

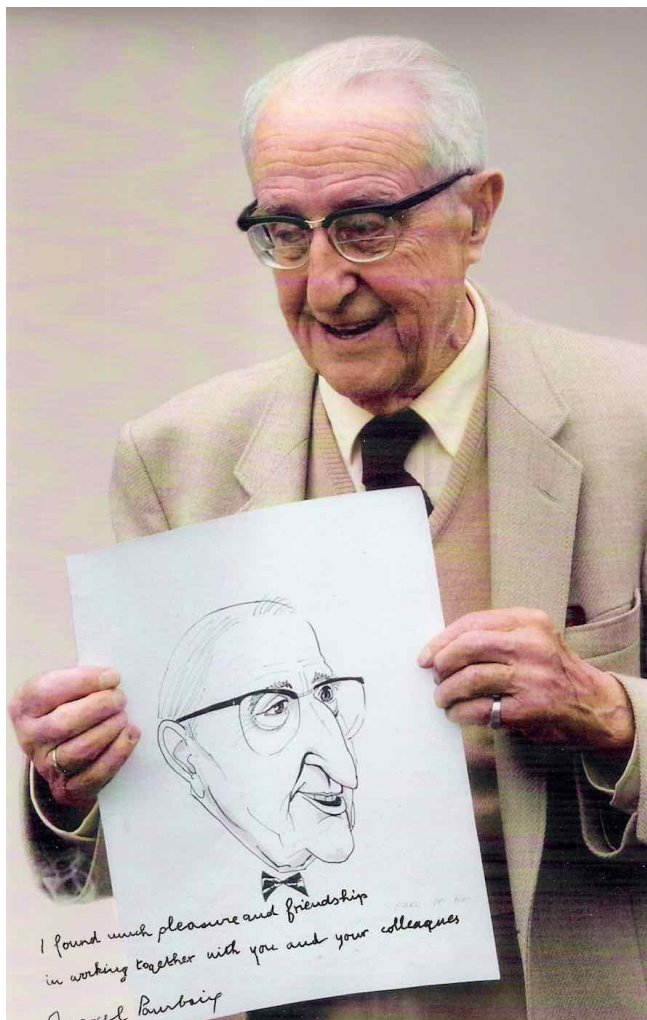
OKSIDATIVNO – REDUKTIVNE REAKCIJE

Pourbaix diagram

Eh-pH diagram

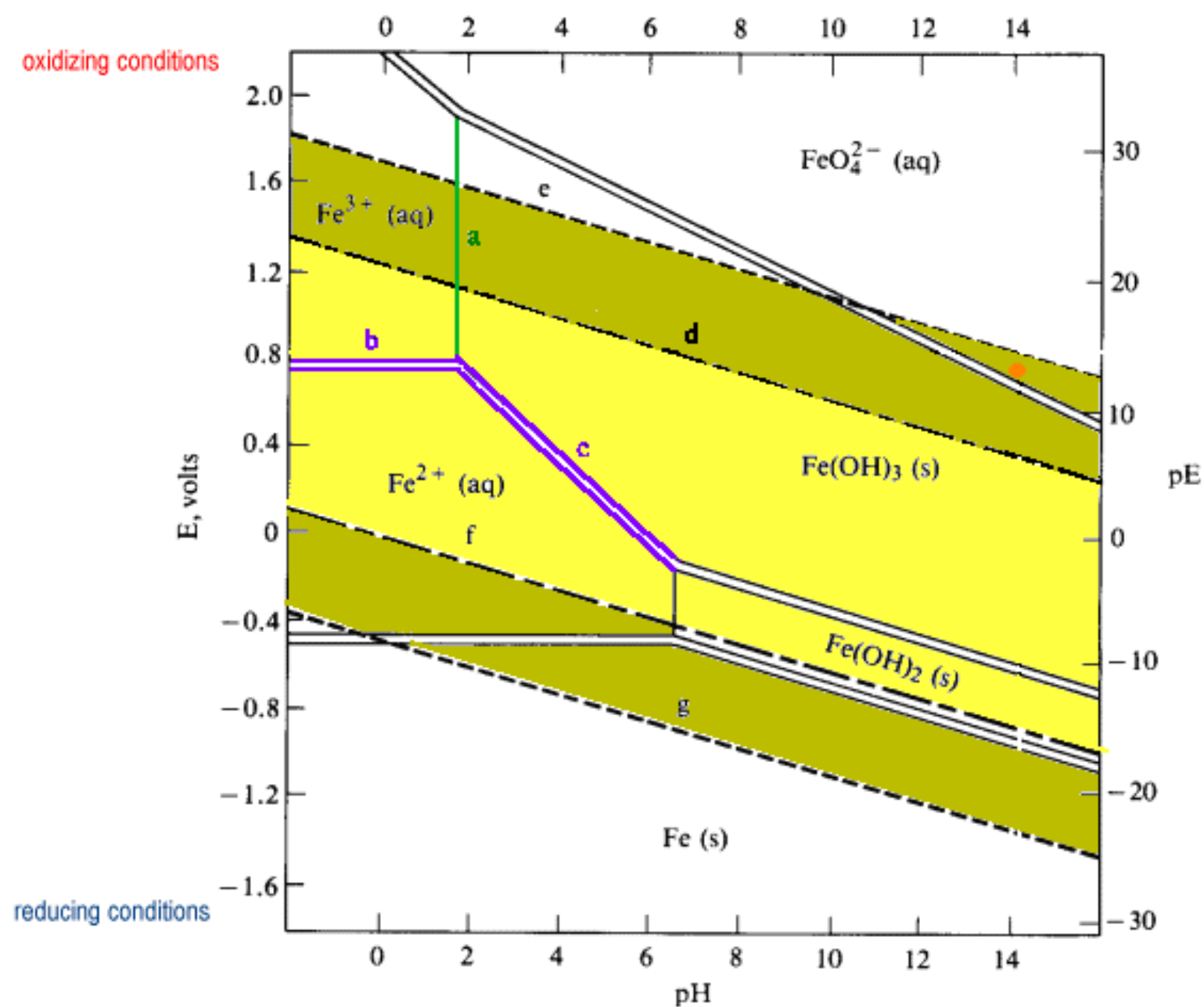
- Prohić, Geokemija 371. str
- Gill
- Faure
- Manahen

- Marcel Pourbaix (1904. – 1998.)



Što je korozija?

