

## Redoksreaktsioonid, Redokstiitrimine

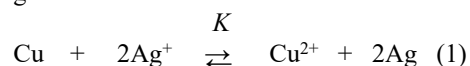
Redoksreaktsioonid esinevad redokstiitrimise, potentsiomeetria, kulonomeetria ja voltamperomeetria juures

21.10.2019

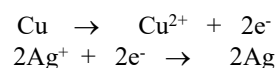
1

## Redoksreaktsioon, poolreaktsioonid

- Olgu meil reaktsioon:



- See on **elektronide ülekande** reaktsioon st **redoksreaktsioon**
- Me võime selle jagada kaheks **poolreaktsiooniks**:



21.10.2019

2

## Oksüdeerija, redutseerija

- Kui reaktsioon 1 kulgeb vasakult paremale, siis
  - $\text{Ag}^+$  ioon on **oksüdeerija**
    - Saab reaktsiooni käigus elektrone juurde
  - $\text{Cu}^0$  on **redutseerija**
    - Annab reaktsiooni käigus elektrone ära

21.10.2019

3

## Elektrokeemiline element

- Need poolreaktsioonid on võimalik **ruumiliselt eraldada**
  - Elektronid liiguvad läbi juhtme
  - Poolreaktsioonide ruumilise eraldamise võimalus on ainult elektroni ülekande reaktsioonide korral
- Saame **Galvaanielemendi**
- Need reaktsioonid toimuvad elektroodidel
- Galvaanielemendi abil on võimalik toimuvaid protsesse uurida elektromotoorjõu mõõtmise teel

21.10.2019

4

## Anood ja Katood

- Elektrod, kus toimub oksüdeerumine, on **anood**
  - Elektrod, mille suunas liiguvad anioonid
  - Elektrod, mis võtab lahusest elektrone
  - Elektrod millel kulgeb **anoodprotsess**:  
 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$
- Elektrod, kus toimub redutseerumine, on **katood**
  - Elektrod, mille suunas liiguvad katioonid
  - Elektrod, mis annab lahusele elektrone
  - Elektrod, millel kulgeb **katoodprotsess**:  
 $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$

21.10.2019

5

## Elektrokeemiline element

- Skemaatiline tähistus:
- $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+} (0.02 \text{ M}) || \text{Ag}^+ (0.02 \text{ M}) | \text{Ag}$
- Tähistused:
  - | Faaside piirpind,
  - || Soolasild

21.10.2019

6

## Tasakaaluline elektrokeemia

- Elektrokeemia, mis uurib elektrokeemilisi reaktsioone nende **tasakaaluolekus**
  - Uurib keemilist tasakaalu
    - Eeldatakse, et reaktsioonid on väga kiired
  - Redokstiitrimine ja potentsiomeetria on tasakaalulise elektrokeemia meetodid
- Kui tegemist on galvaanielementidega siis tasakaaluoleku saavutamiseks hoitakse **voolutugevus nullilähedane**
- Kaks võimalust:
  - Kõrge sisetakistusega mõõteriist
  - Galvaanielemendi elektromotoorjõud tasakaalustatakse välise elektromotoorjõuga, nii et  $I = 0$

21.10.2019

7

## Nernsti võrrand

- Neil elektroodidel püstituvad **potentsiaalid**
  - Elektroodi potentsiaaliks nimetatakse ühikulise laengu elektroodilt lõpmatusse eemaldamiseks vajalikku tööd
- Need on kirjeldatavad **Nernsti võrrandiga**
- Üldkuju:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$$

- Eeldades, et aktiivsuskoeffitsiendid  $f = 1$ :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

21.10.2019

8

## Standardpotentsiaal

- Elektroodi **standardpotentsiaaliks**  $E^0$  nimetatakse elektroodi potentsiaali tingimustes, kus kõikide elektroodi potentsiaali määravate ionide (ja molekulide) aktiivsused on 1 mol/l
  - Tahkiste aktiivsused loetakse alati konstantseteks ja võrdseteks 1 mol/l
- Standardpotentsiaalid on enamasti väljendatud standardvesinikelektroodi suhtes

21.10.2019

9

## Nernsti võrrand konkreetsel juhul

- Anoodi potentsiaal:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{1}$$

- Katoodi potentsiaal:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{1F} \ln \frac{[\text{Ag}^+]}{1}$$

- $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.337 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0.799 \text{ V}$

21.10.2019

10

## Nernsti võrrand konkreetsel juhul

- Potentsiaalide vahe:

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

- See  $E$  on galvaanielemendi elektromotoorjõud

21.10.2019

11

## Nernsti võrrand konkreetsel juhul

- Kümneendlogaritmiga:

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT \ln 10}{2F} \log \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

- Koondades konstandid ja võttes  $T = 298 \text{ K}$ :

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

21.10.2019

12

## Nernsti võrrand ja Tasakaalukonstant

- Tasakaaluolekule vastab potentsiaalide vahe 0V:

$$0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

- Reaktsiooni 1 tasakaalukonstant on:

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

21.10.2019

13

## Nernsti võrrand ja Tasakaalukonstant

- Minnes üle kümnendlogaritmile:

$$0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT \ln 10}{2F} \log \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \frac{RT \ln 10}{2F} \log K$$

$$\log K = (E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0) \frac{2F}{RT \ln 10}$$

- $\log K = 15.66$ ,  $K = 4.6 \cdot 10^{15}$

21.10.2019

14

## Nernsti võrrand ja tasakaalukonstant

- Galvaanielemendi standardpotentsiaalide vahe on otseselt seotud tasakaalukonstandiga
- Standardpotentsiaal on määratud väga paljudele elektrodidele ja kõigi nende kombinatsioonidele saab leida tasakaalukonstandid

21.10.2019

15

## Lahuse redokspotentsiaal

- Nernsti võrrand on sisukas ka siis, kui ei ole elektroode ja elementi vaid reaktsioon toimub lihtsalt lahuses
- Siis võimaldab see võrrand arvutada **lahuse redokspotentsiaali**
  - Väljendab lahuse redoks-omadusi
  - Mida positiivsem, seda oksüdeerivam
    - Seda rohkem lahust „soovib elektrone saada“
  - Mida negatiivsem, seda redutseerivam
- Mingis mõttes natuke analoogne pH-le

21.10.2019

16

## Redokstiitrimine

- Tiitrimine, kus tiitrimisreaktsioon on redoksreaktsioon
- Tahvlil:
  - Tiitrimiskõver
  - Tiitrandid
  - Indikaatorid
  - Olulisemad aspektid
  - Rakendused

21.10.2019

17