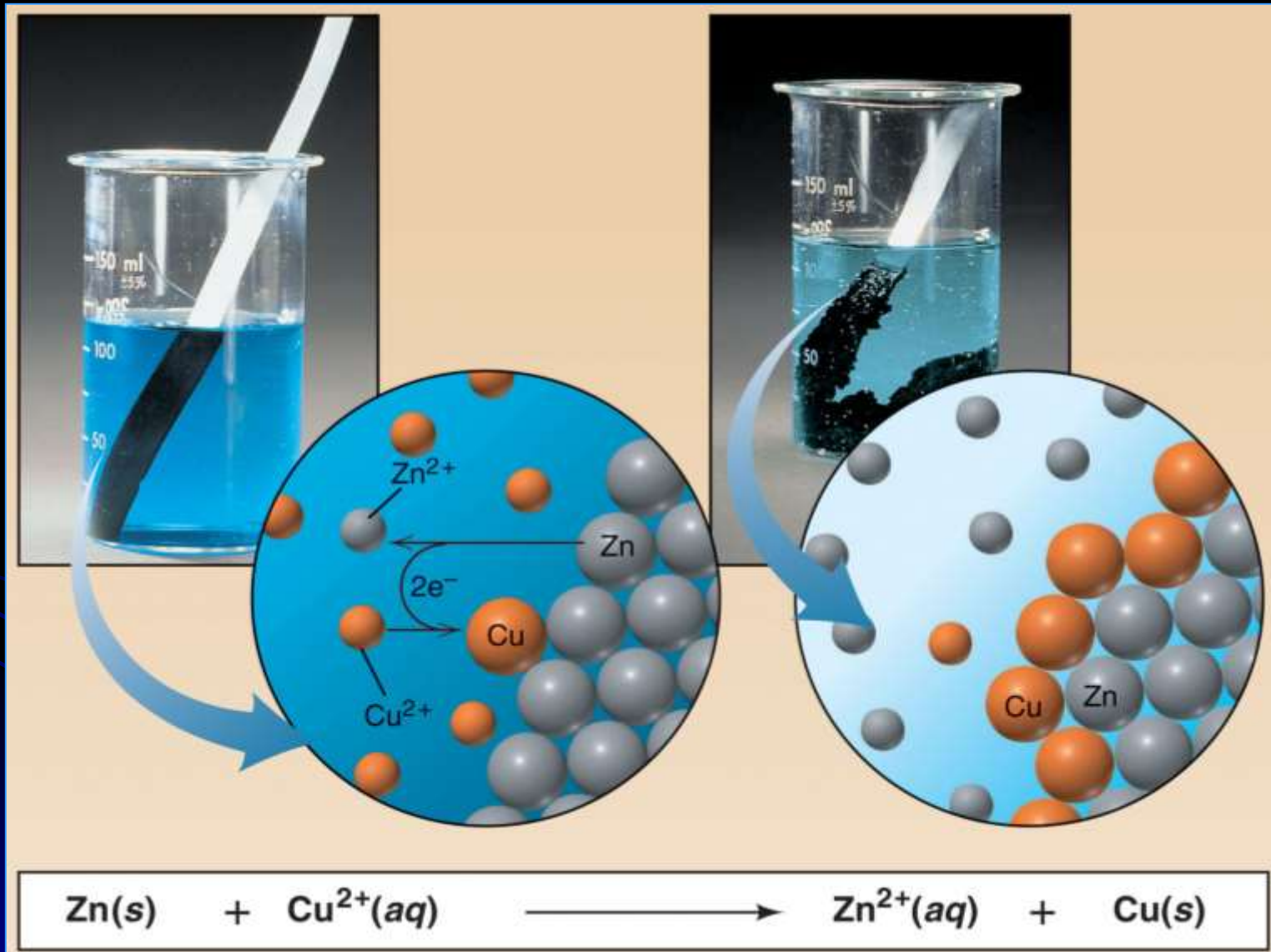


Elektrochemia

potencjały elektrodowe

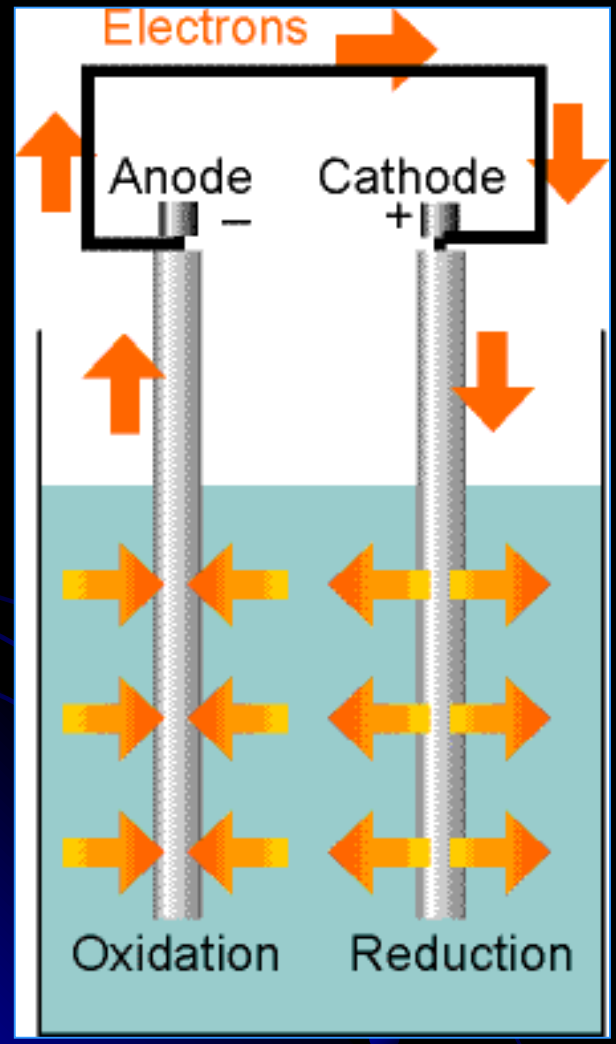
4.2.1. Ogniwa elektrochemiczne - wprowadzenie

Elektryczna warstwa podwójna – przykład

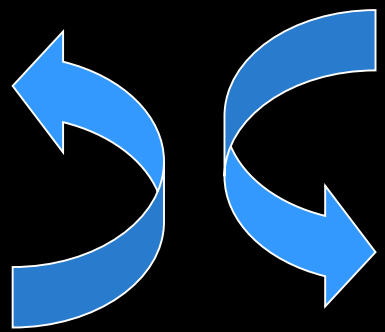


4.2.1. Ogniwa elektrochemiczne - wprowadzenie

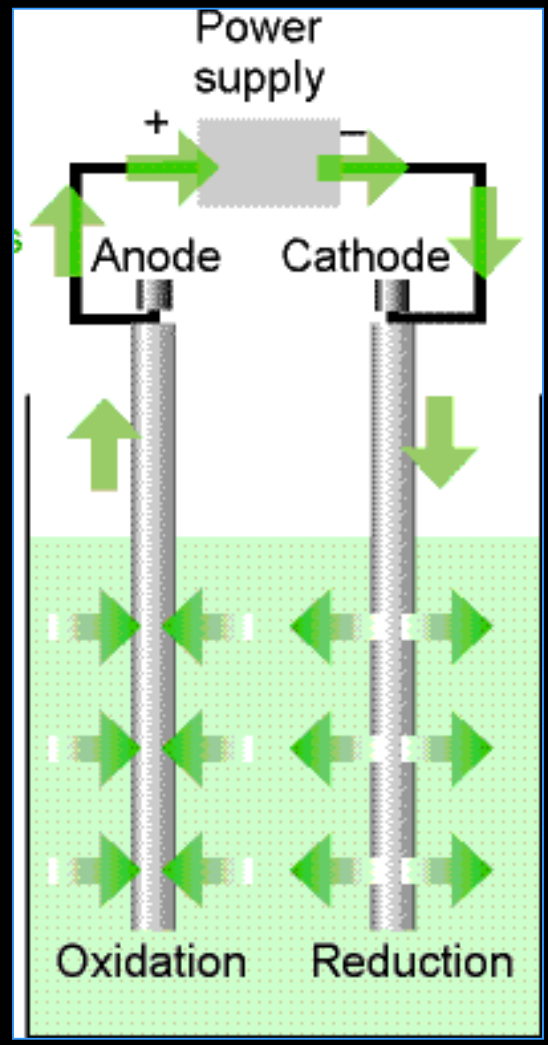
Ogniwo elektrochemiczne
 $\Delta G < 0$



Kierunek transportu energii



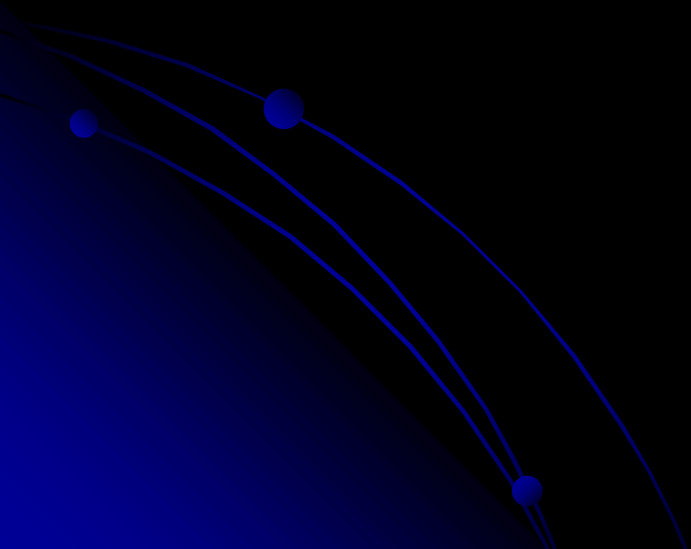
Elektrolizer
 $\Delta G > 0$



Elektrochemia

ogniwa galwaniczne

Termodynamika ogniw



Równanie Nernsta

Różnicę potencjałów elektrod ogniwa w warunkach quasi-statycznego przepływu ładunku nazywa się **siłą elektromotoryczną (SEM) ogniwa**:

Praca przeniesienia ładunku q w polu o różnicy potencjałów $d\varphi$:

$$\overline{W}_{el} = dq \int_1^2 d\varphi = dq(\varphi_2 - \varphi_1)$$

$$\left(\overline{W}_{el}\right)_{quasi-stat.} = Edq$$

Elementarna praca elektryczna wykonana w quasi-statycznym procesie izotermiczno-izobarycznym jest równa zmianie entalpii swobodnej:

$$dG = \overline{W}_{el} = Edq$$

Termodynamika ogniwa galwanicznego

Z drugiej strony zmiana entalpii swobodnej układu związana jest z przebiegiem reakcji chemicznej, a miarę tego przebiegu stanowi zmiana liczby postępu reakcji:

$$A = -E \frac{dq}{d\xi} \quad \frac{dq}{d\xi} = -n \cdot F$$

$$dG = -A d\xi$$
$$-A d\xi = E dq$$

F oznacza stałą Faradaya.