- od latinske riječi *corrodare* – nagristi
- spontano razaranje materijala pod djelovanjem okolnog medija, zbog kemijskih ili elektrokemijskih procesa
- Hrđanje
- U geologiji - trošenje



REDOKS REAKCIJE

- Redoksi su procesi u kojima dolazi do promjene oksidacijskog broja

-elektron donori (*kationi*) - metali

→→ Elektronegativnost

- elektron akceptori (*anioni*) - nemetali

Oksidacija – uklanjanje elektrona iz kemijske specije

Redukcija – dodavanje elektrona kemijskoj speciji

Oksidacija - proces otpuštanja elektrona

Redukcija - proces primanja elektrona



- elektron donor gubi elektron → **oksidacija**
- elektron akceptor prima elektrona → **redukcija**

- broj e^- otpuštenih u oksidaciji = broj e^- primljenih u redukciji

el. donor se oksidira
(redukcijsko sredstvo =
reducens)

el. akceptor se reducira
(oksidacijsko sredstvo = oksidans)

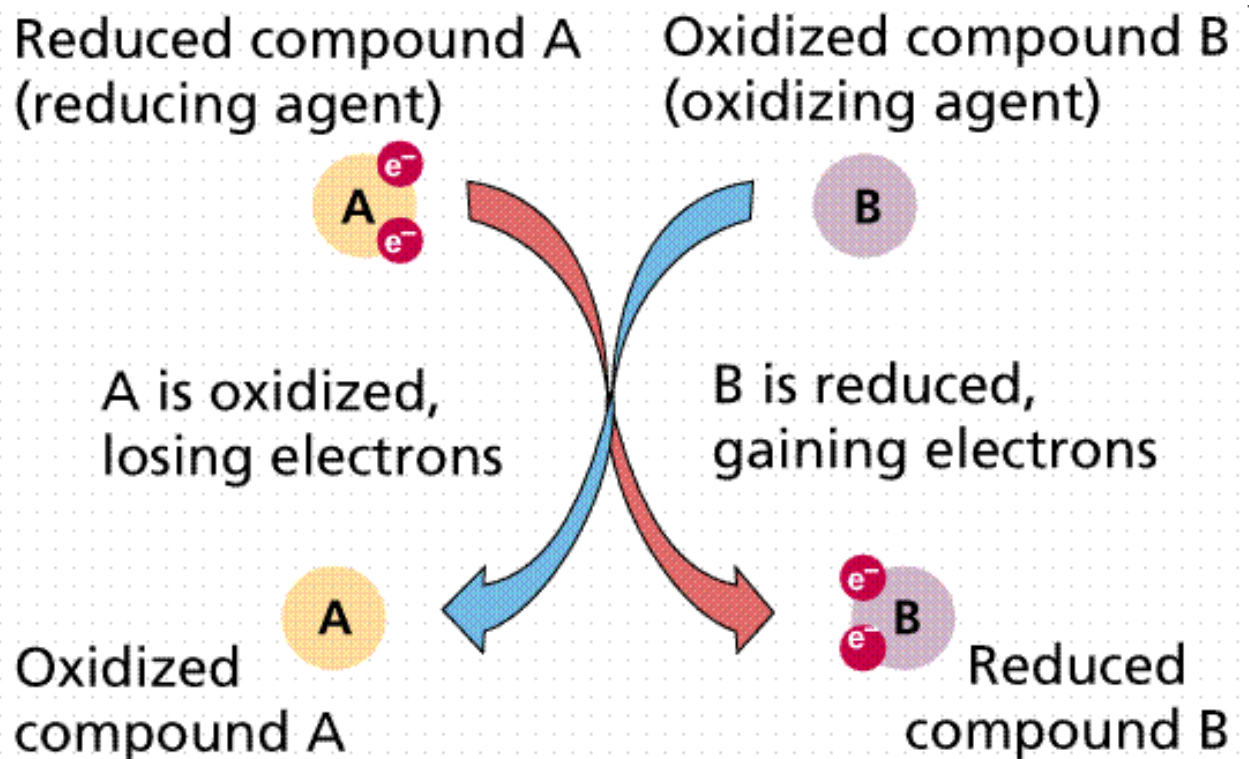


Table 14.2 Schematic Representation of the Properties of Elements in Oxidation–Reduction Reactions

<i>Elements</i>	<i>Electron donors, reducing agents</i>	<i>Electron acceptors, oxidizing agents</i>
Metals	×	
Cations of metals		×
Nonmetals		×
Anions of nonmetals	×	
Nonmetals in complex anions (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-})		×
Nonmetals in complex cations (NH_4^+)	×	

OKSIDACIJSKI BROJ

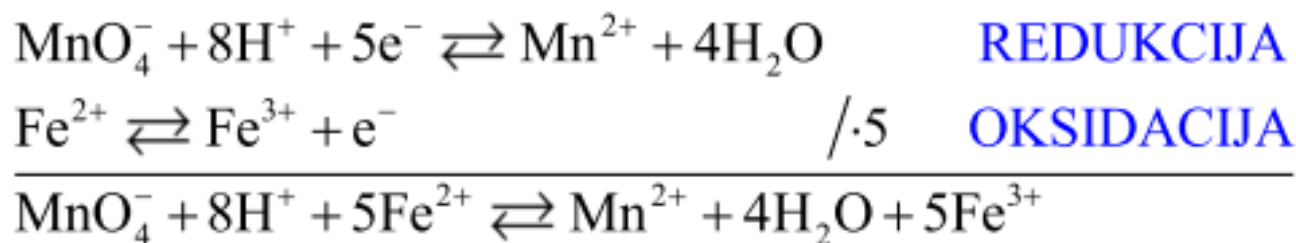
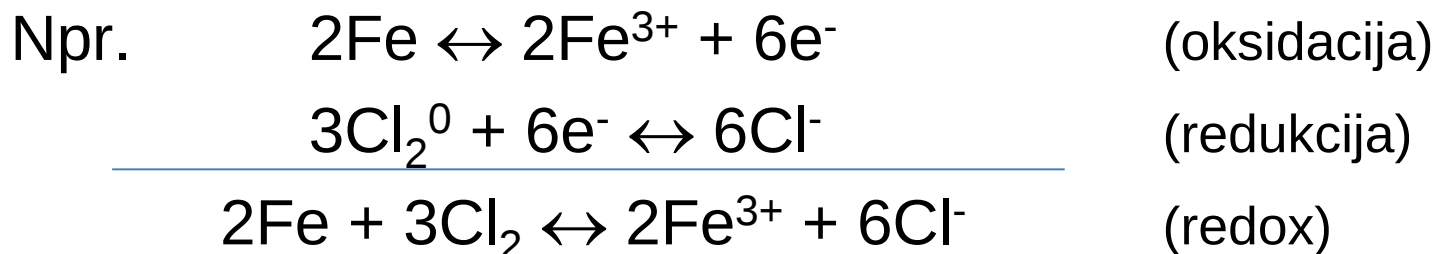
Pravila za određivanje oksidacijskog broja:

1. Oksidacijski broj atoma u elementarnom stanju jednak je nuli.
2. Oksidacijski broj vodika u spojevima iznosi +1. Izuzetak su hidridi metala (npr. LiH), u kojima vodik ima oksidacijski broj – 1.
3. Oksidacijski broj kisika u spojevima iznosi – 2. Izuzetak su peroksidi (spojevi koji sadrže peroksidni (npr. H_2O_2), u kojima kisik ima oksidacijski broj – 1 i superoksidi (npr. KO_2) u kojima kisik ima oksidacijski broj $-1/2$. Kada je vezan na fluor, kisik ima pozitivan stupanj oksidacije (npr. u F_2O oksidacijski broj kisika iznosi + 2).
4. Oksidacijski broj alkalnih metala iznosi +1, a zemnoalkalnih metala +2.
5. Oksidacijski broj fluora uvijek je -1, a oksidacijski broj ostalih halogenih elemenata uglavnom je -1.
6. Oksidacijski brojevi dodjeljuju se atomima u molekuli ili ionskom kompleksu na način da je suma oksidacijski brojeva u neutralnoj molekuli jednaka nuli.

