# Koncept elektrodnog potencijala, referentne elektrode

Predavanje 12, 14.04.2021.

**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:

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

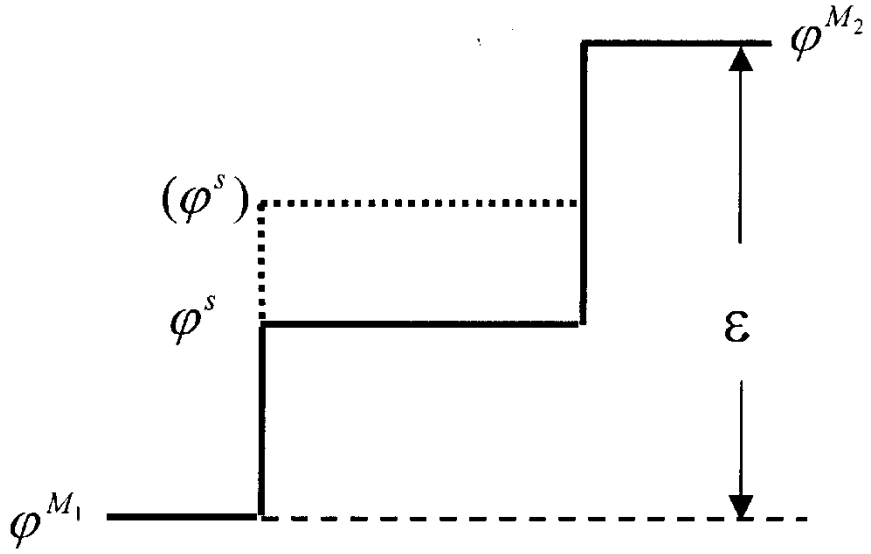
Oksidovane vrste nalaze se s leve strane jedna~ine. To se vidi po tome {to primaju elektrone, tj. podle`u redukciji. Prema jedna~ini (III.28), izraz za potencijal elektrode glasi:

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

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

---

# Problem merenja




nemogućnosti poznavanja stvarnih vrednosti termodinamičkih funkcija stanja

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

# 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

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

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

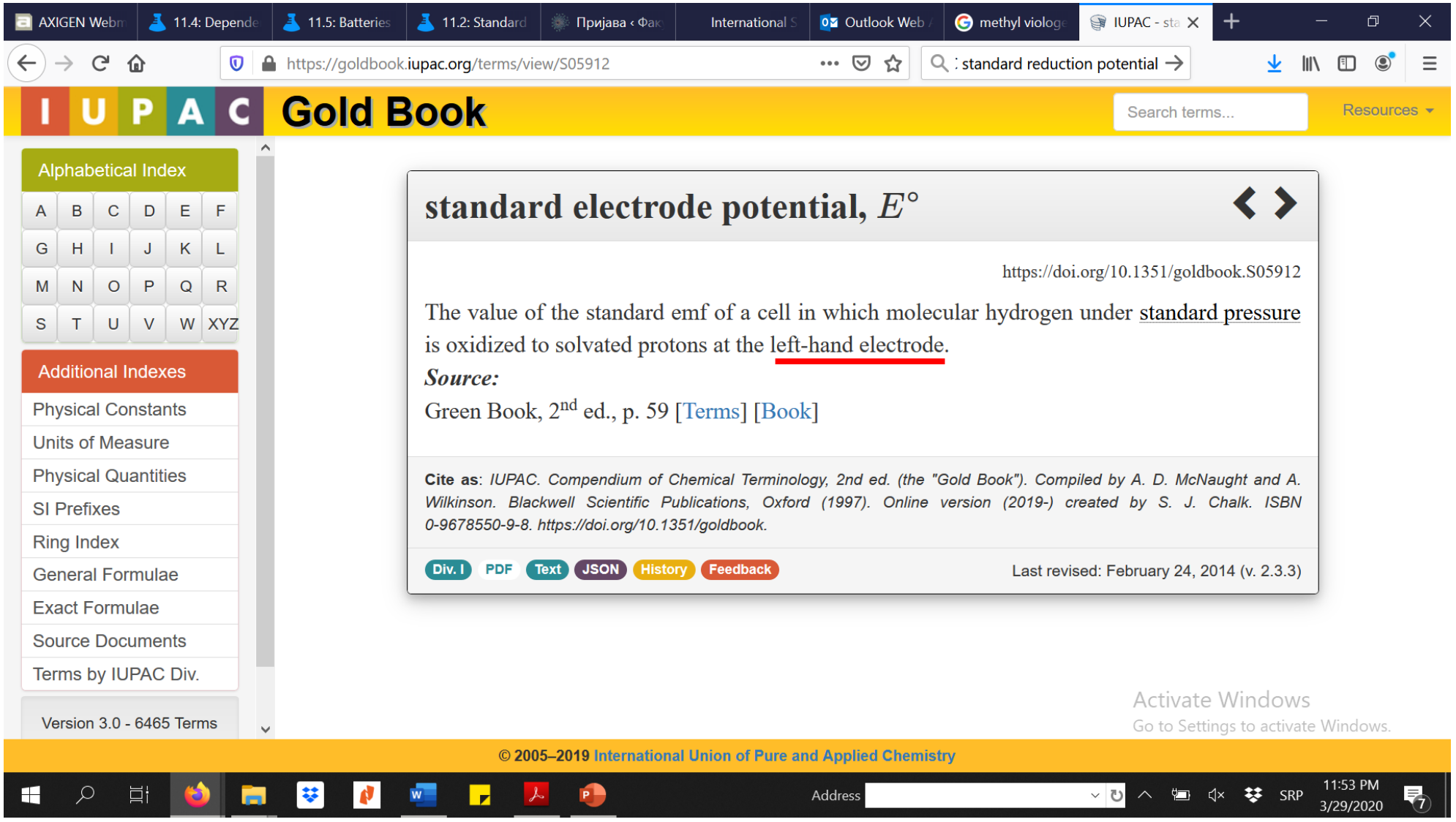
$a_i = 1$

**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

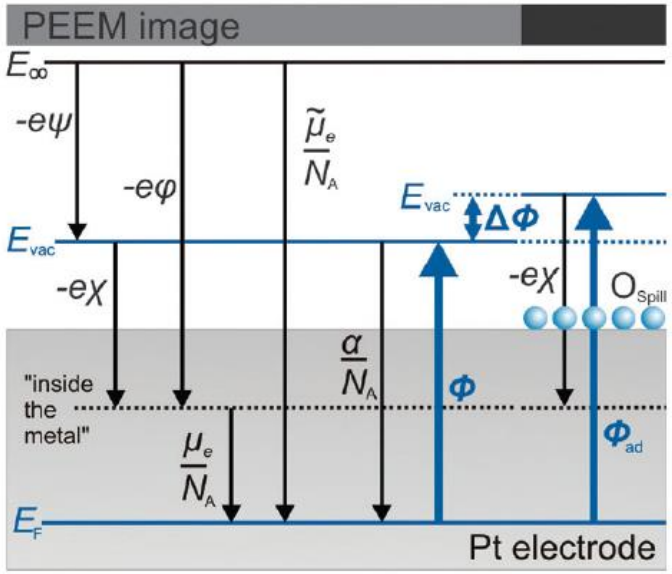



**Fig. 6** Potentials ($\psi$ = outer electric (Volta) potential, $\varphi$ = inner electric (Galvani) potential, $\chi$ = surface potential, $\alpha$ = real potential, $\mu_e$ = chemical potential of an electron, $\tilde{\mu}_e$ = electrochemical potential of an electron), variation of the work function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

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

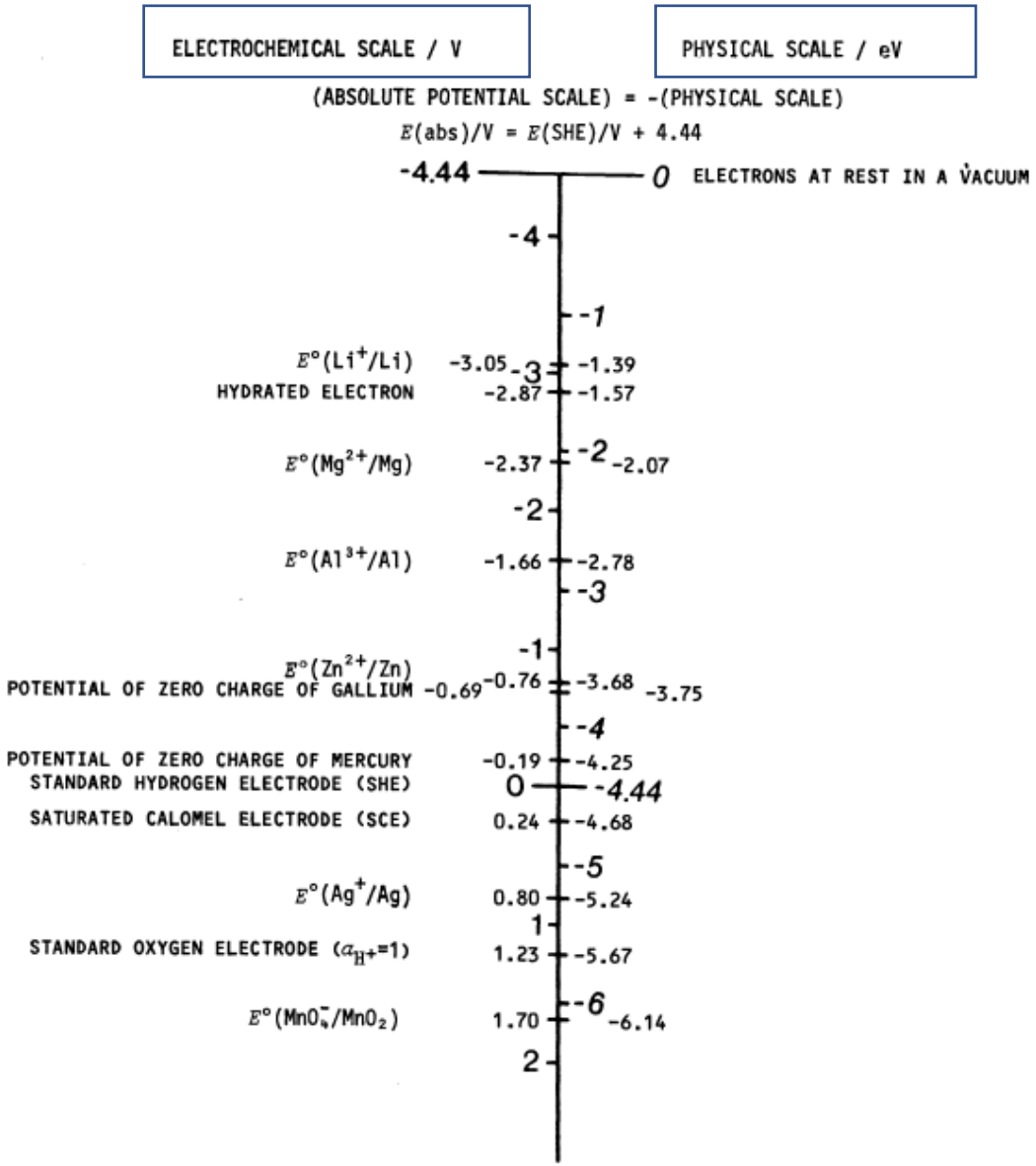
# Odnos vodonične i vakuumske skale elektrodnih potencijala

