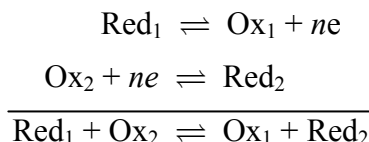


IV RAČUNSKE VEŽBE RAVNOTEŽE U REDOKS SISTEMIMA

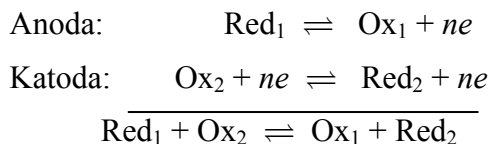
Redoks reakcije su reakcije razmene elektrona. U ovim reakcijama dolazi do promene oksidacionog broja supstanci koje učestvuju u procesu oksidacije i redukcije. Redukciona supstanca, Red, se oksiduje otpuštajući elektrone, oksidaciona supstanca, Ox, se redukuje primajući elektrone. Oksidacija je proces otpuštanja elektrona ili povećanja oksidacionog broja supstance. Redukcija je proces primanja elektrona, ili smanjenja oksidacionog broja. Istorijski posmatrano, u početku se pod oksidacijom podrazumevao proces reakcije s kiseonikom. Odatle je prema latinskom nazivu kiseonika (*oxigenium*, lat) i nastao naziv za ove reakcije. Kasnija saznanja da se pri tim reakcijama vrši preraspodela elektrona među atomima proširila je ovo značenje.

U redoks reakcijama učestvuju konjugovani parovi redukcionih i oksidacionih supstanci:

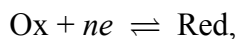


Razlikuju se hemijske i elektrohemijske redoks reakcije.

Hemijske redoks reakcije se odigravaju u reakcionom medijumu bez posredstva elektroda. *Elektrohemijske redoks reakcije* 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, $E_{\text{ox/red}}$, i koncentracije, c , nekog redoks para u rastvoru daje Nernstova jednačina (W. Nernst). Za neku elektrohemijsku reakciju redukcije:



Nernstova jednačina ima oblik:

$$E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^{\theta} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}},$$

gde je:

$E_{\text{ox/red}}^{\theta}$ standardni potencijal elektrohemijske reakcije, V;
 RT/F konstanta, gde je $R = 8,315 \text{ J/mol K}$, $T = 298,1 \text{ K}$ i $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$; prilikom prelaska sa prirodnog na dekadni logaritam,

n konstanta ima vrednost 0,059 V;
 broj elektrona koji učestvuju u reakciji;
 a_{red} i a_{ox} aktivnost supstance u redukovanom i oksidovanom obliku.

U slučaju kada je koncentracija supstanci manja od 0,1 mol/dm³, aktivnost se može zameniti koncentracijom:
$$E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^{\theta} - \frac{0,059}{n} \log \frac{c_{\text{red}}}{c_{\text{ox}}}.$$

IZRAČUNAVANJE KARAKTERISTIČNIH VELIČINA REDOKS REAKCIJA POMOĆU NERNSTOVE JEDNAČINE

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

I izračunavanje elektrohemijskih potencijala,

II izračunavanje koncentracije jona na osnovu elektrodnog potencijala,

III izračunavanje elektromotornih sila,

IV procenu tipa elektrohemijskog sprega,

V određivanje smeru redoks reakcija u spregovima,

VI određivanje konstanti ravnoteže na osnovu izmerenih EMS spregova i

VII praćenje toka redoks titracija.

I Izračunavanje elektrohemijskih potencijala

Elektrodni potencijal, E , predstavlja razliku potencijala na dodiru metala (čvrste faze) i rastvora (tečne faze). *Potencijal elektrohemijske reakcije*, E , predstavlja razliku potencijala odgovarajućih jona u rastvoru u koji je uronjena elektroda od inertnog, plemenitog materijala, na primer platine. Standardni elektrodni potencijal, E^{θ} , je konstantna vrednost, a predstavlja potencijal koji se uspostavlja na elektrodi uronjenoj u rastvor jona čija je aktivnost, $a = 1,00$.