Odredi oksidacijski broj mangana u slijedećim spojevima:



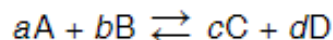
- Redoks jednadžbe rješavaju se pomoću parcijalnih jednadžbi
- Odvojeno se pišu polureakcije - reakcije oksidacije i reakcije redukcije s odgovarajućim brojem prenesenih elektrona



$$K_{\text{RO}} = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8[\text{Fe}^{2+}]^5}$$

konstanta ravnoteže → equilibrium constant

Konstanta ravnoteže (K) prvi put se pojavljuje u zakonu o djelovanju masa koji su 1863. formulirali norveški kemičari C.M. Guldberg i P. Waage. Reverzibilna kemijska reakcija prikazana jednadžbom



u ravnoteži je onda kada je brzina napredne reakcije jednaka brzini povratne reakcije.

Konstanta ravnoteže definirana je odnosom ravnotežnih aktiviteta produkata i reaktanata

$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

Kod praktičnih mjerenja često se aktiviteti zamjenjuju koncentracijama

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Za reakcije u plinskoj fazi umjesto koncentracija upotrebljavaju se parcijalni tlakovi

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

Termodinamička konstanta K nema jedinicu, dok jedinica za K_p i K_c ovisi o broju molekula koje se pojavljuju u stehiometrijskoj jednadžbi (a , b , c i d).

Veličina konstante ravnoteže ovisi o temperaturi. Ako je napredna reakcija egzotermna, konstanta ravnoteže smanjuje se povećanjem temperature. Što je veća konstanta ravnoteže neke kemijske reakcije, to je ravnoteža više pomaknuta na stranu stvaranja produkata reakcije. Položaj uspostavljene ravnoteže može se mijenjati, ali ne i konstanta. Sustav u ravnoteži brani se od promjene tako da nastoji poništiti vanjski utjecaj (Le Chatelierov princip).

Konstanta ravnoteže kemijske reakcije izravno je proporcionalna promjeni standardne Gibbsove slobodne energije

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

a - djelotvorna koncentracija neke tvari u otopinama elektrolita – govori koliko okolina utječe na ione pa je njihova stvarna sposobnost da reagiraju, stupe u reakciju, manja

- Bitna redoks reakcija je prelazak pirita, FeS_2 , u precipitat $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i SO_4^{2-} ione u otopini

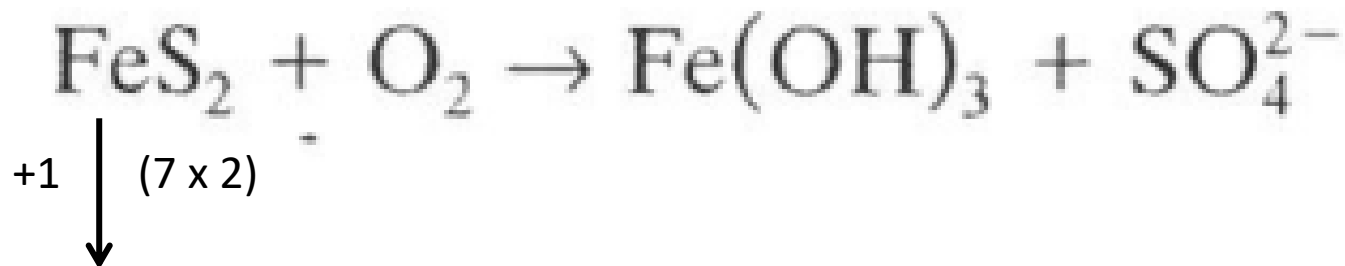


- Bitna redoks reakcija je prelazak pirita, FeS_2 , u precipitat $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i SO_4^{2-} ione u otopini



Fe prelazi iz 2+ u 3+ $\rightarrow$ prisutna oksidacija; treba imati el akceptora; u okolišu to je često O_2



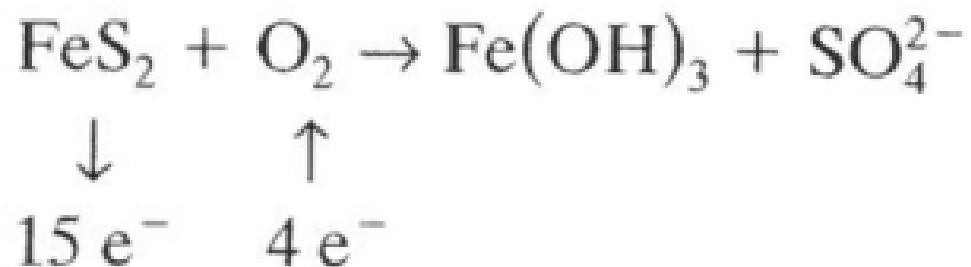


<i>Compound</i>	<i>Element</i>	<i>Valence number</i>
FeS ₂	Fe	+2
	S	-1
O ₂	O	0
Fe(OH) ₃	Fe	+3
	O	-2
	H	+1
SO ₄ ²⁻	S	+6
	O	-2

Kod pretvorbe 1 mola
pirita dolazi do
oslobađanja 15 el.

Jedna molekula O₂
može primiti 4 el.

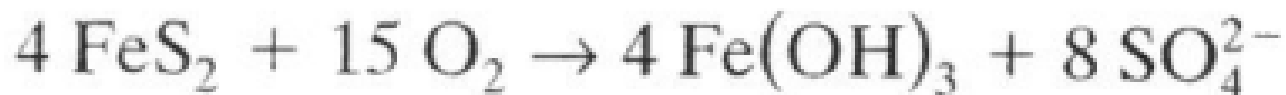
S prelazi iz -1 u +6 → el. donor



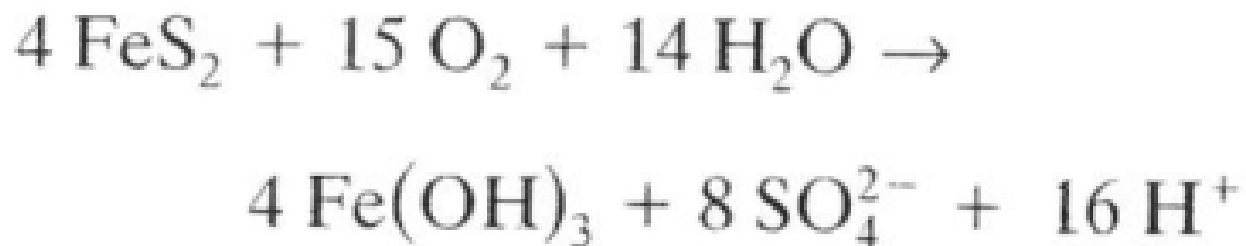
...uravnovežiti el, X



...uravnovežiti S i Fe



...uravnovežiti kisik dodavanjem vode na strani reaktanta, a vodik dodavanjem H⁺ na strani produkta



