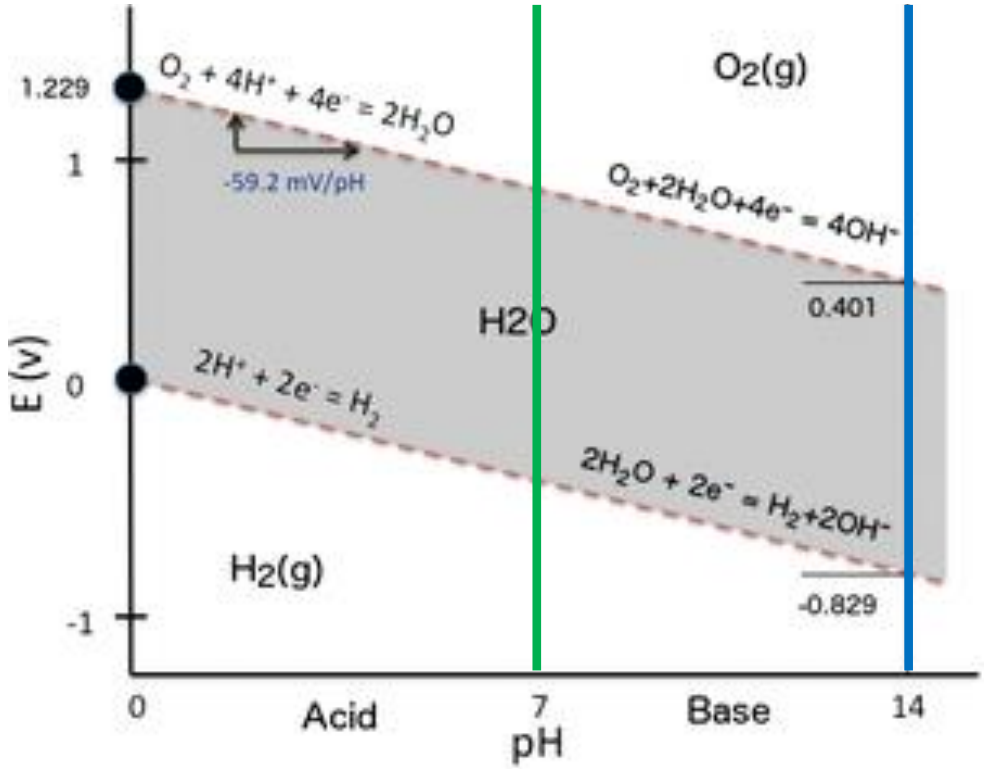
Može da se oksiduje F^- i H_2O

Može da se redukuje Na^+ i H_2O

Izračunavamo ravnotežne elektrodne potencijale za sve moguće reakcije, složimo ih na vertikalnu liniju za dati pH, identifikujemo redosled razlaganja

Primene tablice standardnih elektrodnih potencijala

- **Predviđanje redosleda elektrolitičkog razlaganja komponenti elektrolitičkog rastvora**



Rastvor **NaI** gde su sve aktivnosti jedinične

Šta se idvaja na anodi i katodi ako je

pH = 7?

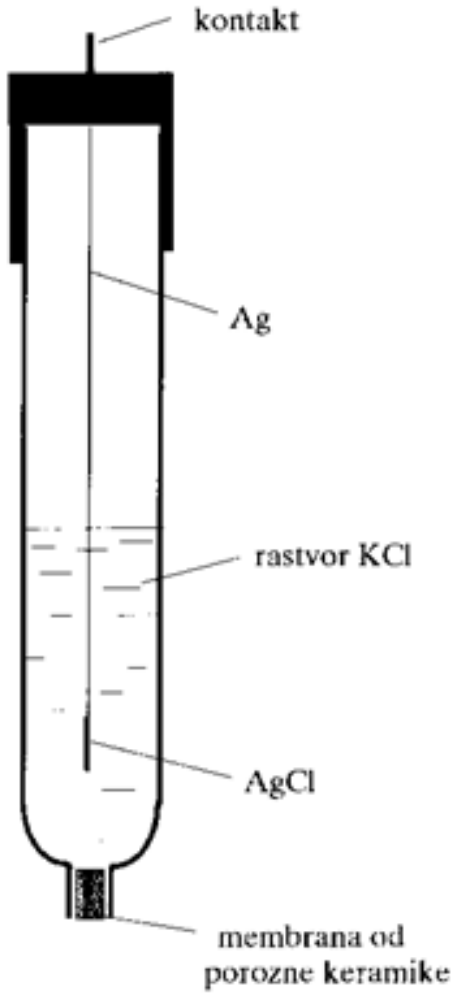
pH = 14?