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

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

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

Absolutna polureakcija



# Formalni potencijal

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

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

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

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

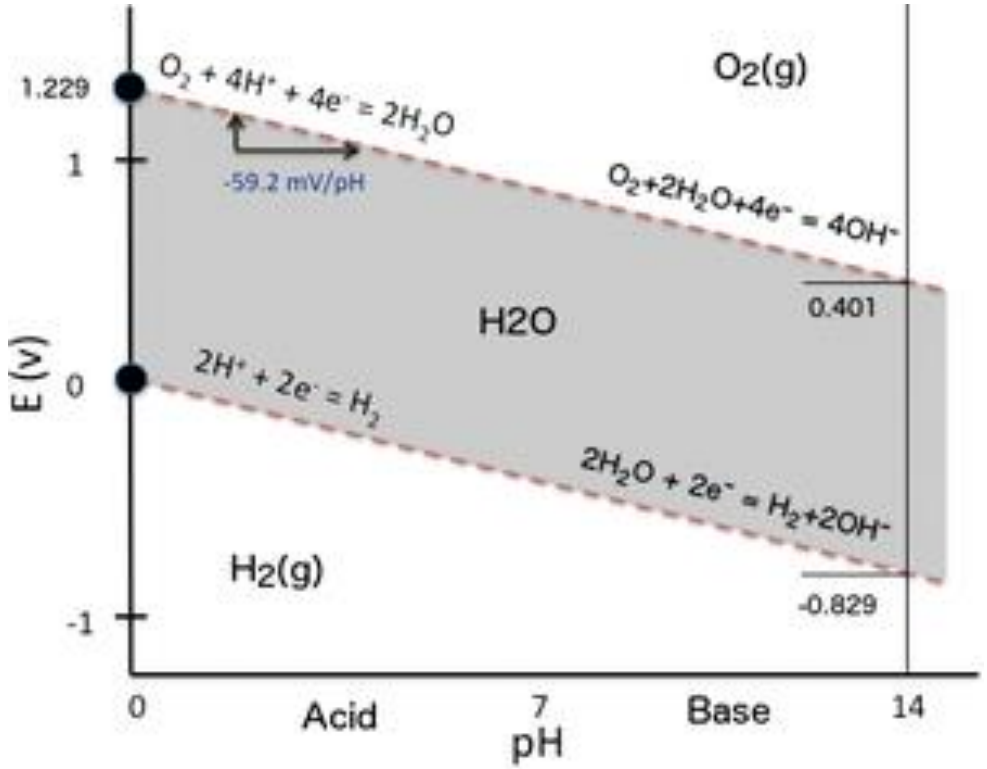
- **Predviđanje redosleda elektrolitičkog razlaganja komponenti elektrolitičkog rastvora**

  - 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

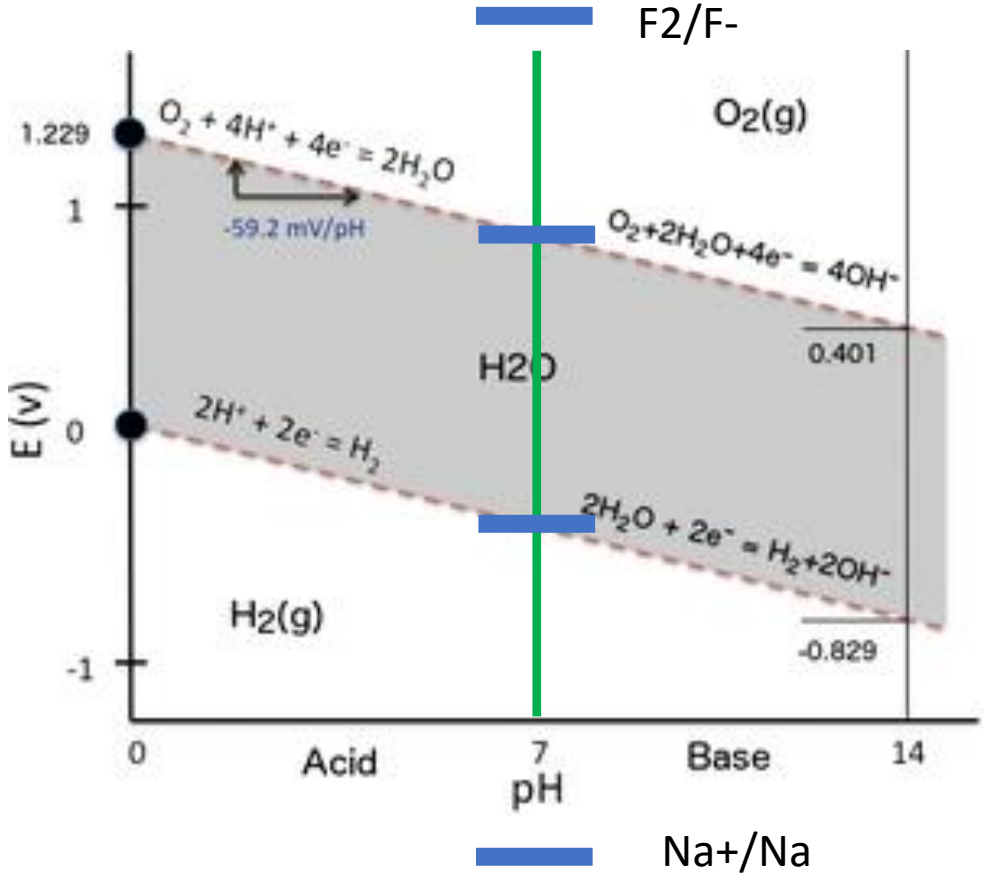
- **Predviđanje redosleda elektrolitičkog razlaganja komponenti elektrolitičkog rastvora**