Sulfur Oxidation States in Organic Compounds

-2	-1	0	+2	+4	+6
H_2S $\text{R}-\ddot{\text{S}}-\text{H}$ thiols $\text{R}-\ddot{\text{S}}-\text{R}$ sulfides $\text{R}-\overset{\oplus}{\text{S}}(\text{R})_2$ sulfonium ions	$\text{R}-\ddot{\text{S}}-\ddot{\text{S}}-\text{R}$ disulfides	S elemental $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{R}$ sulfoxides $\text{R}-\ddot{\text{S}}-\text{OH}$ sulfenic acids	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}(\text{O})-\text{R}$ sulfones $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{OH}$ sulfinic acids	SO_2 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}(\text{O})_2-\text{OH}$ sulfonic acids $\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}(\text{O})_2-\text{O}-\text{R}$ sulfite esters	SO_3 $\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}(\text{O})_2-\text{O}-\text{R}$ sulfate esters H_2SO_4

Sumpor može doći u spojevima kao reducirani (sa vodikom i metalima) ili oksidirani oblik (sa kisikom)



Spojevi reduciranog S

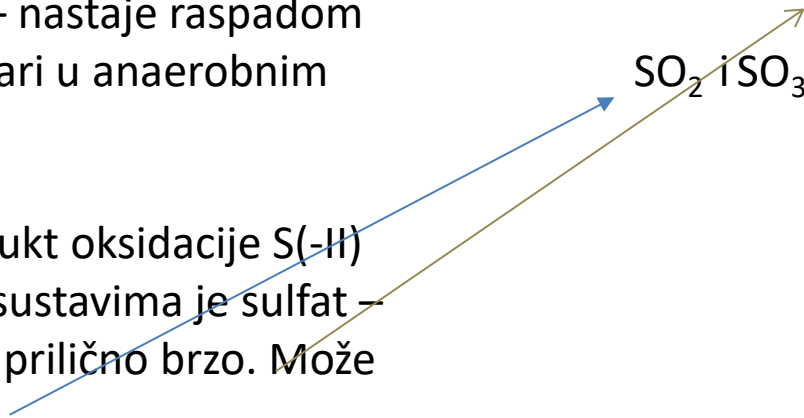
Spojevi oksidiranog S

Sumporovodik H_2S (-II) (miris trulih jaja) – nastaje raspadom organske tvari u anaerobnim uvjetima.

H_2SO_4 – sulfatna kiselina (VI); sulfati

SO_2 i SO_3 – oksidi sumpora

Krajnji produkt oksidacije S(-II) u vodenim sustavima je sulfat – reakcija ide prilično brzo. Može završiti i na



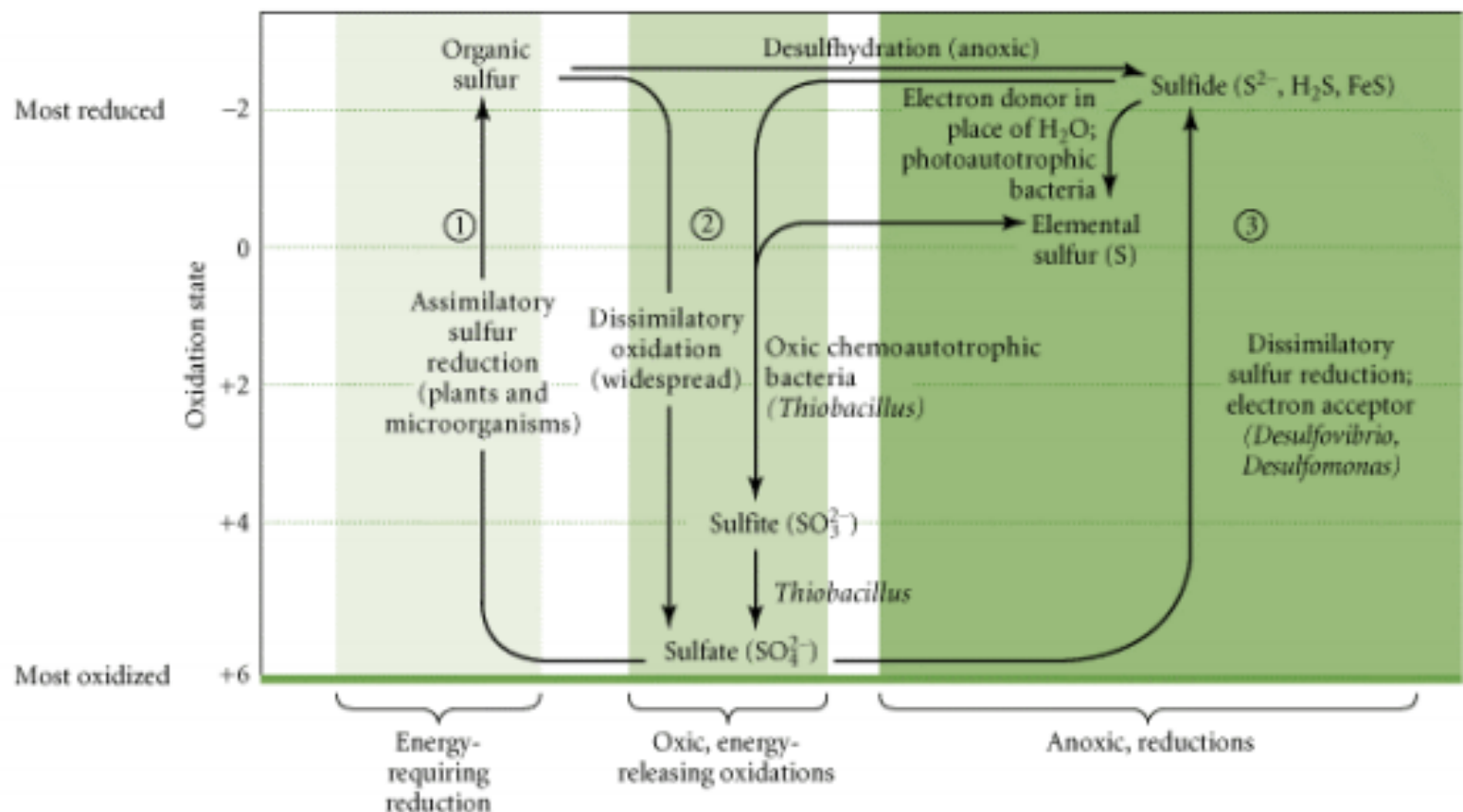
Sulfidi

Oksido-redukcijske transformacije sumpora

OKSIDACIJA SUMPORA

SH^- (sulfid) – S^0 – $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (tiosulfat) – $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (tetracionat) – SO_4^{2-} (sulfat)

REDUKCIJA SUMPORA



- Razmisli na što može ukazivati pojava pirita u npr. deltnim sedimentima?

- Razmisli na što može ukazivati pojava pirita u npr. deltnim sedimentima?