Podstawowe równanie termodynamiczne ogniwa elektrochemicznego:

$$A = nEF$$

$$A^\circ = RT \ln \frac{K_m(T, p)}{a_1^{v_1} a_2^{v_2} \dots}$$

Po podstawieniu otrzymuje się wzór **Nernsta**:

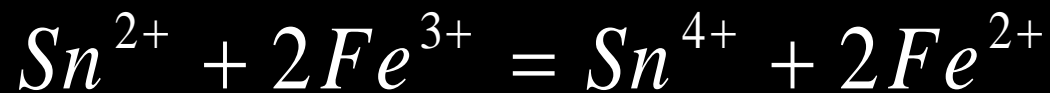
$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_r^{v_r} a_s^{v_s} \dots)_{prod}}{(a_1^{v_1} a_2^{v_2} \dots)_{substr}}$$

gdzie jest standardową siłą elektromotoryczną.

$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K_m = \frac{A^\circ}{nF}$$

Termodynamika ogniwa galwanicznego

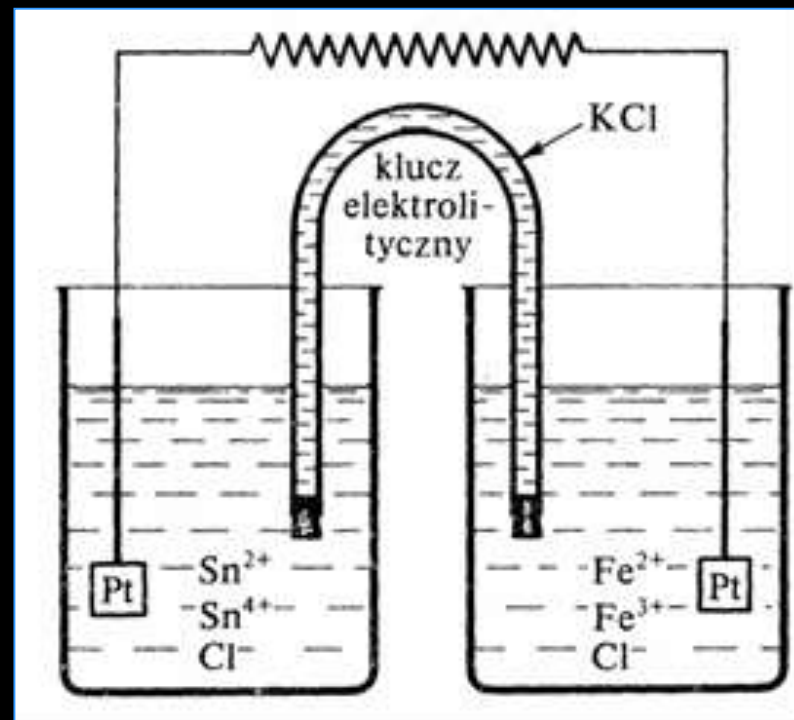
Przykład: Napisać równanie Nernsta dla reakcji



Reakcje utlenienia:



Reakcje redukcji:



$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}^2 a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}^2 a_{\text{Sn}^{2+}}}$$

Entalpia swobodna oraz stała równowagi

Korelacje SEM z wartością entalpii swobodnej:

Q jest ilorazem aktywności produktów i substratów reakcji.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta G = -nFE$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

$$E^\circ = E_{ox}^\circ + E_{red}^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta G^\circ = -2.303RT \log K$$

$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$$

n = liczba elektronów biorących udział w procesie

F = stała Faraday'a = $9.6487 \cdot 10^4$ C/mol e⁻¹ = 9.6487×10^4 J/V mol e⁻

T = 298.2 K

R = $8.314 \cdot 10^{-3}$ kJ/mol K

Termodynamika ogniwa galwanicznego

Korelacja pomiędzy danymi termodynamicznymi i elektrochemicznymi

Dane kalorymetryczne

$\Delta H^\circ, \Delta S^\circ$



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Dane elektrochemiczne

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

ΔG°

ΔE°

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$E^\circ = \frac{0.02569}{n} \ln K$$

Konwencje elektrochemiczne

Konwencja Sztokholmska:

SEM ogniwa jest dodatnia gdy w ogniwie elektrochemicznym przebiega reakcja samorzutna, a ujemna, gdy reakcja jest wymuszona.

- z lewej strony zapisu schematu ogniwa umieszcza się zawsze elektrodę ujemną, a po prawej stronie elektrodę dodatnią
- jeżeli reakcja w ogniwie przebiega samorzutnie, to na lewej elektrodzie (ujemnej) przebiega zawsze reakcja utleniania, a na prawej (dodatniej) reakcja redukcji.
- Reakcja przebiegająca w ogniwie jest sumą tych dwóch procesów elektrodowych, a siła elektromotoryczna SEM ogniwa E jest równa różnicy potencjałów elektrod tworzących ogniwo.

Uzasadnienie

Dla ogniwa odwracalnego:

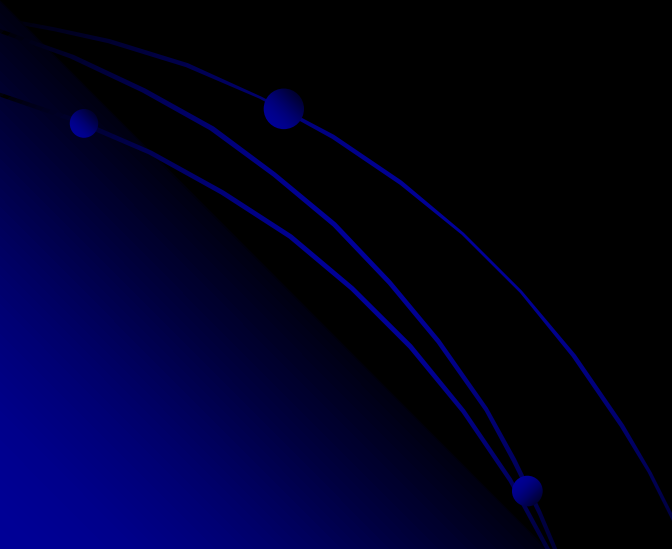
$$-\Delta G = nEF$$

Ponieważ dla reakcji samorzutnej $\Delta G < 0$ zatem SEM > 0

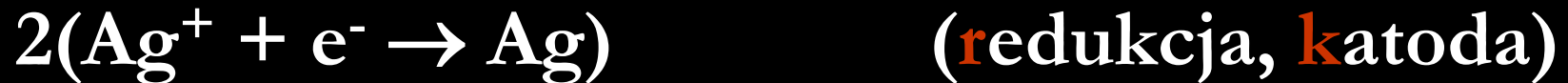
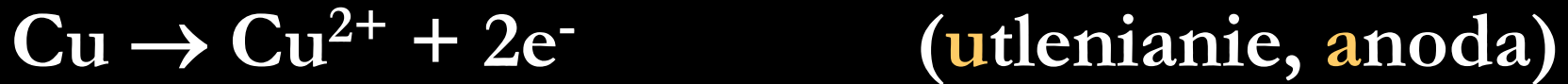
Elektrochemia

ogniwa galwaniczne

Typy półogniw



Nazewnictwo



Ogniwa elektrochemiczne - wprowadzenie

Ogniwo galwaniczne jest to układ składający się z półogniw, których elektrolity mają elektryczny kation jonowy (np.. Poprzez klucz elektrolityczny)

Półogniwa – to układ składający się z elektrody wraz z otaczającym ją roztworem elektrolitu

$$SEM = E_1 - E_2$$

Każde ogniwo składa się z dwu półogniw:

- Katody – półogniw, w którym zachodzi proces redukcji
- Anody – półogniwa, w którym zachodzi proces utlenienia

Budowę ogniwa można przedstawić w sposób schematyczny:



anoda | elektrolit anodowy || elektrolit katodowy | katoda

Półogniwa pierwszego rodzaju Półogniwa odwracalne względem kationu

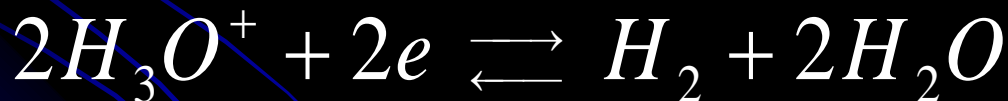
a) Półogniwa z aktywną elektrodą metalową.



$$E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\oplus} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{cCu}}}$$