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**

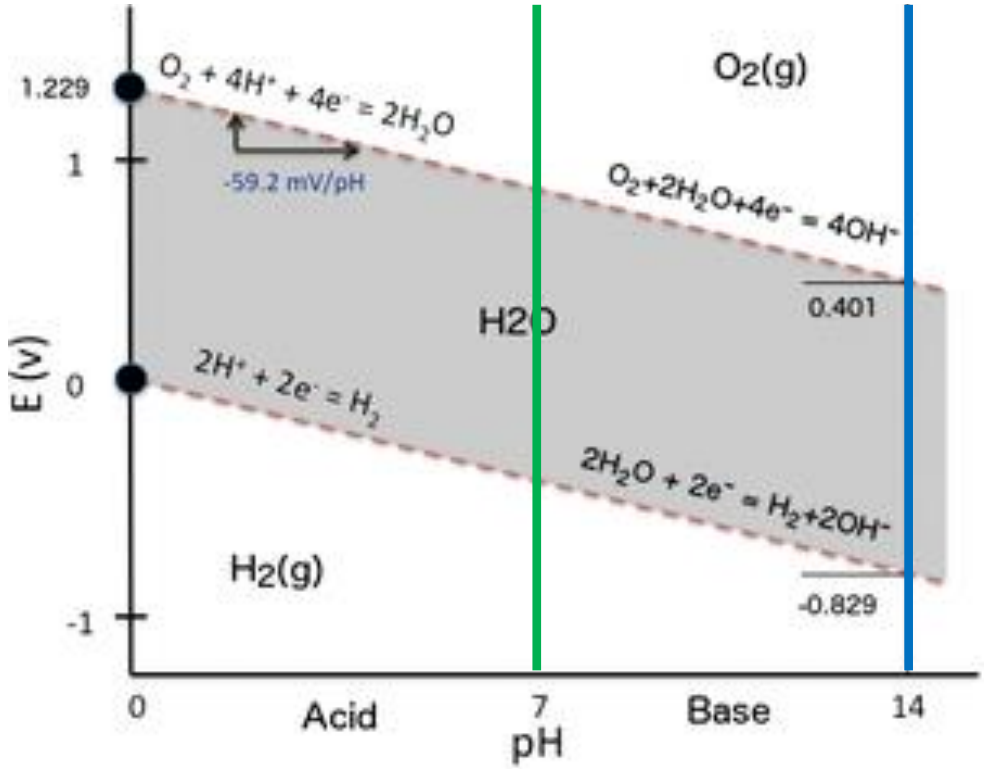
Može da se oksiduje $F^-$ i $H_2O$

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?**

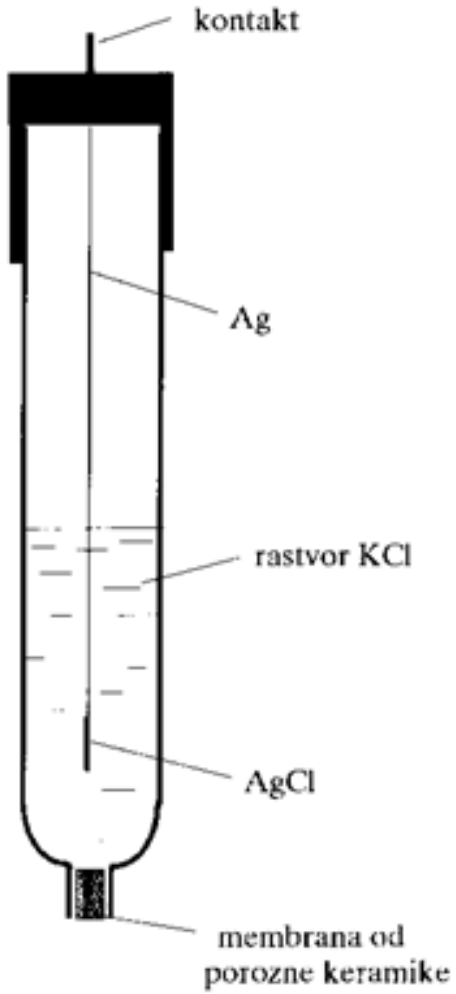
**pH = 14?**

# Referentne elektrode

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

- Ag/AgCl
- Kalomelska elektroda
- Sulfatna elektrode

# Ag/AgCl elektroda



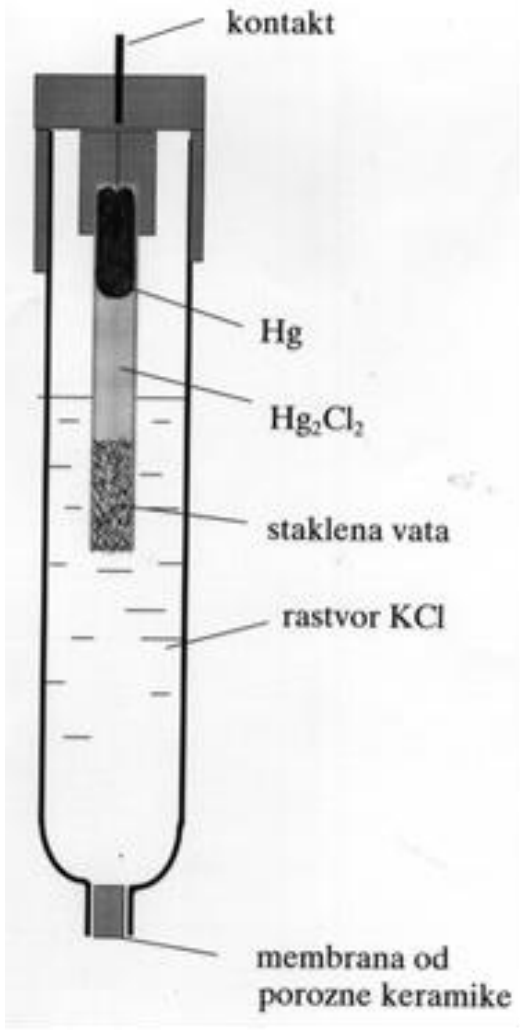

$$E_{Ag^+/Ag} = E^0 + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Ag^+}}{a_{Ag}}$$