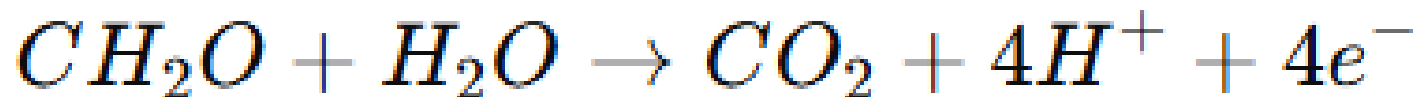
Transformacija sulfata (SO_4^{2-}) u sulfid (S^{2-}) događa se putem redukcijskih procesa, gdje se sumpor iz visokog oksidacijskog stanja (+6 u sulfatu) smanjuje na nisko oksidacijsko stanje (-2 u sulfidu).

Ovaj proces najčešće se odvija u prirodnim uvjetima pod anaerobnim uvjetima, uz pomoć mikroorganizama ili kemijskih reduktora.

Uloga organske tvari u redoks reakcijama

- Organska tvar (poput ugljikohidrata, lipida, proteina) je bogata reduciranim spojevima (npr. ugljik i vodik), što je čini izvrsnim izvorom elektrona. Tijekom oksidacije, organska tvar gubi elektrone, koji se zatim prenose na akceptore elektrona.

- Glukoza (CH_2O ili $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) se oksidira, oslobađajući elektrone koji se koriste za redukciju akceptora poput kisika (O_2), nitrata (NO_3^-), sulfata (SO_4^{2-}) ili CO_2 .



Odredi oksidacijska stanja za C

- U specifičnim uvjetima, organska tvar može prihvatiti elektrone, iako rjeđe nego što ih donira. Ovo se događa u procesima poput fermentacije, gdje reducirani organi spojevi nastaju iz drugih organskih spojeva.

Organska tvar pokreće redoks procese u ciklusima ključnih elemenata:

Ugljikov ciklus: Oksidacijom organske tvari oslobađa se CO_2 , dok se redukcijom CO_2 (fotosinteza ili kemolitotrofija) stvara nova organska tvar.

Ciklus sumpora: Organska tvar osigurava elektrone za redukciju sulfata ($\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-}$) i oksidaciju sulfida ($\text{S}^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$).

Dušikov ciklus: Organska tvar osigurava elektrone za denitrifikaciju ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$) i amonifikaciju ($\text{R-NH}_2 \rightarrow \text{NH}_4^+$)

Metanogeneza:

Organska tvar otpušta elektrone koji reduciraju CO_2 u metan (CH_4).

Termodinamička pogodnost:

Oksidacija organske tvari oslobađa energiju jer elektroni prelaze na akceptore s višim oksidacijskim potencijalom (npr. kisik, nitrati, sulfati).

To čini ovaj proces termodinamički povoljnim.

GEOKEMIJSKA KLASIFIKACIJA OKOLIŠA (S OBZIROM NA REDOK)

- Bernerova klasifikacija iz 1981. godine pruža jasan okvir za opisivanje okoliša na temelju redoks uvjeta i dominantnih kemijskih procesa. Njegov rad značajno je pridonio razumijevanju biogeokemijskih ciklusa i geokemijskih procesa u okolišu i sedimentnim sustavima.

Environment	Characteristic phases
A. Oxic	Hematite (Fe_2O_3); goethite (FeOOH); MnO_2 -type minerals; no organic matter.
B. Anoxic	
a. Sulphidic	Pyrite, Marcasite (Fe_2S_3); rhodochrosite (MnCO_3); Alanbandite (MnS); organic matter
b. Non-sulphidic	
1. Post-oxic	Glauconite and other Fe^{3+} - Fe^{2+} -silicates (also siderite, vivianite, rhodochrosite); no sulphide minerals; minor organic matter.
2. Methanic	Siderite (FeCO_3); vivianite; rhodochrosite; earlier formed sulphide minerals; organic matter.

Oksidirajući okoliš (Oxic Environment)

Karakteristike:

Kisik (O_2) je prisutan i dominantan oksidacijski agens.

Visok Eh (pozitivne vrijednosti).

Organska tvar se brzo oksidira, a reduksijski procesi su zanemarivi.

Oksidacija organske tvari **dominantna reakcija**



Oksidacija metala (npr. $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$)

Primjeri okoliša: Atmosfera, površinske vode, gornji slojevi tla

- **Srednje reducirajući okoliš (Suboxic Environment):**
- Karakteristike:
 - Kisik je potrošen, ali još nije postignuta potpuna anoksija.
 - Nitrati (NO_3^-) i manganovi oksidi (MnO_2) postaju dominantni akceptori elektrona.
 - Srednje Eh vrijednosti.
- **Dominantne reakcije:**
 - Redukcija nitrata:

$$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$
 - Redukcija manganovih oksida:

$$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$$
- **Primjeri okoliša:** Sedimenti s ograničenom cirkulacijom kisika, duboki slojevi tla.

- **Reducirajući okoliš (Anoxic Environment):**
- **Karakteristike:**
 - Potpuna odsutnost kisika.
 - Sulfati (SO_4^{2-}) i ugljikov dioksid (CO_2) postaju glavni akceptori elektrona.
 - Niski Eh (negativne vrijednosti).
- **Dominantne reakcije:**
 - Redukcija sulfata:
$$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^- \rightarrow H_2S + 4H_2O$$
 - Metanogeneza:
$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$
- **Primjeri okoliša:**
 - Duboki slojevi sedimenta, močvare, anaerobni mikrobiološki sustavi.

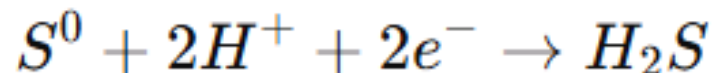
- **Jako reducirajući okoliš (Strongly Reducing Environment)**

- **Karakteristike:**

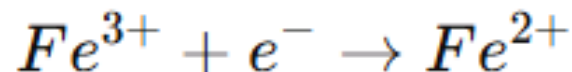
- Ekstremno niske Eh vrijednosti.
- Elementarni sumpor (S^0) i metali poput željeza (Fe^{3+}) postaju reducirani.

- **Dominantne reakcije:**

- Redukcija elementarnog sumpora:



- Redukcija željeznih spojeva:

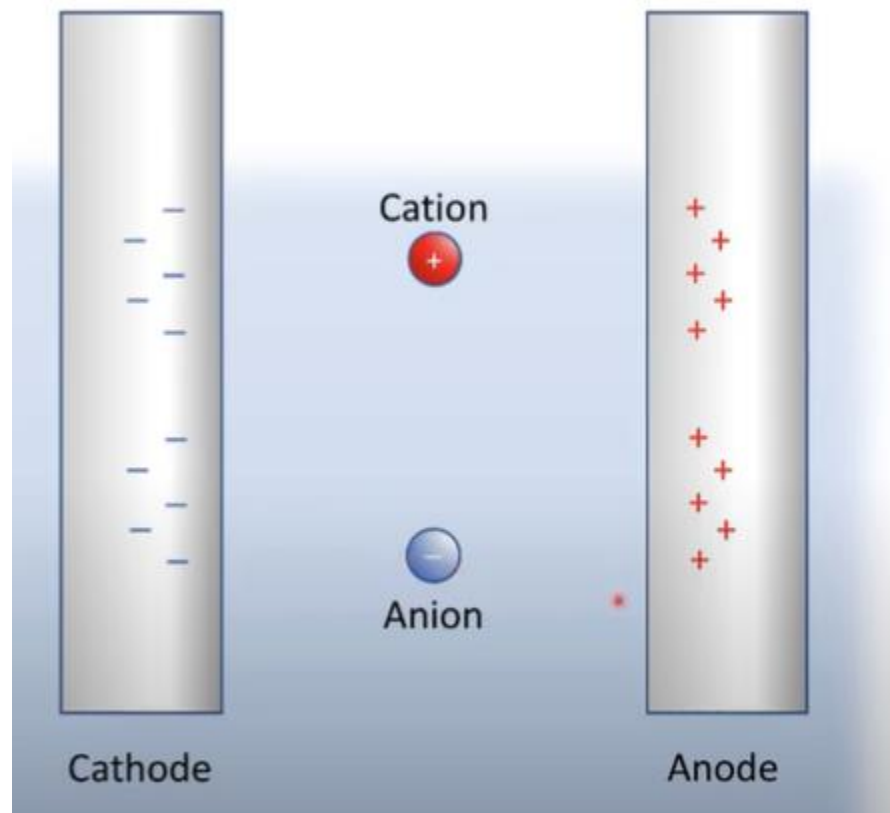


- **Primjeri okoliša:**

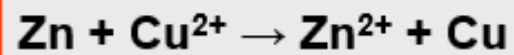
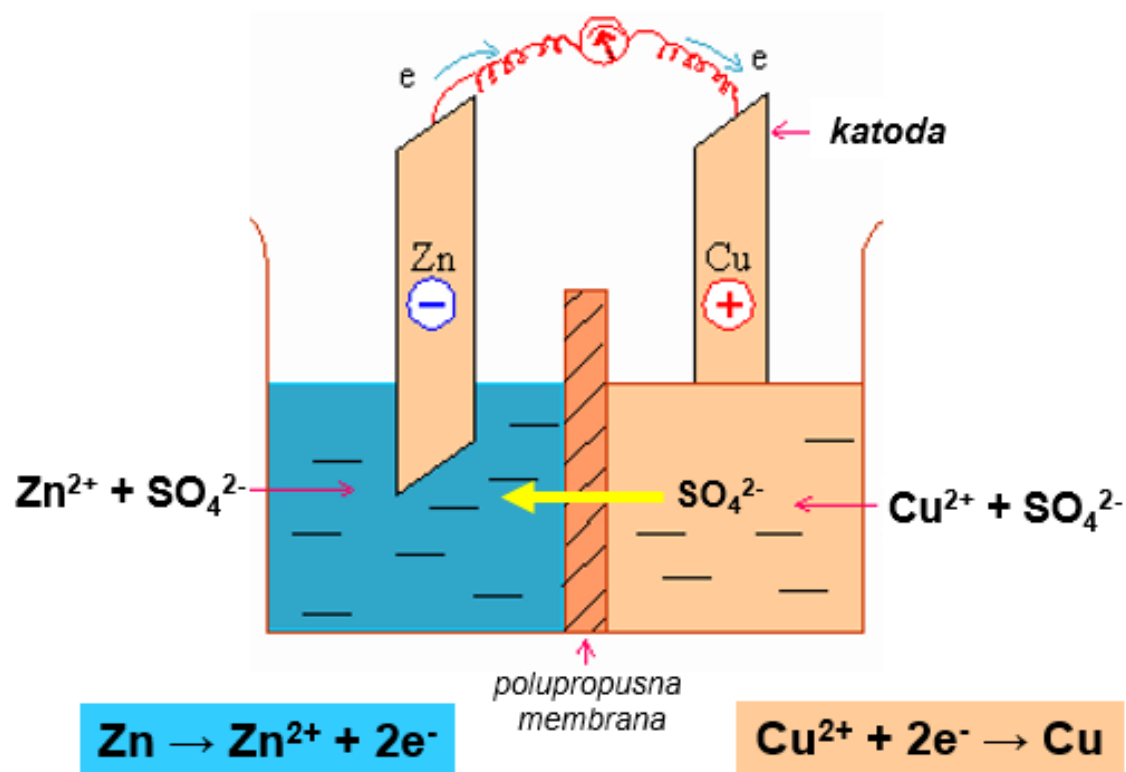
- Duboki geotermalni sustavi, sedimentni bazeni s vrlo visokim udjelom organske tvari.

ELEKTROMOTORNA SILA (EMS, emf, E), [V]

- Naziv kojim se prvotno označivao proizvedeni električni napon u unutrašnjosti izvora električne energije.
- <https://enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=17640>
- Ioni Na^+ i F^- imaju istu elektronsku konfiguraciju, istu kao Ne → Na je to postigao otpuštanjem jednog elektrona a F primanjem
- Termodinamika omogućava da elemente poredamo prema jačini koju imaju kao oksidansi ili reducensi → dogovorno se svi elementi promatraju kao **reducensi** (oni koji se oksidiraju)



Elektrokemijska ćelija



$$\Delta_r G^0 = -50,8 \text{ kcal/mol}$$

$$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 10^{37,24}$$

Elektromotorna sila (E) - razlika potencijala između dviju različitih elektroda koje su uronjene u isti elektrolit ili između dva polučlanka spojenih elektrolitnim mostom.

-veza između $\Delta_r G^0$ i elektromotorne sile (E) REDOX reakcije glasi:

$$\Delta_r G^0 = nFE$$

$\Delta_r G^0$ - promjena Gibb. energ. reakcije

n - broj elektrona izmijenjen u reakciji

F - Faradayeva konst. (96,489 C/mol; 23,06 kcal/(V×g))

E - elektromotorna sila

Standardni uvjeti → **Standardna elektromotorna sila**

$$E^0 = \frac{\Delta_r G^0}{nF}$$

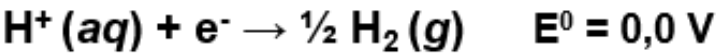
- ako se vratimo na reakciju: **$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$** $\Rightarrow$ $\Delta_r G^0 = -50,8 \text{ kcal/mol}$

$$E^0 = \frac{-50,8}{2 \times 23,06} = -1,10V$$

Elektrokemijski niz – kemijski elementi složeni po svom standardnom elektrodnom potencijalu

Electrode		Electrode reaction	E^0/V
Au	Gold	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+1.43
Ag	Silver	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0.80
Cu	Copper	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.34
H	Hydrogen	$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}$	0
Pb	Lead	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.13
Sn	Tin	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.14
Ni	Nickel	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.25
Cd	Cadmium	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.40
Fe	Iron	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.44
Zn	Zinc	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.76
Ti	Titanium	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1.63
Al	Aluminium	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.66
Mg	Magnesium	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.37
Na	Sodium	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.71
K	Potassium	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2.93
Li	Lithium	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.05

Dogovorno je uzeto da je potencijal **standardne vodikove elektrode** jednak nuli:



$$G_f^0(\text{H}^+) = G_f^0(\text{e}^-) = 0,00$$

Elementi s negativnijim elektrodnim potencijalom će se oksidirati, i pri tom će reducirati elemente iznad sebe u elektrokemijskom nizu

Težnja metala da se oksidira mjera je za **elektrodni potencijal**.