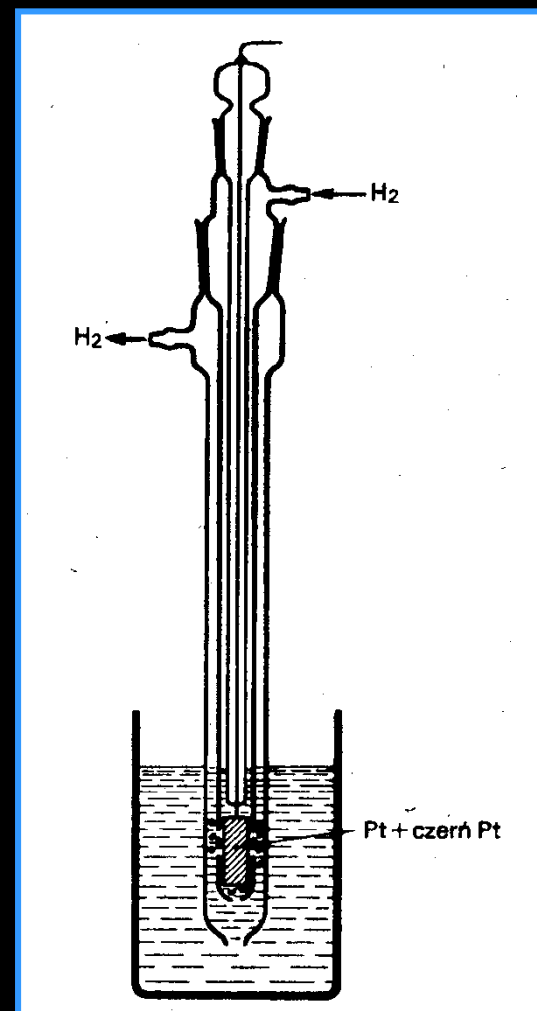
b) Półogniwa gazowe.

Przykładem takiego półogniwa jest *półogniwo wodorowe*



$$E_{\text{H}_3\text{O}^+|\text{H}_2, \text{Pt}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\sqrt{f_{\text{H}_2}}}$$

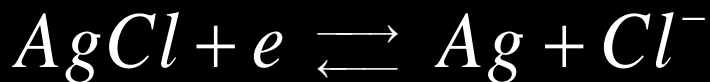
NEW
Normalna elektroda wodorowa:



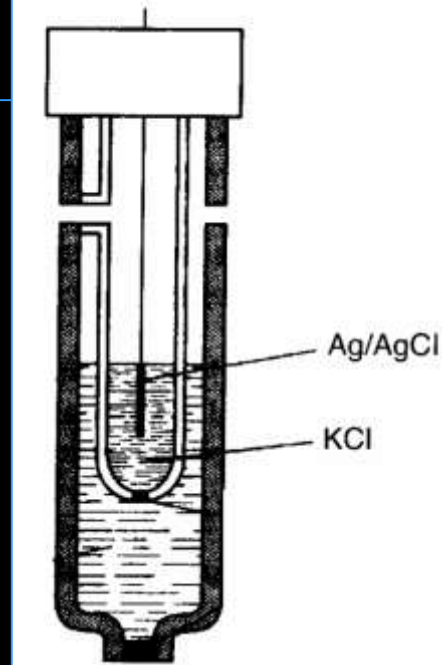
Półogniwa drugiego rodzaju

Półogniwa odwracalne względem anionu

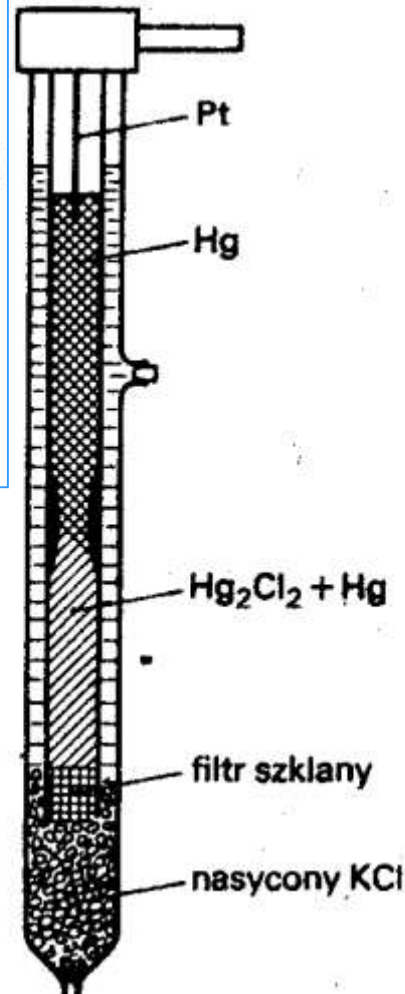
a) Półogniwa drugiego rodzaju
 elektroda metalowa pokryta jest szczelnie warstwą trudno rozpuszczalnej soli tego metalu i zanurzona w roztworze zawierającym aniony tej soli. np. półogniwo chlorosrebrowe



$$E_{Cl^- | AgCl, Ag} = E^{\circ}_{Cl^- | AgCl, Ag} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$



Elektroda kalomelowa



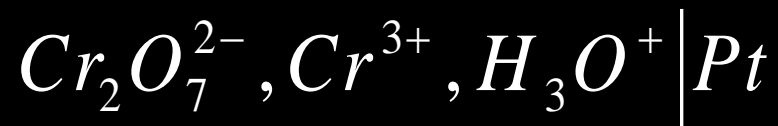
$$E_{kal} = E^{\circ}_{kal} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

b) Półogniwa gazowe np. półogniwo chlorowe



$$E_{Cl^- | Cl_2, Pt} = E^{\circ}_{Cl^- | Cl_2, Pt} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^-}}{\sqrt{f_{Cl_2}}}$$

Półogniwa redoks



$$E_{red,ox|Pt} = E_{red,ox|Pt}^{\oplus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

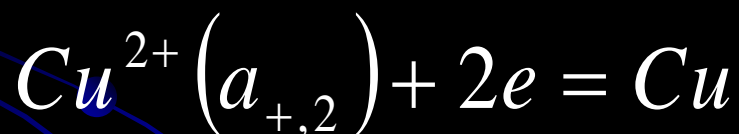
Półogniwa stężeniowe

Ogniwa zestawione z dwóch jednakowych półogniw różniących się jedynie stężeniami reagentów.

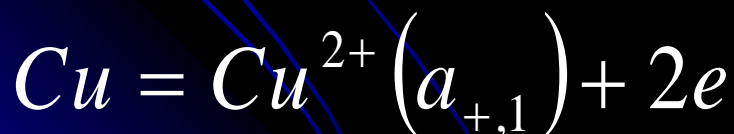


$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{+,2}}{a_{+,1}}$$

w prawym półogniwie zachodzi reakcja:



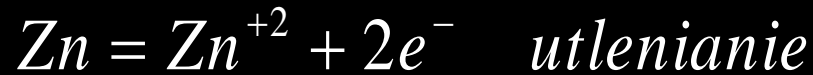
w lewym półogniwie zachodzi reakcja:



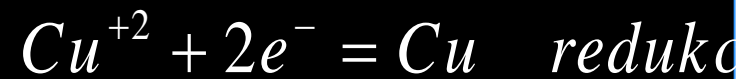
Przykład: ogniwo Daniella



Reakcja na lewej elektrodzie:



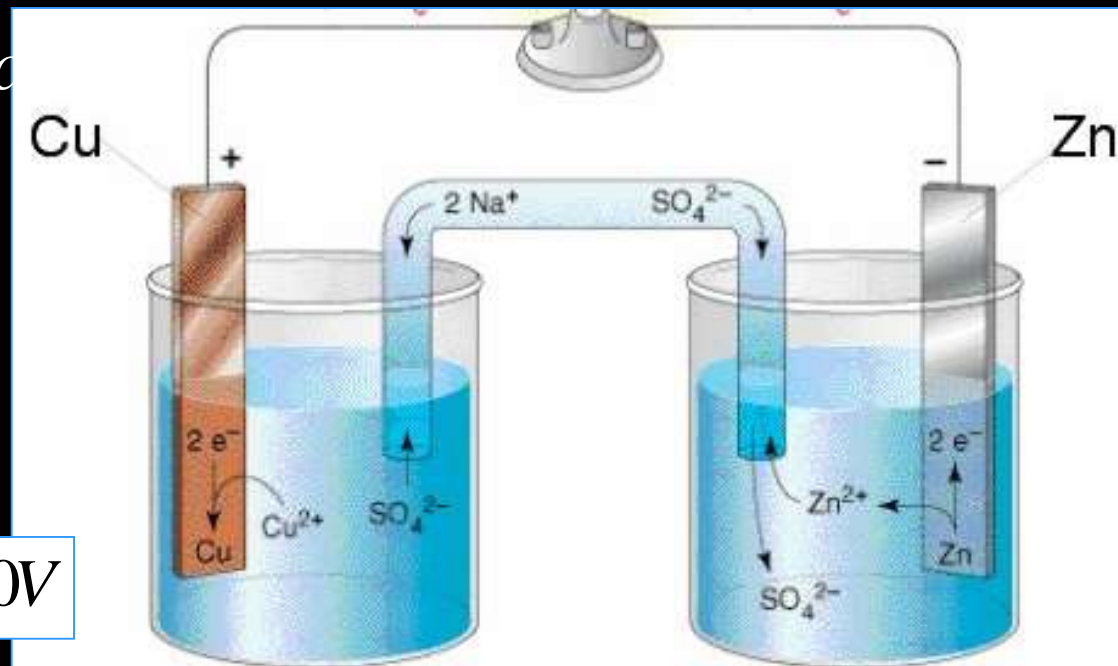
Reakcja na prawej elektrodzie:



Reakcja w ogniwie:

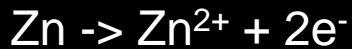


$$E_0 = 0,337 - (-0,763) = 1,10\text{V}$$

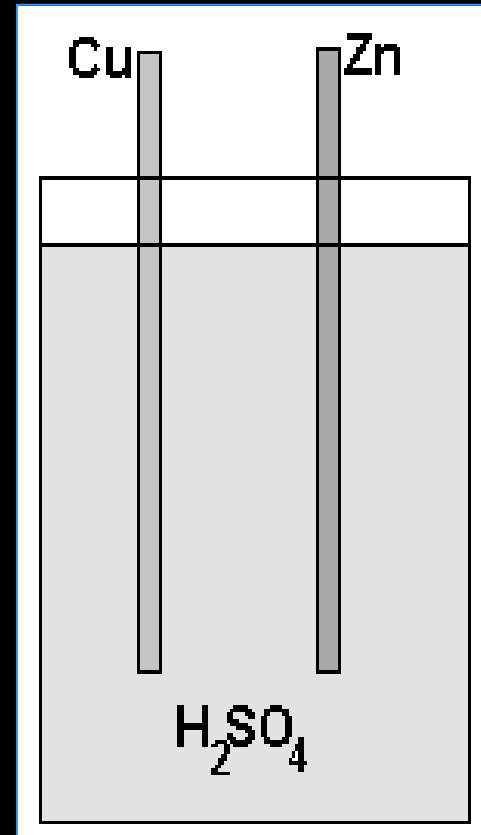


Ogniwo Volty

Jest ogniwem nieodwracalnym
Jeżeli płyty Zn i Cu nie są połączone
zewnętrznym przewodnikiem, to cynk roztwarza
się w kwasie siarkowym. Dopiero po dołączeniu
odvodu zewnętrznego zachodzi proces:



a wodór wydziela się na elektrodzie miedzianej

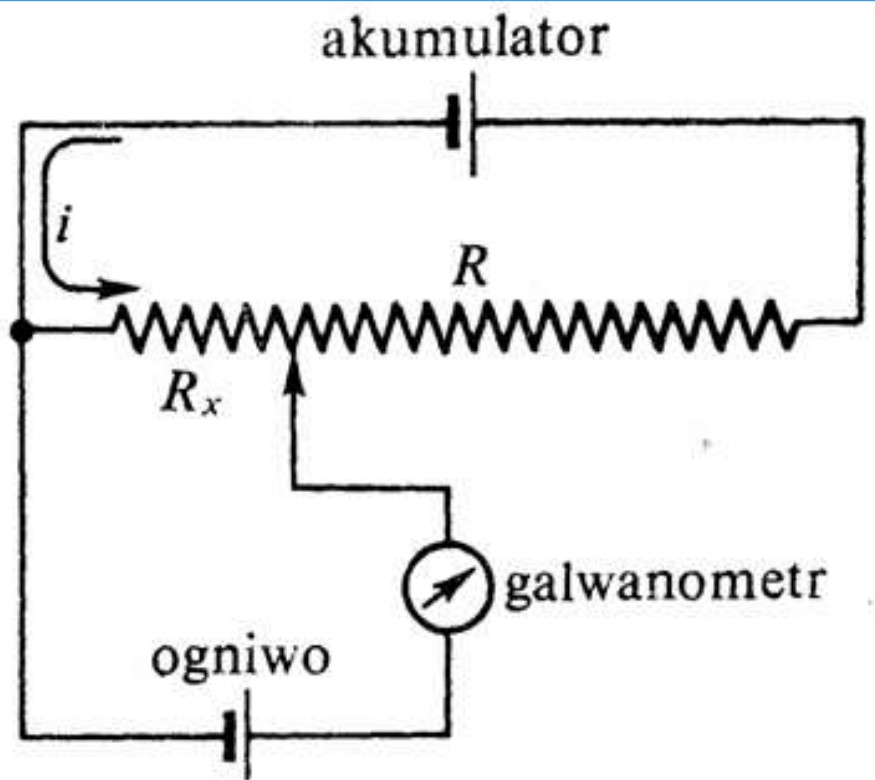


Elektrochemia

ogniwa galwaniczne

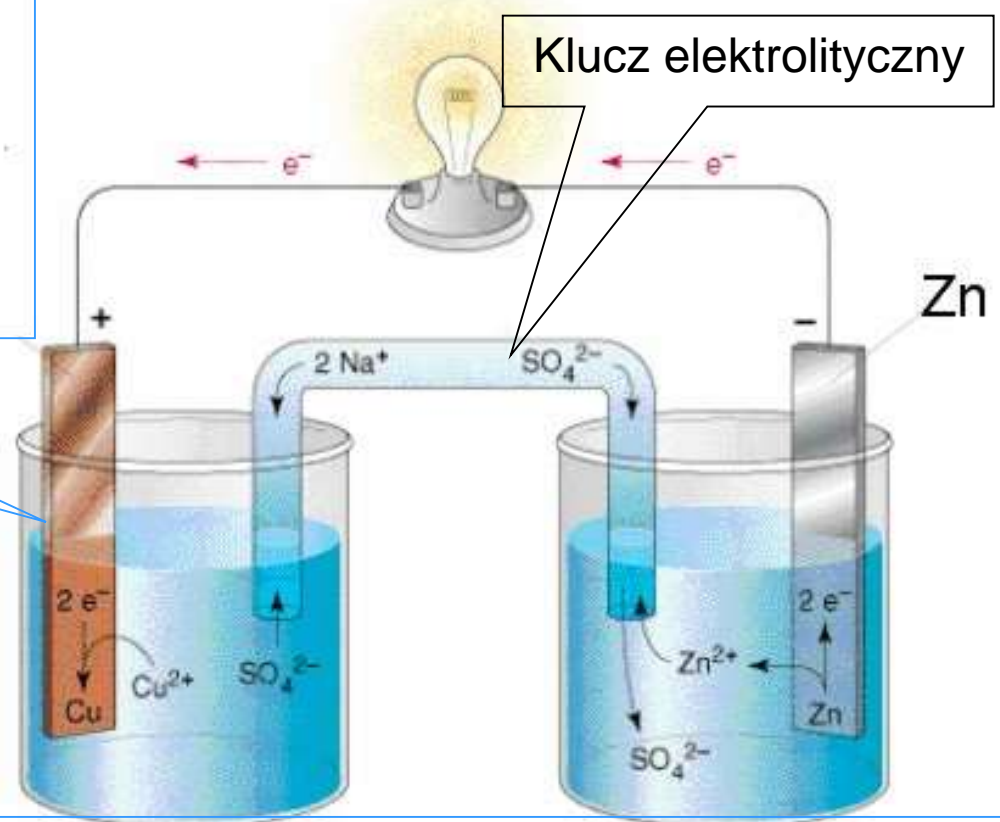
Pomiar SEM

Pomiar SEM ogniwa



Metoda kompensacyjna

$$E_x = E_w \frac{R_x}{R_w}$$



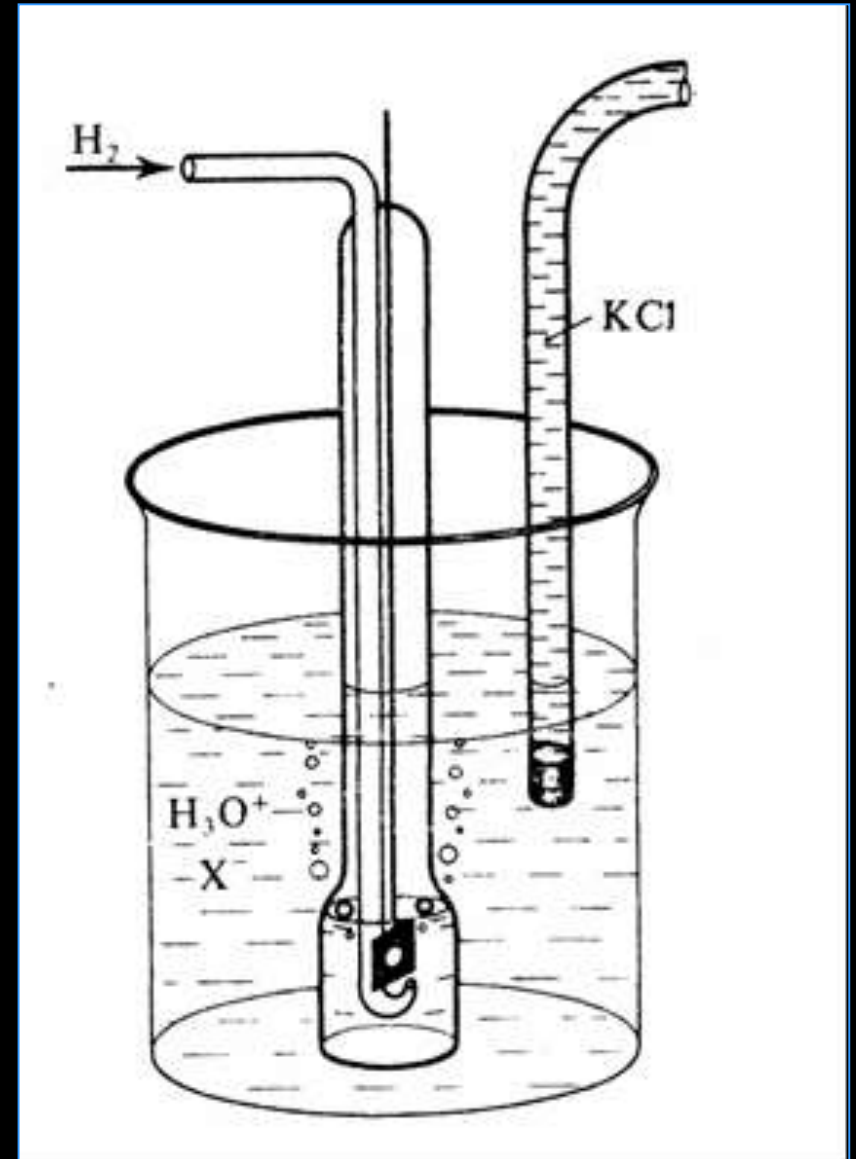
Katoda
redukcja

Potencjały standardowe

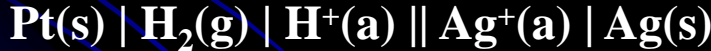
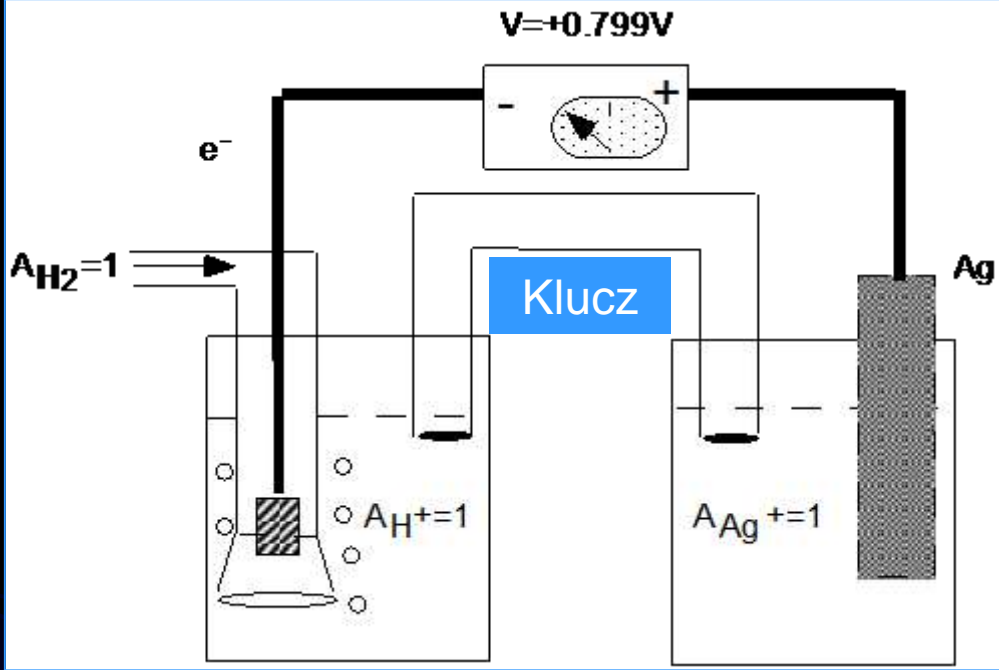
$$E^{\oplus} = E_{pr}^{\oplus} - E_l^{\oplus}$$

Standardowy potencjał półogniwa wodorowego równy jest zeru. (w każdej temperaturze!).

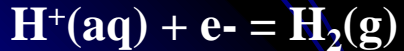
$$E_{H_3O^+ | H_2, Pt} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_3O^+}}{\sqrt{f_{H_2}}}$$



Potencjały standardowe



NEW



$E^0 = 0\text{V}$

Szereg napięciowy

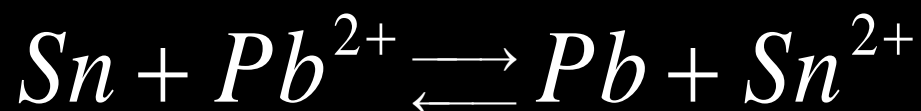
... silniejsze utleniacze	$E^0(\text{V})$
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-$	2.890
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- = \text{Ce}^{3+}$	1.720
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag(s)}$	0.799
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0.695
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu(s)}$	0.339
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$	0.000
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd(s)}$	-0.402
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn(s)}$	-0.762
$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K(s)}$	-2.936
$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li(s)}$	-3.040

... silniejsze reduktory

Przykłady stosowania pomiarów elektrochemicznych

Obliczenie stałej równowagi

Obliczyć stałą równowagi reakcji w ogniwie:



$$E_0 = -0,126 - (-0,140) = 0,014V$$

$$nFE_0 = RT \ln K \quad E_0 = \frac{0,0591}{n} \log K$$

$$0,014 = \frac{0,0591}{2} \log K$$

$$K = a_{Sn^{2+}} / a_{Pb^{2+}} = 2,97$$

Pomiar SEM ogniwa

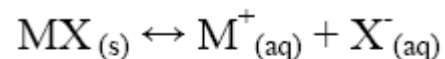
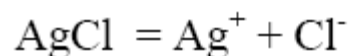
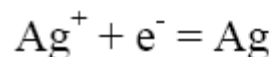
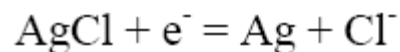
Przykłady zastosowań pomiarów SEM

Iloczyn rozpuszczalności elektrolitów

$I_r(\text{AgCl})$

P Ag | AgCl | Cl⁻

L Ag | Ag⁺



$$K_a = a_{\text{M}^+} \cdot a_{\text{X}^-} \equiv I_r$$

$$a_{\text{MX}_{(s)}} = 1$$

$$m_{\text{M}^+} = m_{\text{X}^-} \approx \sqrt{I_r}$$

$$E = E_p^o - E_l^o - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-})$$

$$E = 0 \text{ (stan równowagi)}$$

$$E_p^o - E_l^o = \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-})$$

$$\ln I_r(\text{AgCl}) = \frac{F(E_p^o - E_l^o)}{RT}$$

$$\ln I_r(\text{AgCl}) = \frac{96485(0,221 - 0,799)}{8,314 \cdot 298} = -22,51$$

$$I_r(\text{AgCl}) = 1,68 \cdot 10^{-10}$$

Przykłady stosowania pomiarów elektrochemicznych

Wyznaczanie termodynamiki reakcji

Pomiar: $E = f(T)$

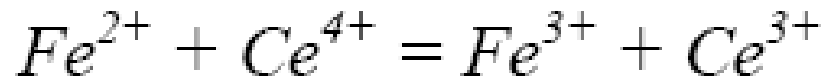
Obliczenie: ΔG , ΔS , ΔH reakcji zachodzącej w ogniwie

$$\begin{aligned} \Delta G &= -zFE & dG &= VdP - SdT \rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \\ & & & \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P = -\Delta S \\ \Delta S &= zF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P & \leftarrow & \left(\frac{\partial(-zFE)}{\partial T}\right)_P = -\Delta S \\ \Delta H &= \Delta G + T\Delta S \end{aligned}$$

Pomiar SEM ogniwa

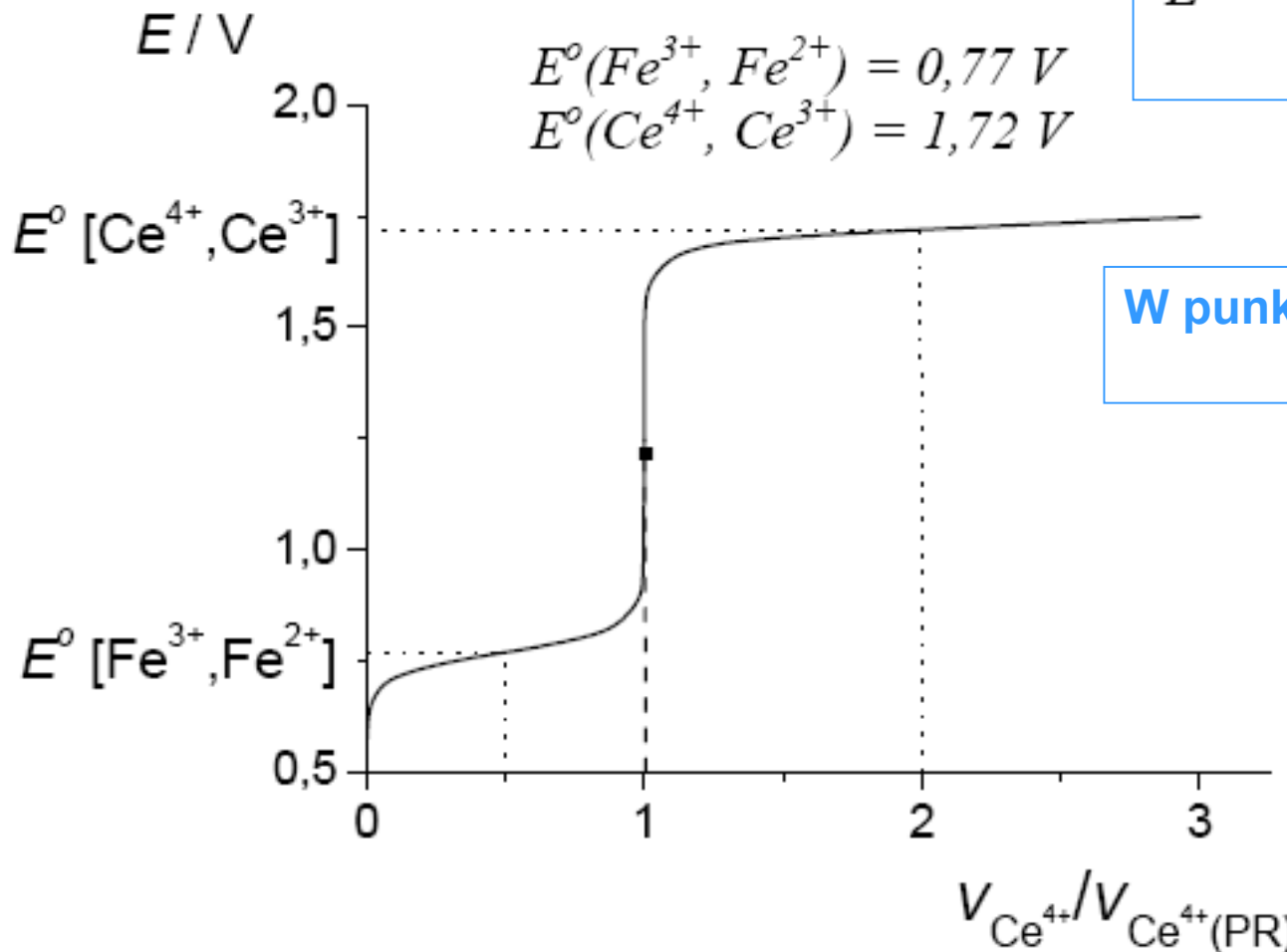
Przykłady stosowania pomiarów elektrochemicznych