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

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

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

# 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*) **NCE** (Normal Calomel) | 0.2801 | *0.0389* | | 1,3 |
| | 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) **SCE** (Sat'd Calomel) | **0.2412** | **0** | | 1,3 |
| | **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

# Potenciometrijska merenja

Predavanje 13, 14.04.2021.

**Udžbenik: S. Mentus, Elektrohemija, 2008, strane 144-158**

# 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**

# 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

Možemo da pratimo ili merimo koncentraciju

# 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 $H_2$

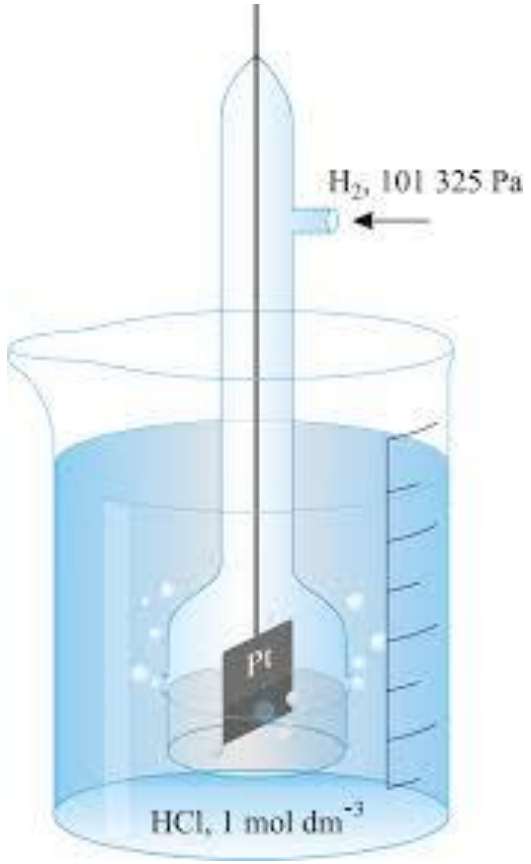
# Merenje pH

- Vodonična elektroda

$$\varepsilon = E_{ref} - E_{H^+/H_2}$$

$$E_{H^+/H_2} = E^0_{H^+/H_2} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{p^{1/2}_{H_2}}$$