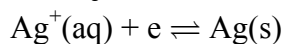
Elektroda može imati funkciju *katode* (ukoliko se odigrava redukcija) ili *anode* (ukoliko se odigrava oksidacija). Elektrode mogu da budu *indikatorske* kada potencijal elektrode direktno zavisi od koncentracije jona u rastvoru, i *referentne*, koje imaju konstantan potencijal. Indikatorske elektrode 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.

ZADACI

1. Izračunati vrednost ravnotežnog elektrodnog potencijala redukcije 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: $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$

Rešenje:



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

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

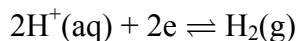
$$[\text{Ag}^+]$$

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 + 0,059 \log (2,00 \cdot 10^{-2}) = 0,70 \text{ V} \checkmark$$

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

Podatak: $E^0(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$

Rešenje:



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

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

$$E(2\text{H}^+/\text{H}_2) = E^0(2\text{H}^+/\text{H}_2) - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2} = 0,00 + 0,059 \log [\text{H}^+] =$$

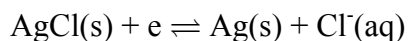
$$-0,059 \text{ pH}$$

$$E_{\text{ind}} = -0,059 \cdot 2,00 = -0,118 \text{ V} = -0,12 \text{ V} \checkmark$$

3. Izračunati vrednost ravnotežnog elektrodnog potencijala referentne srebro/srebro-hloridne elektrode, $E(\text{AgCl}/\text{Ag} + \text{Cl}^-)$ na 25°C .

Podaci: $E^0(\text{AgCl}/\text{Ag} + \text{Cl}^-) = 0,22 \text{ V}$; $c(\text{Cl}^-)$ u zasićenom $\text{KCl} = 0,408 \text{ mol/dm}^3$

Rešenje:



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

$$E(\text{AgCl}/\text{Ag}+\text{Cl}^-) = E^0(\text{AgCl}/\text{Ag}+\text{Cl}^-) - 0,059 \log [\text{Cl}^-] = 0,22 - 0,059 \log (0,408)$$

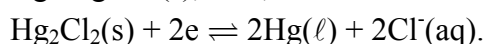
$$E(\text{AgCl}/\text{Ag}+\text{Cl}^-) = 0,20 \text{ V} \checkmark$$

4. Izračunati vrednost ravnotežnog elektrodnog potencijala referentne kalomelove elektrode, $E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg}+2\text{Cl}^-)$, na 25 °C.

$$\text{Podaci: } E^0(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg}+2\text{Cl}^-)=0,27 \text{ V}; c(\text{Cl}^-)_{\text{u zasićenom KCl}}=0,408 \text{ mol/dm}^3$$

Rešenje:

$\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}), \text{KCl, zasićen}$

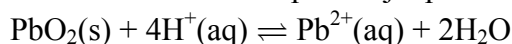


$$E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^0(\text{Ox}/\text{Red}) - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

$$E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg}+2\text{Cl}^-) = E^0(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg}+2\text{Cl}^-) - \frac{0,059}{2} \log [\text{Cl}^-]^2 = 0,27 - 0,059 \log [\text{Cl}^-]$$

$$E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg}+2\text{Cl}^-) = 0,27 - 0,059 \log(0,408) = 0,24 \text{ V} \checkmark$$

5. Izračunati elektrodni potencijal polureakcije:



$$\text{Ako je: } c(\text{Pb}^{2+})=5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ i } c(\text{H}^+)=1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3.$$

Rešenje:

$$E(\text{PbO}_2+4\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}+\text{H}_2\text{O}) = E^0(\text{PbO}_2+4\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}+\text{H}_2\text{O}) - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{H}^+]^4}$$

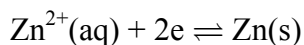
$$E(\text{PbO}_2+4\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}+\text{H}_2\text{O}) = 1,455 - \frac{0,059}{2} \log \frac{5,00 \cdot 10^{-2}}{(1,00 \cdot 10^{-2})^4} = 1,26 \text{ V} \checkmark$$

II Izračunavanje koncentracije jona na osnovu elektrodnog potencijala

6. Izračunati koncentraciju Zn^{2+} -jona, ako je izmeren elektrodni potencijal elektrode cinka uronjene u rastvor cinkove soli, $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,80 \text{ V}$.