Miareczkowanie potencjometryczne



$$E' = E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

$$E'' = E_{Ce^{4+}, Ce^{3+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ce^{4+}}}{a_{Ce^{3+}}}$$



W punkcie równoważnikowym
 $E' = E''$

elektroda wskaźnikowa
– potencjał zależy od stężenia substancji miareczkowanej
elektroda odniesienia
– potencjał jest stały

Elektrochemia

ogniwa galwaniczne

Kierunkowość procesów elektrochemicznych

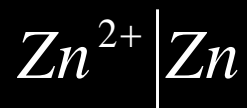
Kierunkowość procesów elektrochemicznych

Potencjał utleniająco redukujący

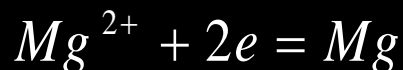
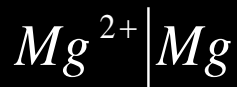
Kierunkowość procesów redoks

Im wyższa wartość potencjału półogniwa
tym większa zdolność utleniająca.

Przykładowe reduktory:



$$E^\circ = -0,7628\text{V}$$

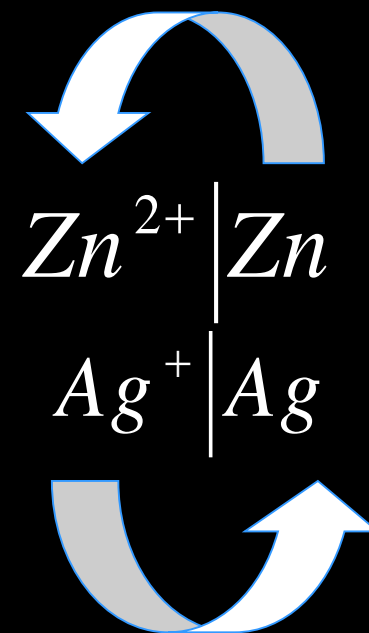
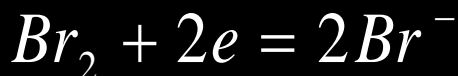


$$E^\circ = -2,37\text{V}$$

Przykładowe utleniacze:



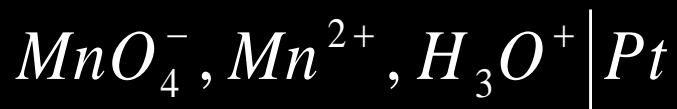
$$E^\circ = +0,7994\text{V}$$



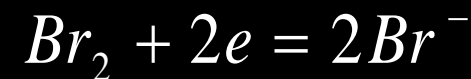
Kierunkowość procesów elektrochemicznych

Przykłady: Ocena kierunkowości procesów redoks

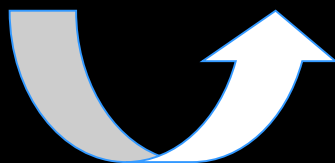
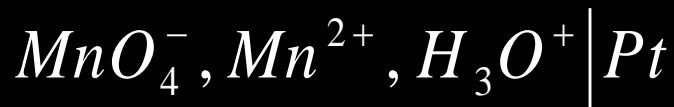
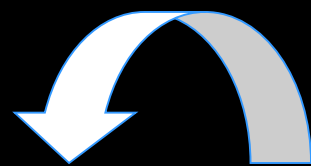
Czy możliwa jest reakcja pomiędzy dwoma utleniaczami?



$$E^\circ = +1,51V$$



$$E^\circ = +1,087V$$

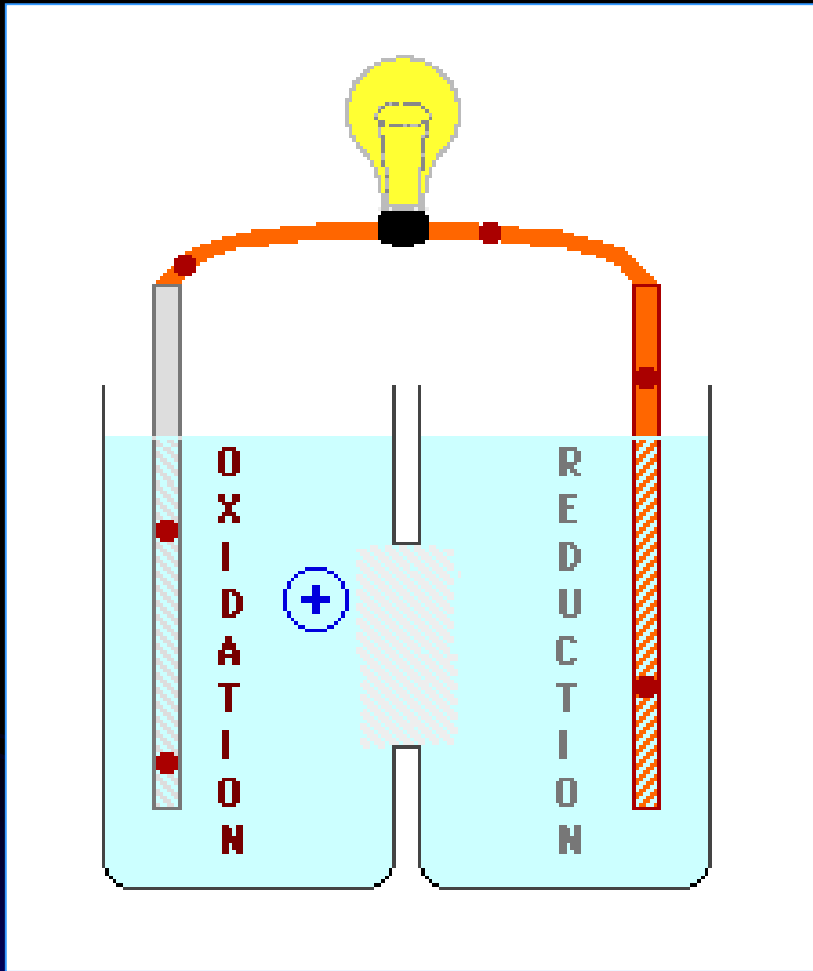


Elektrochemia

ogniwa galwaniczne

Ogniwa jako źródło energii

Ogniwa jako źródła energii elektrycznej



Warunek spontanicznej konwersji energii chemicznej na elektryczną

$$\Delta G < 0$$

$$\Delta G = -nFE$$

Ogniwa jako źródła energii elektrycznej

Ogniwo Leclanchego (tzw. sucha bateria)



Opracowane zostało w 1877 r

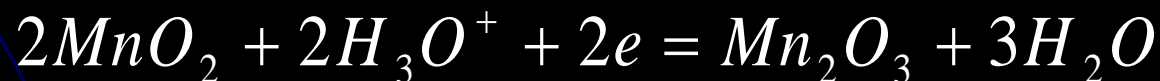
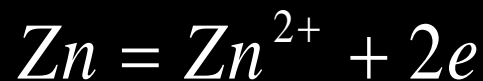
SEM = 1,5V

Budowa:

dodatnią elektrodę stanowi węgiel; ujemną - cynk;
 elektrolitem jest 20% roztwór **NH_4Cl** ;

depolaryzatorym jest **MnO_2** , który otacza elektrodę
 węglową w postaci sproszkowanej;

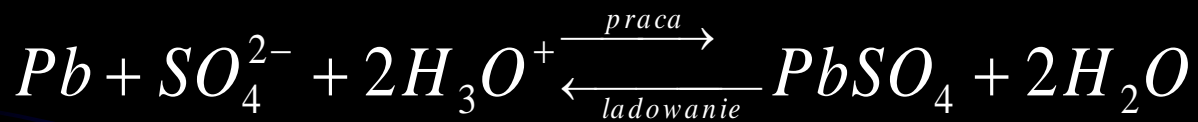
elektrolit zmieszany jest z trocinami i mąką tworząc
 ciasto wypełniające ujemną elektrodę, którą jest
 cynkowy kubeczek;