$$E_{H^+/H_2} = 0{,}0591 \log a_{H^+} = -0{,}059\, pH$$




$$\varepsilon = E_{ref} + 0{,}059\, pH$$

# Merenje pH

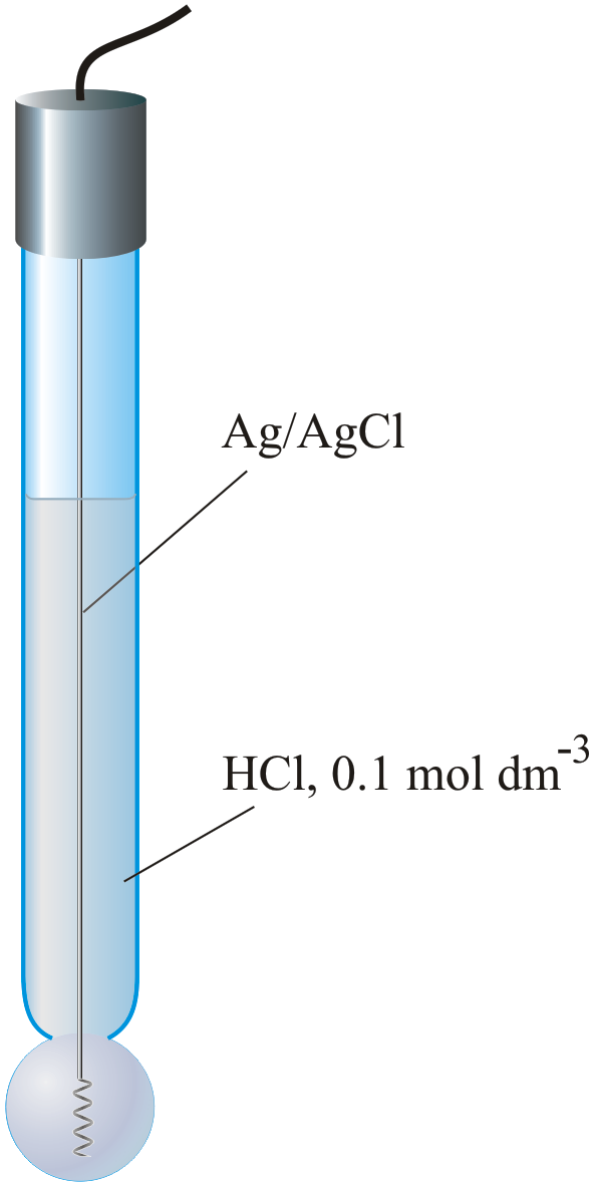
- Staklena elektroda

Ag | AgCl, $H^+$ $_{(C=const.)}$ | membrana | $H^+$, AgCl | Ag

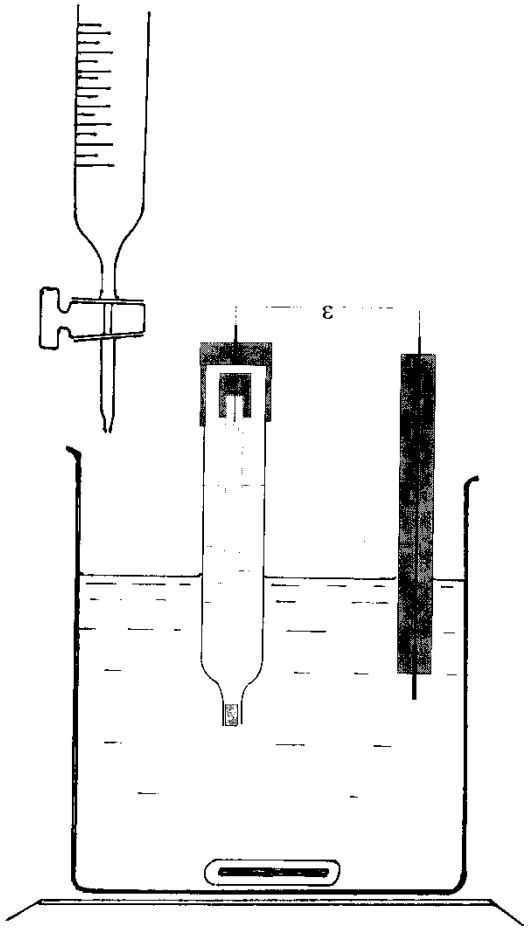
$$E = E_{as} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H^+,ref}}$$