Referentne elektrode

- **Za „svakodnevno“ merenje elektrodnog potencijala**

- Ag/AgCl
- Kalomelska elektroda
- Sulfatna elektrode

Ag/AgCl elektroda



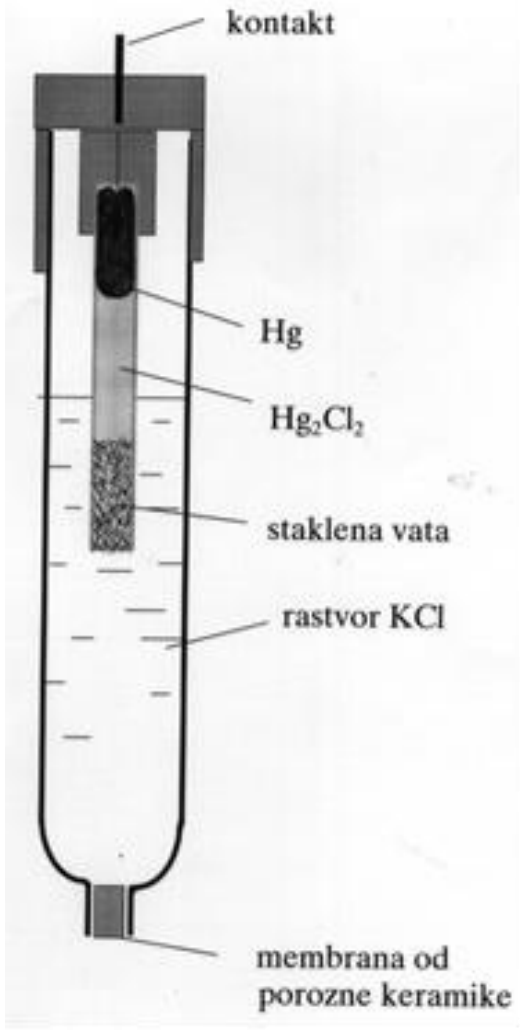
$$E_{Ag^+/Ag} = E^0 + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Ag^+}}{a_{Ag}}$$

$$E_{Ag^+/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F}\ln a^+_{Ag}$$

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag/AgCl} = \underbrace{E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F}\ln L_{AgCl}}_{E^0_{Ag/AgCl}} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}$$

$$E_{Ag/AgCl} = E^0_{Ag/AgCl} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}$$

Kalomelska i sulfatna elektroda



$$E_{Hg^{2+}/Hg} = \underbrace{E^0 + \frac{RT}{2F}\ln L_{Hg_2Cl_2}}_{E^0_{Hg/Hg_2Cl_2}} - \frac{RT}{2F}\ln a^2_{Cl^-} = E_{Hg/Hg_2Cl_2}$$

$$E_{Hg/Hg_2Cl_2} = E^0_{Hg/Hg_2Cl_2} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}$$

ZKE = 0,244 V prema SVE

$$E_{Hg/Hg_2SO_4,\ K_2SO_4\ (zas.)} = 0{,}640V$$

Referentne elektrode

- **Calomel:**

Hg_2Cl_2(s) + 2e⁻ == 2Hg(liq) + **2Cl⁻**

	Potential @ 25°		Liq Jct ?	LIT REF
	vs. NHE	vs. SCE		
Hg/Hg_2Cl_2, KCl (0.1*M*)	0.3337	*0.0925*		1,3
	0.336	*0.092*	LJ	2
Hg/Hg_2Cl_2, KCl (1*M*)	0.2801	*0.0389*		1,3
NCE (Normal Calomel)	0.283	*0.039*	LJ	2
Hg/Hg_2Cl_2, KCl (3.5*M*)	0.250	*0.006*	LJ	2
Hg/Hg_2Cl_2, KCl (sat'd)	**0.2412**	**0**		1,3
SCE (Sat'd Calomel)	**0.244**	**0**	LJ	2
Hg/Hg_2Cl_2, NaCl (sat'd) Bard calls this SSCE	0.2360	*-0.0052*		1

Potentials at other temperatures are also **available online**.

- **Silver / silver chloride:**

AgCl(s) +e⁻ == **Ag**(s) + **Cl⁻**

	Potential @ 25°		Liq Jct ?	LIT REF
	vs. NHE	vs. SCE		
Ag/AgCl, KCl (0.1*M*)	0.2881	0.047		3
Ag/AgCl, KCl (3*M*)	0.210	*-0.032*		10
Ag/AgCl, KCl (3.5*M*)	0.205	*-0.039*	LJ	2
Ag/AgCl, KCl (sat'd)	0.197	-0.045		1
	0.199	*-0.045*	LJ	2
	0.1988	-0.042		2
Ag/AgCl, NaCl (3*M*)	*0.209*	-0.035	LJ	8
Ag/AgCl, NaCl (sat'd)	*0.197*	-0.047	LJ	3
Ag/AgCl,Seawater	0.25	*0.01*		9

More information about the Ag/AgCl Ref. Electrode.

- **Non-Aqueous:**

Ag⁺ + e⁻ == Ag(s)

	Potential @ 25°		Liq Jct ?	LIT REF
	vs. NHE	vs. SCE		
Ag/$AgNO_3$ (0.01*M*) in MeCN	-na-	0.3 vs aq SCE	LJ	3
Ag/$AgNO_3$ (0.1*M*) in MeCN	-na-	*0.36* vs aq SCE	LJ	4

MeCN = acetonitrile

Korisni linkovi

- Standardni elektrodni potencijal https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Chemistry_(Zumdahl_and_Decoste)/11%3A_Electrochemistry/11.2%3A_Standard_Reduction_Potential (napomena: više se ne koristi termin, eng, **standard reduction potential** nego **standard electrode potential**, IUPAC, reakcije se po konvenciji pišu u smeru redukcije, ako se promeni smer ne menja se znak *E*)

- Referentne elektrode: http://www.consultrsr.net/resources/ref/refpotls.htm