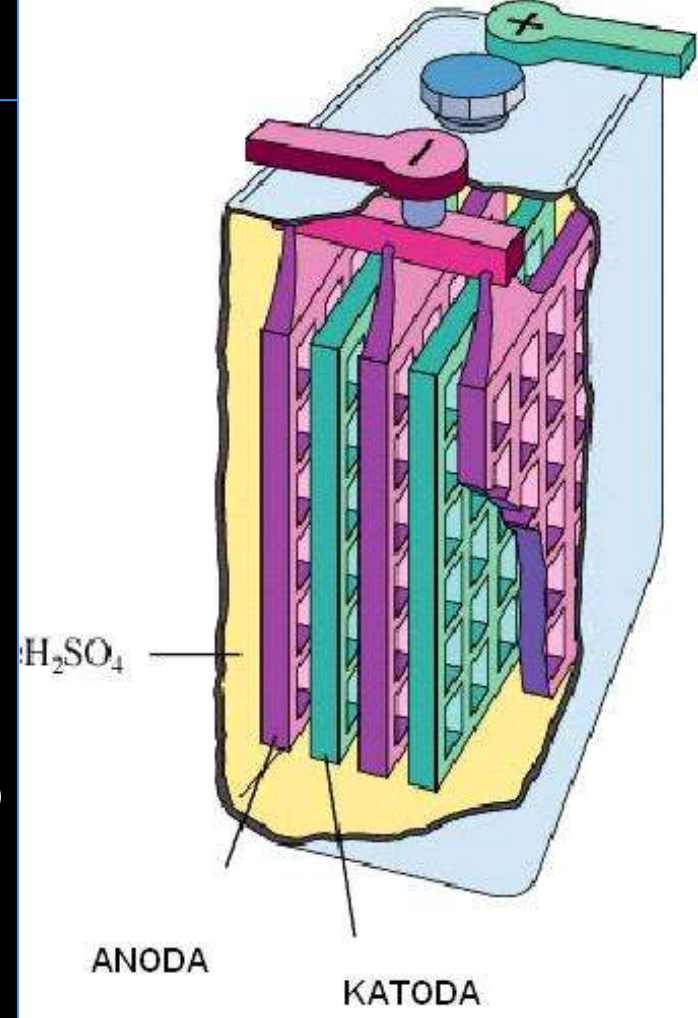
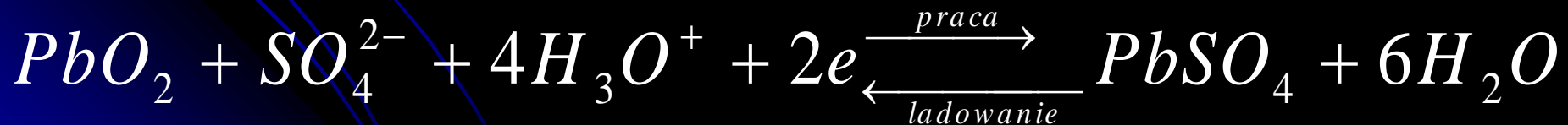
Akumulator ołowiowy



Lewe półogniwo jest ogniwem odwracalnym względem kationu (II rodzaju),



natomiast prawe złożonym, na którym zachodzi reakcja:



Akumulator Edisona



Modyfikacją akumulatora Edisona jest dość często stosowany *akumulator nikielowo-kadmowy*, w którym zamiast elektrody żelaznej stosuje się elektrodę ze stopu Fe-Cd lub z kadmu.

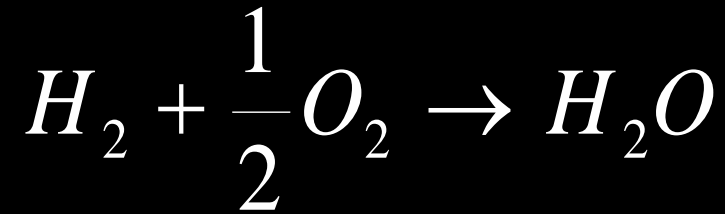
Elektrochemia

ogniwa galwaniczne

Biologiczne procesy elektrochemiczne

Biochemiczne procesy elektrochemiczne

Utlenianie chemiczne



Co jest źródłem energii w procesach życiowych komórek?

Utlenianie biologiczne

Ciąg reakcji redoks, trakcie których następuje transport protonów elektronów ze zredukowanych substratów na tlen (cząsteczkowy dostarczany w wyniku oddychania).

Reakcja redukcji tlenu cząsteczkowego



Utlenianie biologiczne – potencjały elektrochemiczne



$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[utl] \cdot [H^+]^n}{[red]}$$

$$E = E^0 + 0.059 \log [H^0] + \frac{0.059}{n} \log \frac{[utl]}{[red]}$$

$$E = E^0 - 0.059 pH + \frac{0.059}{n} \log \frac{[utl]}{[red]}$$

Utlenianie biologiczne – potencjały elektrochemiczne

Dla układów biologicznych potencjał wyznacza się przy pH=7 oraz w temperaturze 25°C

$$E = E^0 - 0.41 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[utl]}{[red]}$$

Biologiczny potencjał standardowy redukcji:

$$E^{0'} = E^0 - 0.41$$

Dla biologicznego półogniwa postać równania Nernsta:

$$E = E^{0'} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[utl]}{[red]}$$

Utlenianie biologiczne – mechanizm

- Reakcja utleniania substratu (S) rozpoczyna proces przepływu elektronów wzdłuż łańcucha oddechowego (mitochondrialnego)
- Składniki pożywienia (polisacharydy, tłuszcze, białka) ulegają degradacji do monomerów, a następnie w cyklu Krebsa (cykl kwasu cytrynowego) utlenione do CO₂
- W czterech stadiach odwodorowania i utleniania zredukowanych substratów uczestniczą enzymy oksydacyjno-redukcyjne zwane dehydrogenazami:
 - FAD dinukleotyd flawinowy,
 - FMN nukleotyd flawinowy
 - NAD⁺ koenzym dinukleotyd nikotynamidoadeninowy
 - NADH zredukowany nukleotyd



Sumarycznie:



Utlenianie biologiczne - przykład

Podstawowa reakcja dostarczająca energię magazynowaną w postaci ATP:



$$\Delta G^{0'} = -n \cdot F \cdot \Delta E^{0'}$$

$$\Delta G^{0'} = -2 \cdot 96,5 \cdot [0,82 - (-0,32)]$$

$$\Delta G^{0'} = -220 \text{ kJ} / \text{mol}$$

Produktem tego procesu są trzy mole ATP, które w trakcie hydrolizy do ADP dostarczają komórkom ok.. 100 kcal/mol (co stanowi wydajność ok. 50%).

Cykl Krebsa w połączeniu z łańcuchem oddechowym stanowi obfite źródło energii dla organizmów.

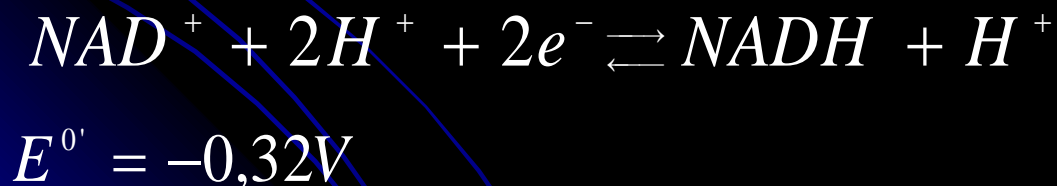
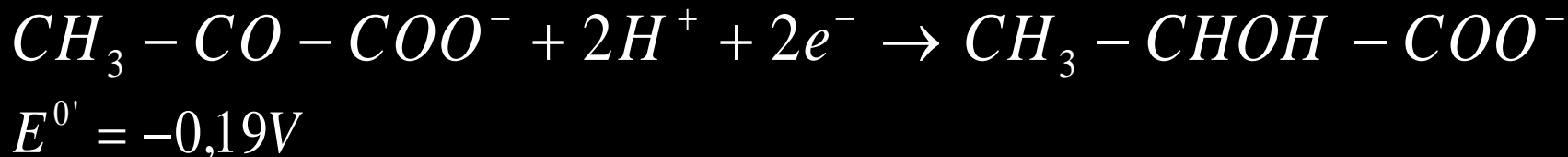
Przykład

Oceń, w którym kierunku zajdzie reakcja redukcji pirogronianu do mleczanu w obecności enzymu dehydrogenazy mleczanowej

(a) w biologicznych warunkach standardowych,

(b) gdy stosunek stężeń molowych $[NAD^+] : [NADH] = 1000$ i stosunek stężeń molowych $[mleczan] : [pirogronian] = 1000$, w temperaturze 25°C .

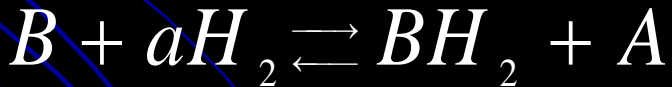
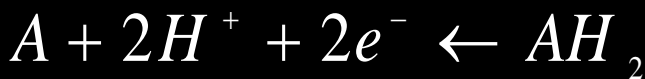
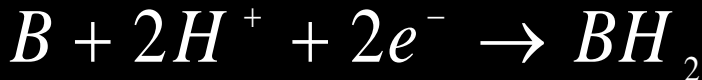
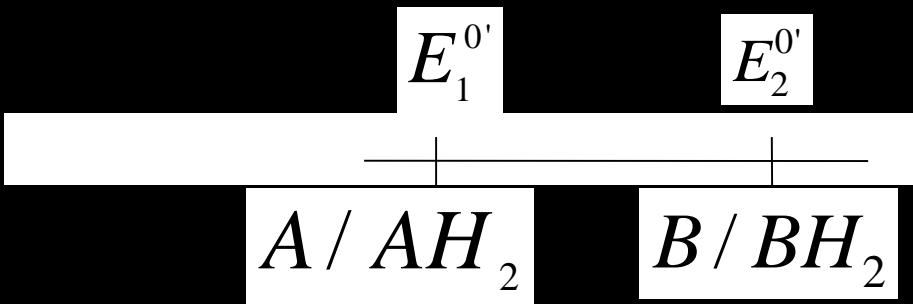
Znając wartości potencjałów standardowych:



Przykład – Rozwiązanie części a/

Przypomnienie:

Charakter utleniająco-redukujące wynika
względnych wartości potencjałów



$$E_p > E_L$$

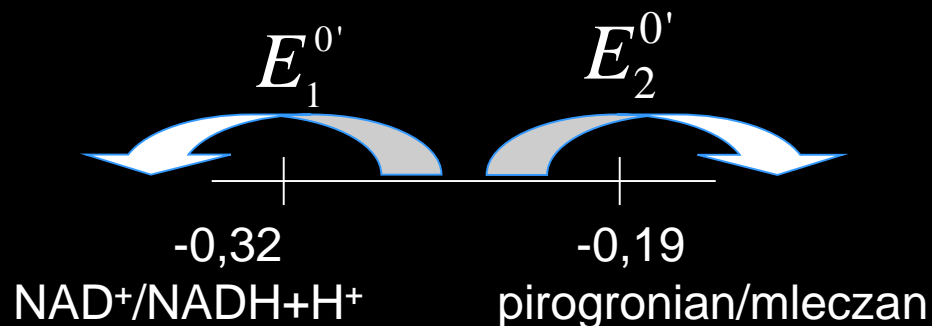
$$\Delta E^{0'} = E_2^{0'} - E_1^{0'} > 0$$

$$\Delta G^{0'} = -nF\Delta E^{0'}$$

$$\Delta E^{0'} = \frac{0,059}{n} \log K'$$

Dodatnia wartość ΔE sugeruje, że reakcja przebiega zgodnie z zapisem, czyli AH2 zostaje utlenione przez B

Przykład - Rozwiązanie



$$\Delta E^{0'} = E_2^{0'} - E_1^{0'} = -0,19 - (-0,32) = +0,13\text{V}$$

$$\Delta G^{0'} = -n \cdot F \cdot \Delta E^{0'}$$

$$\Delta G^{0'} = -2 \cdot 96,5 \cdot 0,13 = -25,09\text{kJ} / \text{mol}$$

W warunkach standardowych spontanicznie przebiega reakcja redukcji pirogronianu do mleczanu. Reakcja zachodzi w obecności enzymu dehydrogenazy mleczanowej, współdziałającej z koenzymem NADH, który utlenia się do NAD^+ .

Przykład – Rozwiązanie części b/

Oceń, w którym kierunku zajdzie reakcja redukcji pirogronianu do mleczanu w obecności enzymu dehydrogenazy mleczanowej

(a) w biologicznych warunkach standardowych,

(b) gdy stosunek stężeń molowych [NAD⁺] : [NADH] = 1000 i stosunek stężeń molowych [mleczan] : [pirogronian] = 1000, w temperaturze 25°C.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[utl]}{[red]} = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[utl]}{[red]}$$

$$E_2 = E_2^{0'} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[pirogronian]}{[mleczan]}$$

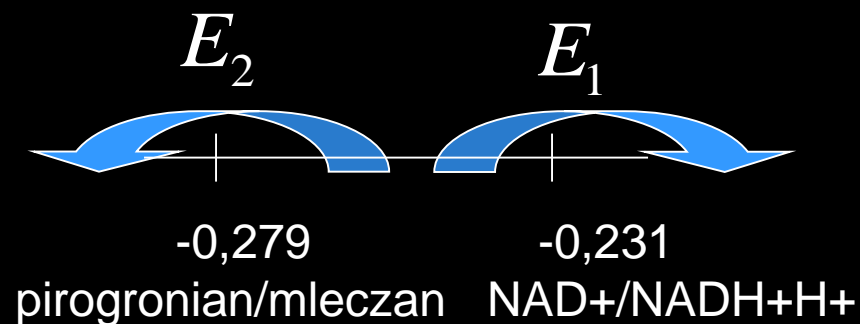
$$E_2 = -0,19 + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{1000} = -0,19 - 0,089 = -0,279$$

Przykład – Rozwiązanie części b/

$$E_1 = E_1^{0'} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[NAD^+]}{[NADH + H^+]}$$

$$E_1 = -0,32 + \frac{0,059}{2} \log 1000 = -0,32 + 0,089 = -0,231$$

W warunkach niestandardowych kierunek reakcji samorzutnych może ulec zmianie. W podanej sytuacji dochodzi do utlenienia mleczanu z jednoczesną redukcją NAD^+ do $NADH$

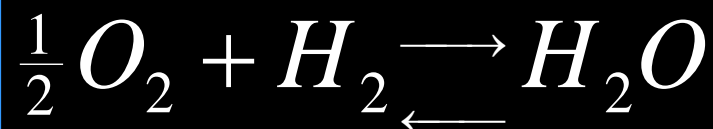


$$\Delta E = E_1 - E_2 = -0,231 - (-0,279) = +0,048V$$

$$\Delta G = -2 \cdot 96,5 \cdot 0,048 = -9,26kJ / mol$$

Przykład

Na podstawie poniżej przedstawionych połówkowych reakcji redukcji odpowiedz, czy poniższa reakcja może przebiegać samorzutnie w warunkach standardowych w pH=7.

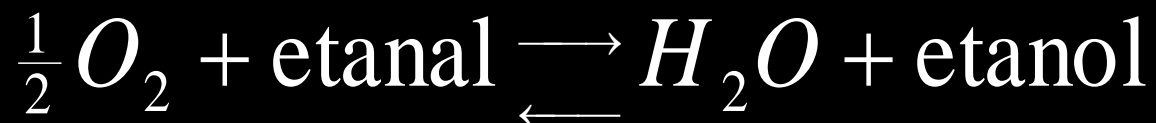


TAK/NIE



Przykład

Na podstawie poniżej przedstawionych półkowych reakcji redukcji odpowiedz, czy poniższa reakcja może przebiegać samorzutnie w warunkach standardowych w pH=7.



TAK/NIE



Przykład

Na podstawie poniżej przedstawionych półkowych reakcji redukcji odpowiedz, czy poniższa reakcja może przebiegać samorzutnie w warunkach standardowych w pH=7.

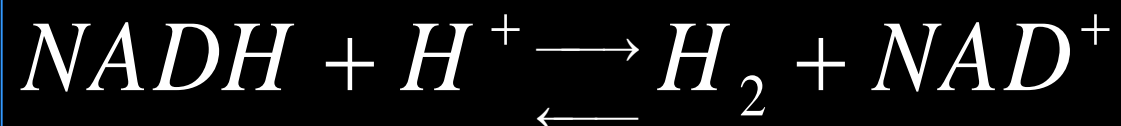


TAK/NIE



Przykład

Na podstawie poniżej przedstawionych połówkowych reakcji redukcji odpowiedz, czy poniższa reakcja może przebiegać samorzutnie w warunkach standardowych w pH=7.



TAK/NIE



Uzasadnienie

Utleniacz / Reduktor

NAD⁺/NADH -0.32V

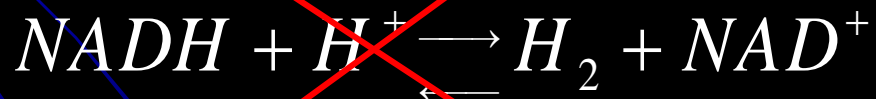
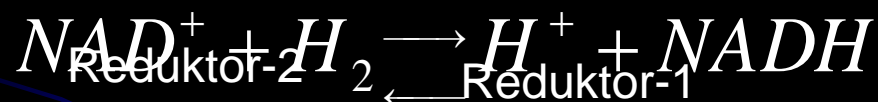
H⁺/H₂ -0.42V

Silniejszy utleniacz

Silniejszy reduktor

Utleniacz-1

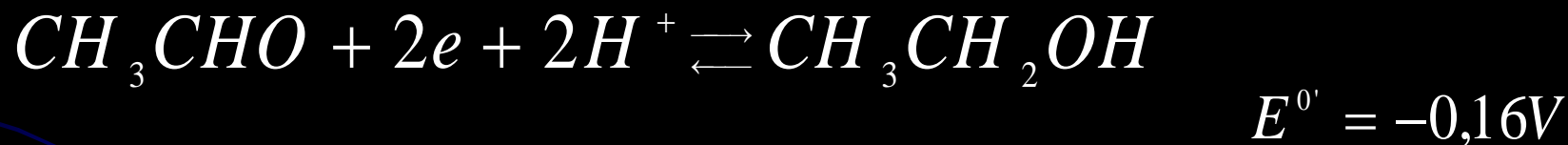
Utleniacz-2



Przykład

Oceń na podstawie podanych wartości połówkowych reakcji redoks, w którym kierunku przebiegnie reakcja w roztworze o stężeniach 1 mol/l wszystkich reagujących substancji?

Oblicz zmianę standardowej entalpii swobodnej tej reakcji.

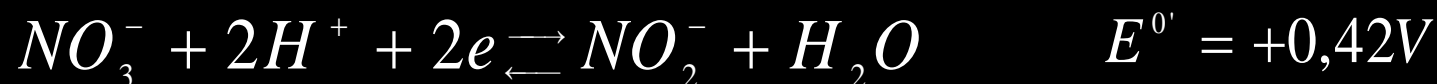


$$\Delta E^{0'} = 0.16V \quad \Delta G^{0'} = -nF\Delta E^{0'}$$

$$\Delta G^{0'} = 30.88kJ$$

Przykład

Bakterie rodzaju *Nitrobacter* wykorzystują energię swobodną utleniania azotynu do azotanu tlenem do syntezy ATP. Oblicz ΔG dla tej reakcji redoks. i napisz jej pełne równanie na podstawie następujących reakcji półwkowych. Ile moli ATP mogłoby powstać teoretycznie z ADP i fosforanu dzięki energii utleniania 1 mola w warunkach standardowych, jeśli hydrolizy ATP do ADP i fosforanu wynosi: $-30,5 \text{ kJ/mol}$?



Rozwiązanie:



$$\Delta G^{0'} = -2 \cdot 0,4 \cdot 96,5 = -77 \text{ kJ/mol}$$

$$n = \frac{-77}{-30,5} \approx 2,5 \text{ moli ATP}$$