$$\varepsilon = E_{as} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

$$\varepsilon = E_{as} - 0{,}059\, pH$$



# Potenciometrijske titracije



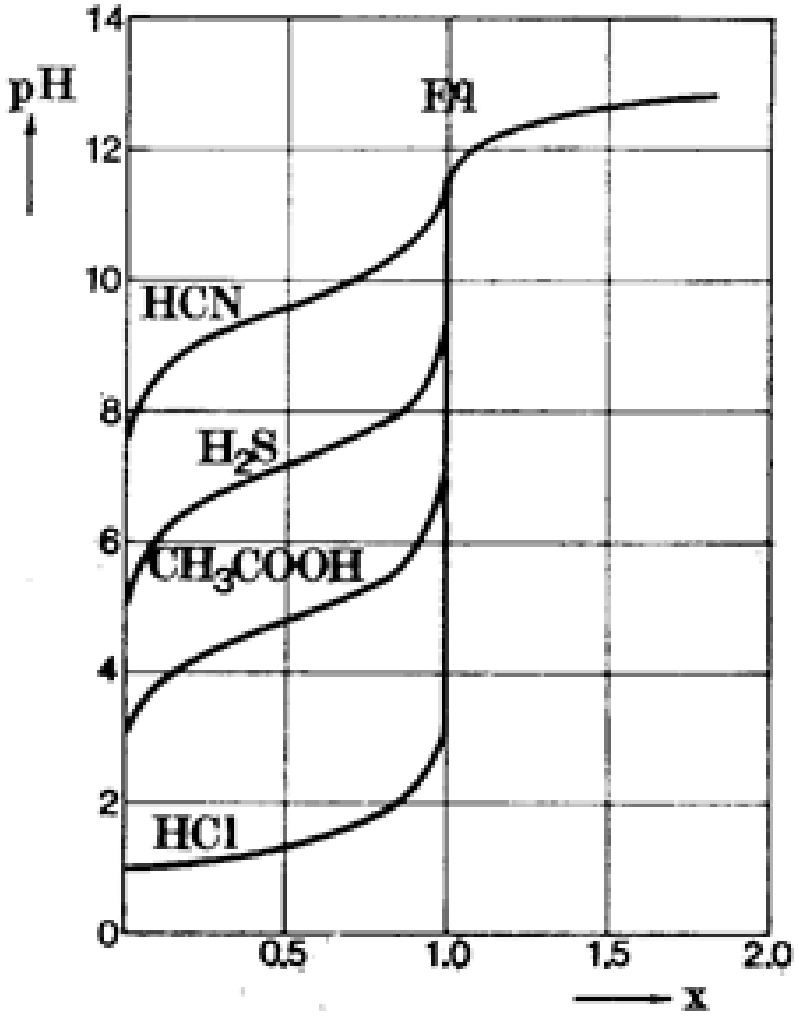
pH-metrijske

Oksidorekcione

Taložne

Kompleksirajuće

# pH-metrijske titracije




Jaka kiselina jakom bazom

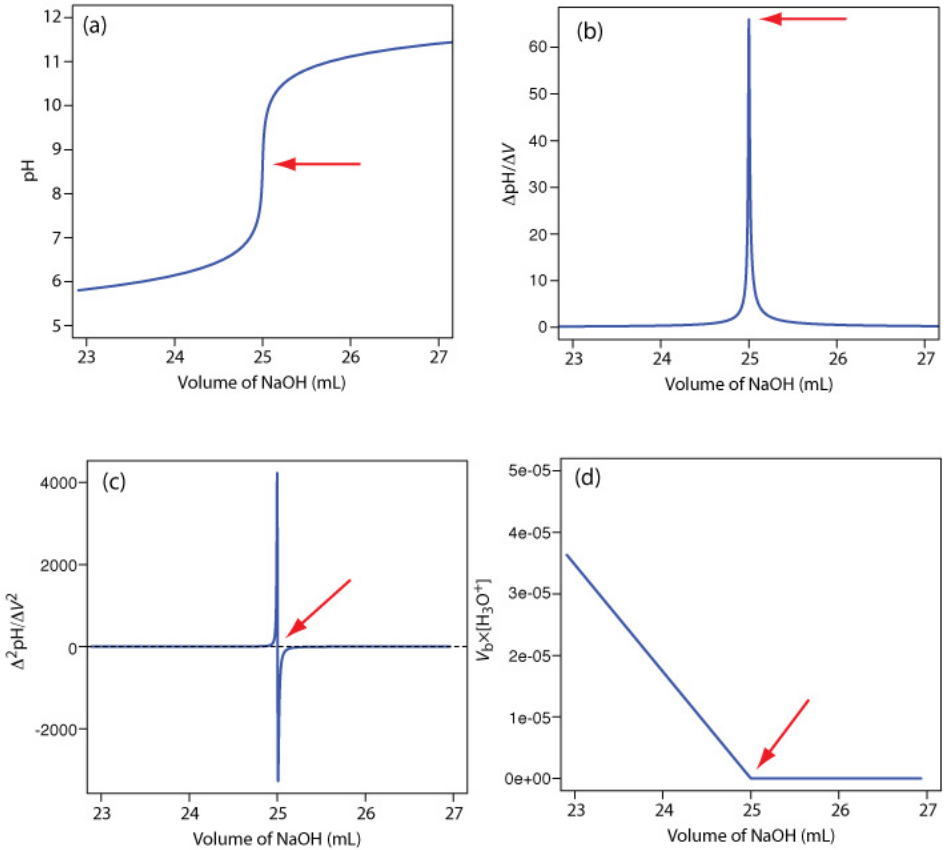
Slaba kiselina jakom bazom

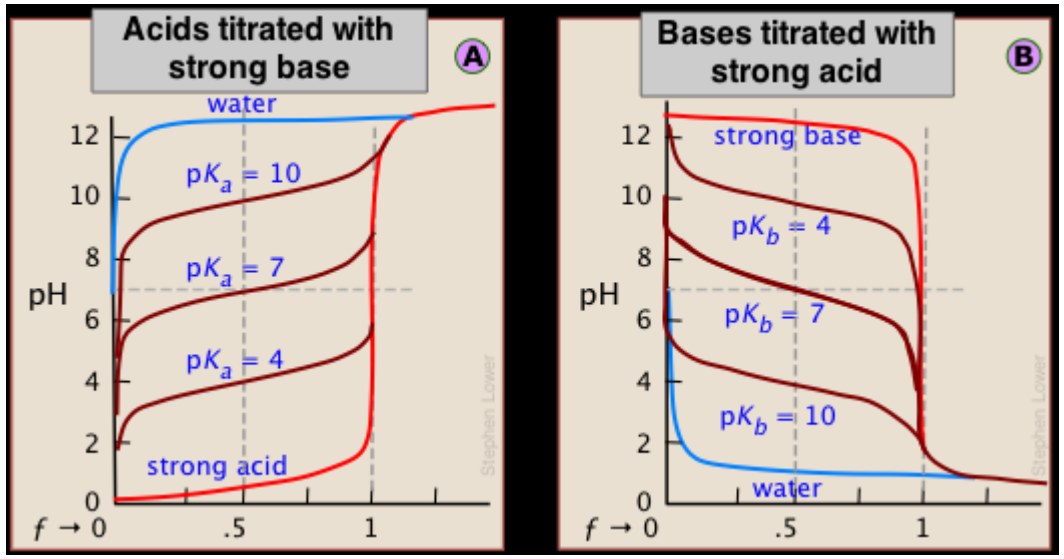
Do ZTT $$pH = -\log K_a + \log \frac{C_{soli}}{C_{kis}}$$