Različiti metali imaju različitu težnju za oksidacijom.

Elektromotorna sila elektrokemijske ćelije

$$\Delta_r G - \Delta_r G^0 = RT \ln K \longrightarrow$$

$$\begin{aligned} R &= 1,987 \times 10^{-3} \text{ kcal/K} \cdot \text{mol} \\ T &= 298,15 \text{ K} \\ F &= 23,06 \text{ kcal/V} \end{aligned}$$

$$\Delta_r G^0 = nFE$$

$$E = E^0 + \frac{2,303RT}{nF} \log K$$

$$E = E^0 + \frac{2,303 \times 1,987 \times 10^{-3} \times 298,15}{n \times 23,06} \log K$$

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

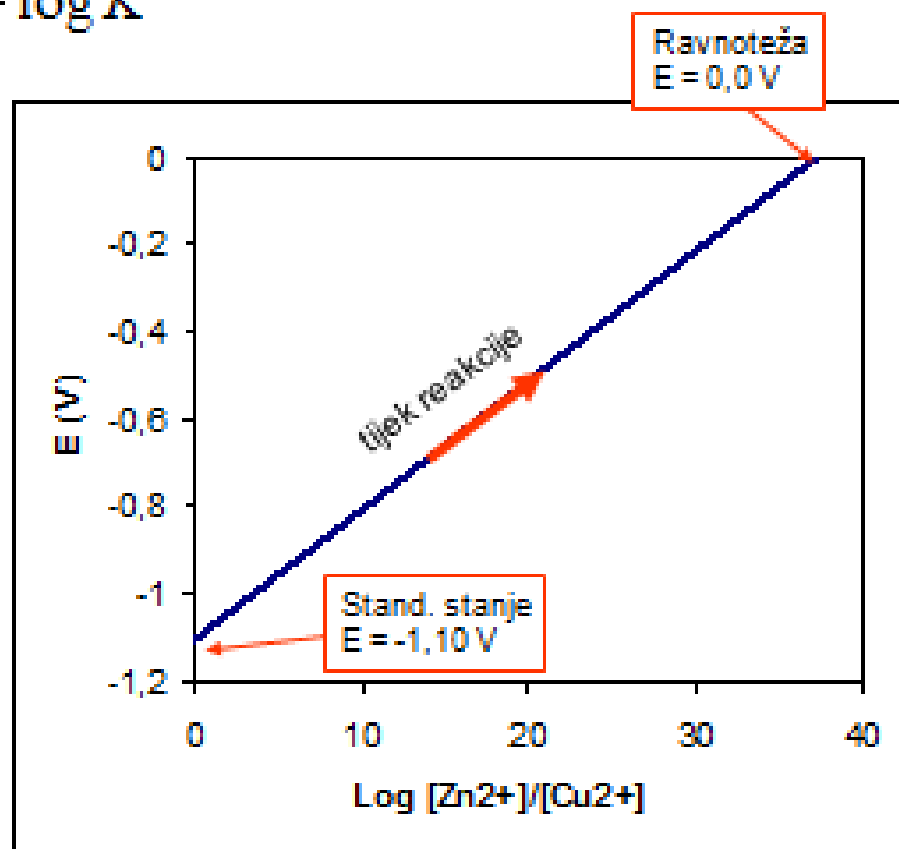
*Nernstova
jednadžba*

Reakcija:



$$E^0 = -1,10 \text{ V}$$

$$E = -1,10 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$



Eh - elektromotorna sila razvijena između neke elektrode (bez obzira na stanje) i H-elektrode u standardnom stanju

Npr. oksidacija Fe^{2+} u Fe^{3+}



$$\left. \begin{array}{l} \Delta_r G^0 = [G_f^0(\text{Fe}^{3+}) + \frac{1}{2} G_f^0(\text{H}_2)] - [G_f^0(\text{H}^{+}) + G_f^0(\text{Fe}^{2+})] \\ G_f^0(\text{H}_2) = 0 \\ G_f^0(\text{H}^{+}) = 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} Eh = 0,769 + \frac{0,059}{1} \log \left[\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right] \end{array}$$

Eh - karakteristika sredine, vrijednost Eh neke sredine ukazuje na njenu sposobnost da bude elektron donor ili elektron akceptor s obzirom
- omjer $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ ovisi samo o Eh sredine

Table 3.3. E_H° AND pE° FOR SOME HALF-CELL REACTIONS

Half Cell Reaction	E_H° (V)	pE°
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3.05	-51.58
$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	-2.93	-49.55
$Th^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Th$	-1.83	-30.95
$U^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons U$	-1.38	-23.34
$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$	-1.18	-19.95
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0.76	-12.85
$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	-0.74	-12.51
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0.44	-7.44
$Eu^{3+} + e^- \rightleftharpoons Eu^{2+}$	-0.36	-6.08
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0.13	-2.2
$CO_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons CH_2O^* + 2H_2O$	-0.71	-1.2
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$	0	0
$N_{2(g)} + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2NH_3$	0.093	1.58
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	0.34	5.75
$UO_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons UO_2$	0.41	6.85
$S + 2e^- \rightleftharpoons S^{2-}$	0.44	7.44
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$	0.52	8.79
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0.77	13.02
$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons NO_2 + H_2O$	0.80	13.53
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	0.80	13.53
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	0.85	14.37
$MnO_{2(s)} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23	20.8
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1.23	20.8
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51	25.53
$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au$	1.69	28.58
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1.72	29.05
$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt$	2.64	44.64

*CH₂O refers to carbohydrate, the basic product of photosynthesis.

Standardni elektrodni potencijal nekih vodenih otopina

Redoks sustav	E^0 / V	Redoks sustav	E^0 / V
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,41	$\text{Br}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1,09
$\text{V}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$	-0,26	$\text{Cl}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1,35
$2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,36
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0,15	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,44
$\text{I}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0,62	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,52
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,77	$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	1,84
$2\text{Hg}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	0,91	$\text{F}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2,87

Koncentracija H iona u otopini se može izraziti pomoću pH ali i koncentracije ostalih elemenata se mogu prikazati pomoću p-funkcije (p-skala).

ZAPAMTI – što je vrijednost pX veća to je koncentracija elementa X manja.

$$pX = -\log_{10}[X]$$

Oksidacija i redukcija tj. redoks reakcije ovise o koncentraciji prisutnih elektrona što se može prikazati pomoću izraza

$$pE = -\log_{10}[e^-]$$

Visoke vrijednosti pE impliciraju da je niska „koncentracija” elektrona te je i veća tendencija prema oksidaciji.