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

Rešenje:



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

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

$$-0,80 = -0,76 + 0,0295 \log[\text{Zn}^{2+}]$$

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

7. Izračunati elektrodne potencijale metalnih elektroda u rastvorima njihovih soli.

a) $\text{Cd} | \text{Cd}^{2+} (c=0,0010 \text{ mol/dm}^3);$

b) $\text{Pb} | \text{Pb}^{2+} (c=1,0 \text{ mol/dm}^3);$

c) $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+} (c=0,020 \text{ mol/dm}^3).$

Rešenje: a) $-0,49 \text{ V}$ b) $-0,13 \text{ V}$ c) $0,29 \text{ V}$

III Izračunavanje elektromotornih sila

Elektromotorna sila, E ili EMS, predstavlja razliku elektrodnih potencijala elektroda unutar elektrohemijskog sprega.

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

Elementi sprega prikazuju se simbolima u skladu sa tačno utvrđenim standardima i dogovorima, anoda se nalazi s leve strane, a katoda s desne strane simbolično prikazanog sprega. Jedna vertikalna crta označava dodir čvrste i tečne faze (elektrode i elektrolita), dve vertikalne crte označavaju razdvojenost katodnog i anodnog prostora. Uobičajeno je da bude naveden sastav elektrolita i koncentracija elektrolita (u mol/dm^3). Najopštije, neki spreg se može predstaviti na sledeći način:



Što može da se čita kao:

Anoda, A (-) | Elektrolit: $\text{Me}_1^{n+}, c(\text{Me}_1^{n+}) ||$ Elektrolit: $\text{Me}_2^{n+}, c(\text{Me}_2^{n+}) |$ (+) K,
Katoda

Me_1^{n+} i Me_2^{n+} -joni predstavljaju jone koji učestvuju u redoks procesu.

Elektromotorna sila sprega se može izračunati kao:

$$EMS = E_{\text{katoda}} - E_{\text{anoda}}$$

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

Elektromotorna sila neke spontane hemijske reakcije po ovoj analogiji može da se izračuna kao razlika potencijala oksidacionog sredstva, E_{ox} , i redukcionog sredstva, E_{red} :

$$EMS = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$$

ZADATAK

8. Izračunati elektromotornu silu sprega koji se naziva Danijelov spreg (prikazan shematski na slici IV.1):



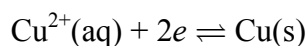
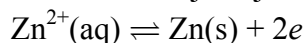
Podaci: $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$

Rešenje:

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

Katoda

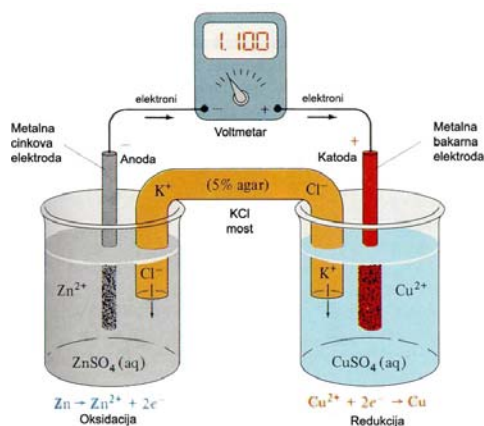
Redoks reakcije koje se odigravaju unutar sprega su:



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

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

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



Slika IV.1 Danijelov spreg

IV Određivanje tipa elektrohemijskog sprega

Postoje dva osnovna 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 odigravaju pod dejstvom spoljnog izvora struje, oni troše električnu energiju. EMS ovih spregova ima negativan predznak.