Na ZTT $$pH = -\frac{1}{2}\log \frac{K_w \cdot K_a}{C_{soli}}$$

# Određivanje ZTT

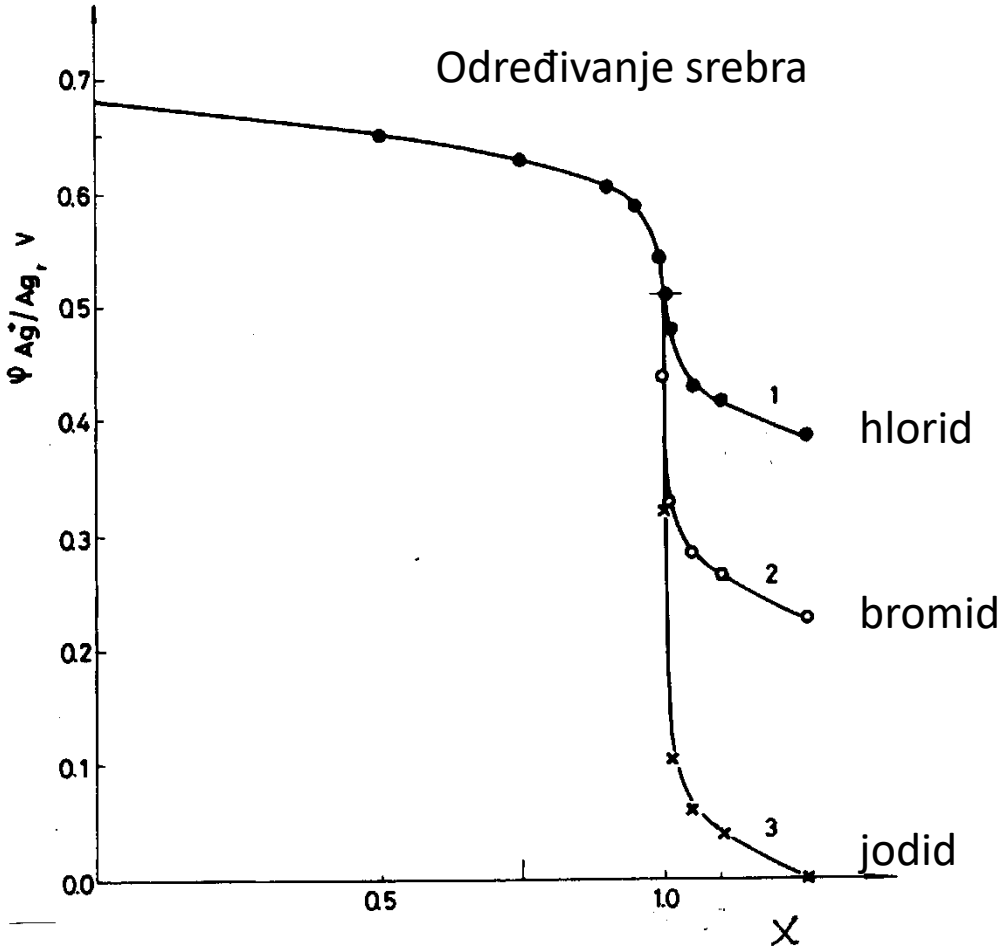
- Diferenciranje titracione krive



# Taložne i kompleksirajuće

Određivanje srebra




$$E_{Ag^+/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{2F} \ln L_{AgCl}$$

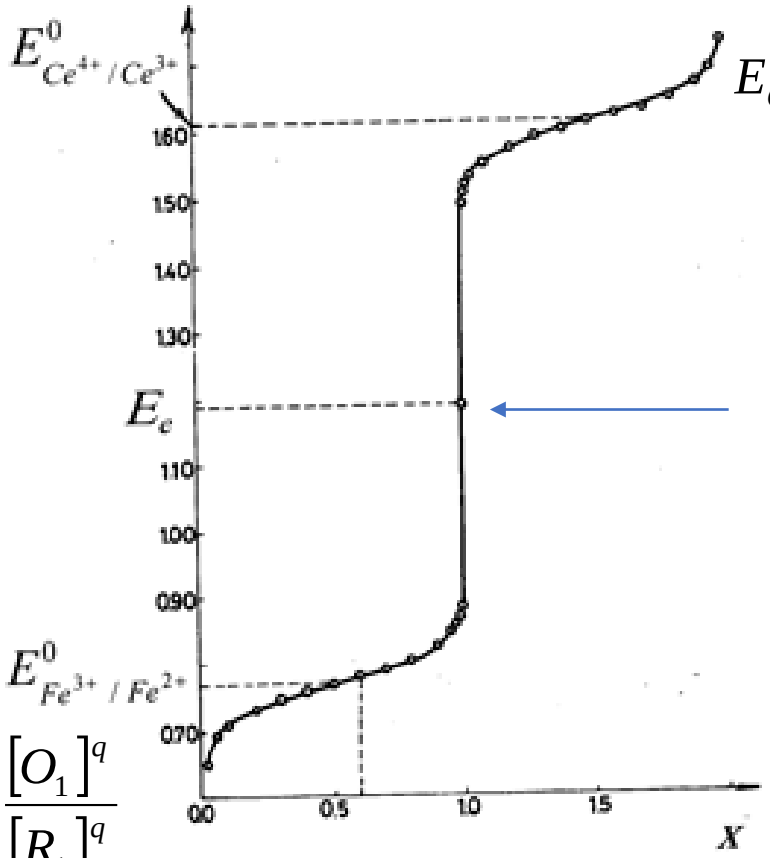
Titracija cijanidom

ZTT1 $$E_{Ag^+/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln L^{1/2}_{AgCN}$$

ZTT2 $$E_{Ag^+/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{3F} \ln \frac{K}{4} + \frac{RT}{3F} \ln a_{Ag(CN)_2^-}$$

# Oksidoredukciona potenciometrijska titracija

$$\left(Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}\right)$$

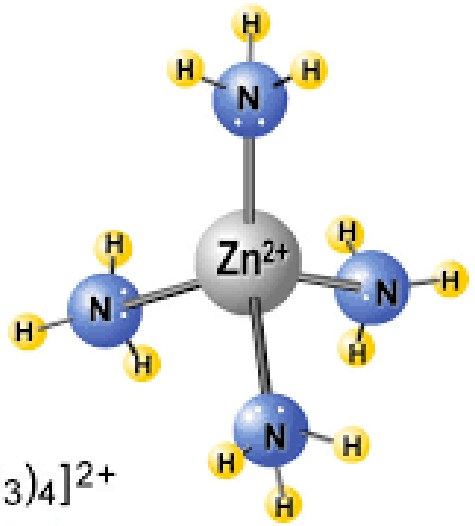



$$E_{O_2/R_2} = E^0_{O_2/R_2} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[O_2]^b}{[R_2]^b}$$

$$E_e = \frac{bE^0_{O_1/R_1} + qE^0_{O_2/R_2}}{b+q}$$

$$E_{O_1/R_1} = E^0_{O_1/R_1} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[O_1]^q}{[R_1]^q}$$

# Potenciometrijsko određivanje formule kompleksnog jonaa




$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$

Tetrahedral



$$M^{z+} + pX \leftrightarrow \left[MX_p\right]^{z+} \qquad K = \frac{\left[MX_p\right]^{z+}}{\left[M^{z+}\right] \cdot \left[X\right]^p}$$

$$E_{M^{z+}/M} = E^{0,'}_{M^{z+}/M} + \frac{RT}{nF} \ln\left[M^{z+}\right]$$

$$E_{M^{z+}/M} = E^{'0}_{M^{z+}/M} - \frac{RT}{nF} \ln K + \frac{RT}{nF} \ln\left[(MX_p)^{z+}\right] - \frac{RT}{nF} \ln\left[X\right]^p$$

U funkciji **ln[X]**

# Korisni linkovi

- SJAJAN TEKST https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3A_Chem1_(Lower)/13%3A_Acid-Base_Equilibria/13.05%3A_Acid%2F%2FBase_Titration