Prethodni primer, Danijelov spreg, ima pozitivan predznak elektromotorne sile, $EMS = +1,10 \text{ V}$, što ukazuje da je ovaj spreg galvanski spreg.

ZADACI

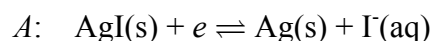
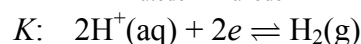
9. Izračunati elektromotornu silu sprega, odrediti tip sprega i odrediti smer redoks reakcije.

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

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

Rešenje:

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

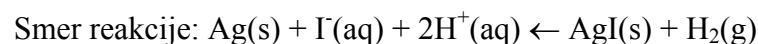


$$EMS = \{E^\theta(2\text{H}^+/\text{H}_2) - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2}\} - \{E^\theta(\text{AgI}/\text{Ag} + \text{I}^-) - 0,059 \log [\text{I}^-]\}$$

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

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

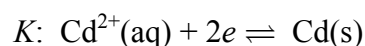
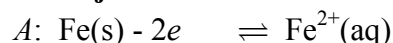
Znak minus: spreg je elektrolitički.



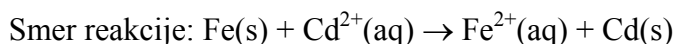
10. Ako se u rastvor koji sadrži Fe^{2+} i Cd^{2+} -jone koncentracije $1,00 \text{ mol/dm}^3$ urone elektrode gvožđa da li će doći do redukcije kadmijuma?

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

Rešenje:



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



Dolazi do redukcije kadmijuma.

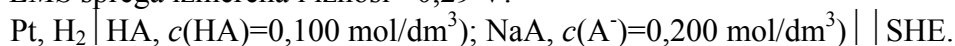
V Procena smera redoks reakcija u spregovima

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.

VI Određivanje konstanti ravnoteže na osnovu izmerenih *EMS* spregova

ZADACI

11. Izračunati konstantu disocijacije, K_a , slabe kiseline HA u spregu, ako je *EMS* sprega izmerena i iznosi +0,29 V.



Podatak: $E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2)=0,00 \text{ V}$

Rešenje:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad [\text{A}^-] = 0,200 \text{ mol/dm}^3 \quad [\text{HA}] = 0,100 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{H}^+] = ?$$

$$EMS = E_k - E_A$$

$$+0,29 = 0,00 - \left(0,00 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2} \right)$$

$$+0,29 = -0,059 \log[\text{H}^+]$$

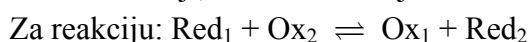
$$[\text{H}^+] = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$K_a = \frac{1,2 \cdot 10^{-5} \cdot 0,200}{0,100} = 2,4 \cdot 10^{-5} \quad \checkmark$$

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:

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

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

gde je:

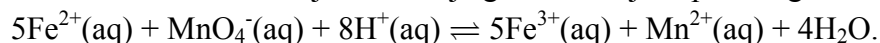
n ukupan broj razmenjenih elektrona u redoks reakcijama,

E_1^θ - standardni potencijal oksidacionog sredstva i

E_2^θ - standardni potencijal redukcionog sredstva.

ZADACI

12. Izračunati konstantu reakcije oksidacije gvožđa kalijum-permanganatom:

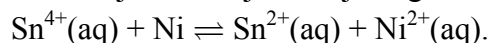


Podaci: $E^\theta(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) = 1,51 \text{ V}$; $E^\theta(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$

Rešenje:

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

13. Izračunati konstantu reakcije redukcije Sn^{4+} -jona granulama nikla:



Podaci: $E^\theta(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$; $E^\theta(\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}) = -0,23 \text{ V}$

$$\text{Rešenje: } K = \frac{[\text{Sn}^{2+}] [\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]} \quad \log K = \frac{2[0,15 - (-0,23)]}{0,059} = 12,9 \quad K = 7,6 \cdot 10^{12} \quad \checkmark$$