Niske pE vrijednosti – visoka koncentracija elektrona- redukcija

- **Nernstova jednađba za elektrodni potencijal**

 ovisnost elektrodnog potencijala redoks sustava ovisi o aktivitetu oksidiranog i reduciranog oblika u otopini

E – elektrodni potencijal redoks sustava

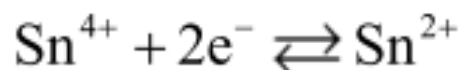
Elektrodni potencijal je potencijal elektrokemijske ćelije u kojoj je ispitivana elektroda spojena kao katoda a standardna vodikova elektroda ($E = 0.000$ V) kao anoda. Na katodi se uvijek događa redukcija a na anodi oksidacija.

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{n} \log \frac{(Oks)}{(Red)}$$

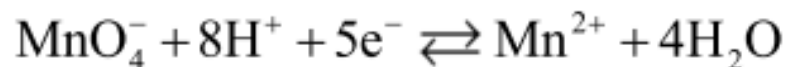
$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{(Red)}{(Oks)}$$

- **Nernstova jednađba za elektrodni potencijal**

➡ ovisnost elektrodnog potencijala redoks sustava o aktivitetu oksidiranog i reduciranog oblika u otopini



$$E = E^0 + \frac{0,059\text{V}}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]^1}{[\text{Sn}^{2+}]^1}$$



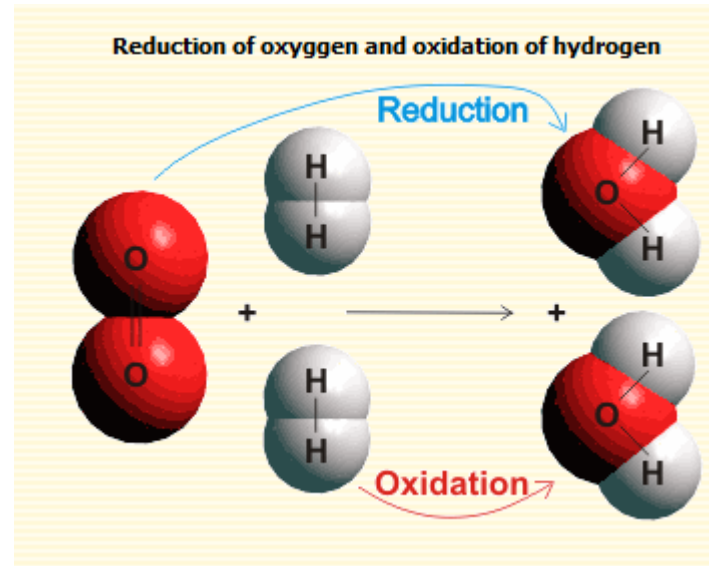
$$E = E^0 + \frac{0,059\text{V}}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^{-}] \cdot [\text{H}^{+}]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

- Pozitivni redoks potencijal (+) ukazuje na sposobnost da se primi elektron (oksidans)
- negativni redoks potencijal (-) ukazuje na sposobnost da se preda elektron (reducens)
- Metal negativnijega stanja može dati elektron metalu pozitivnijeg potencijala

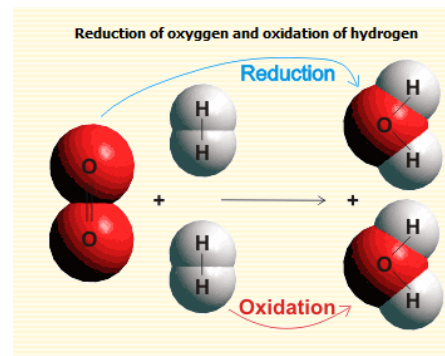
Promjene mnogih sustava koje promatra geolog ovise o oksidacijskog snazi (eng. oxidizing power) i kiselosti (eng. acidity).

- „Koncentracija” elektrona u otopini se mjeri elektrodnim potencijalom, pomoću elektrokemijske ćelije – najčešće se koristi elektrodni potencijal (redoks potencijal) E_H gdje se koristi standardna vodikova elektroda ($E = 0.000 \text{ V}$).
- Mjeri se **pe** ili E_H
- $E_H = 0,059 \text{ pe}$ pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$
- Mjerna jedinica je volt / V

Da li je kod vode prisutna oksidacija ili redukcija?



Da li je kod vode prisutna oksidacija ili redukcija?



Voda sudjeluje u redoks reakcijama



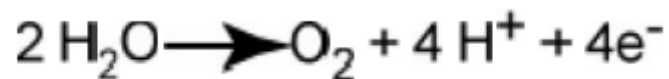
O^{2-} iz vode se oksidira



H^+ iz vode se reducira

- Za crtanje Eh-pH dijagrama potrebno je utvrditi oksidacijski i redukcijski limit vode
- Linija u dijagramu predstavlja granicu između različitih okolišnih uvjeta. Iznad nje će se odvijati oksidacija a ispod redukcija
- Oksidacija vode do kisika, i redukcija vode do vodika

Stabilnost vode u E_H - pH dijagramu



Oksidacija kisika

Gornja linija područja stabilnosti vode



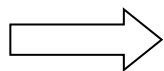
$$Eh = E^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} a_{\text{H}^+}^2 \right)$$

$$Eh = 1,23 + \frac{0,059}{2} \log \left(p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} a_{\text{H}^+}^2 \right)$$

$$Eh = 1,23 + \frac{0,059}{2} \frac{1}{2} \log \left(p_{\text{O}_2} \right) + \frac{0,059}{2} 2 \log \left(a_{\text{H}^+} \right)$$

$$Eh = 1,23 + 0,0148 \log \left(p_{\text{O}_2} \right) - 0,059 \text{pH}$$

za $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$



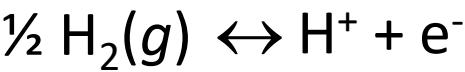
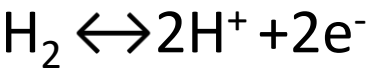
$$Eh = 1,23 - 0,059 \text{pH}$$

Table 3.3. E_H° AND pE° FOR SOME HALF-CELL REACTIONS

Half Cell Reaction	E_H° (V)	pE°
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3.05	-51.58
$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	-2.93	-49.55
$Th^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Th$	-1.83	-30.95
$U^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons U$	-1.38	-23.34
$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$	-1.18	-19.95
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0.76	-12.85
$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	-0.74	-12.51
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0.44	-7.44
$Eu^{3+} + e^- \rightleftharpoons Eu^{2+}$	-0.36	-6.08
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0.13	-2.2
$CO_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons CH_3O^* + 2H_2O$	-0.71	-1.2
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$	0	0
$N_{2(g)} + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2NH_3$	0.093	1.58
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	0.34	5.75
$UO_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons UO_2$	0.41	6.85
$S + 2e^- \rightleftharpoons S^{2-}$	0.44	7.44
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$	0.52	8.79
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0.77	13.02
$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons NO_2 + H_2O$	0.80	13.53
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	0.80	13.53
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	0.85	14.37
$MnO_{2(s)} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23	20.8
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1.23	20.8
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51	25.53
$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au$	1.69	28.58
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1.72	29.05
$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt$	2.64	44.64

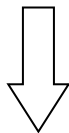
*CH₂O refers to carbohydrate, the basic product of photosynthesis.

Redukcija vodika - Redukcijski limit vode



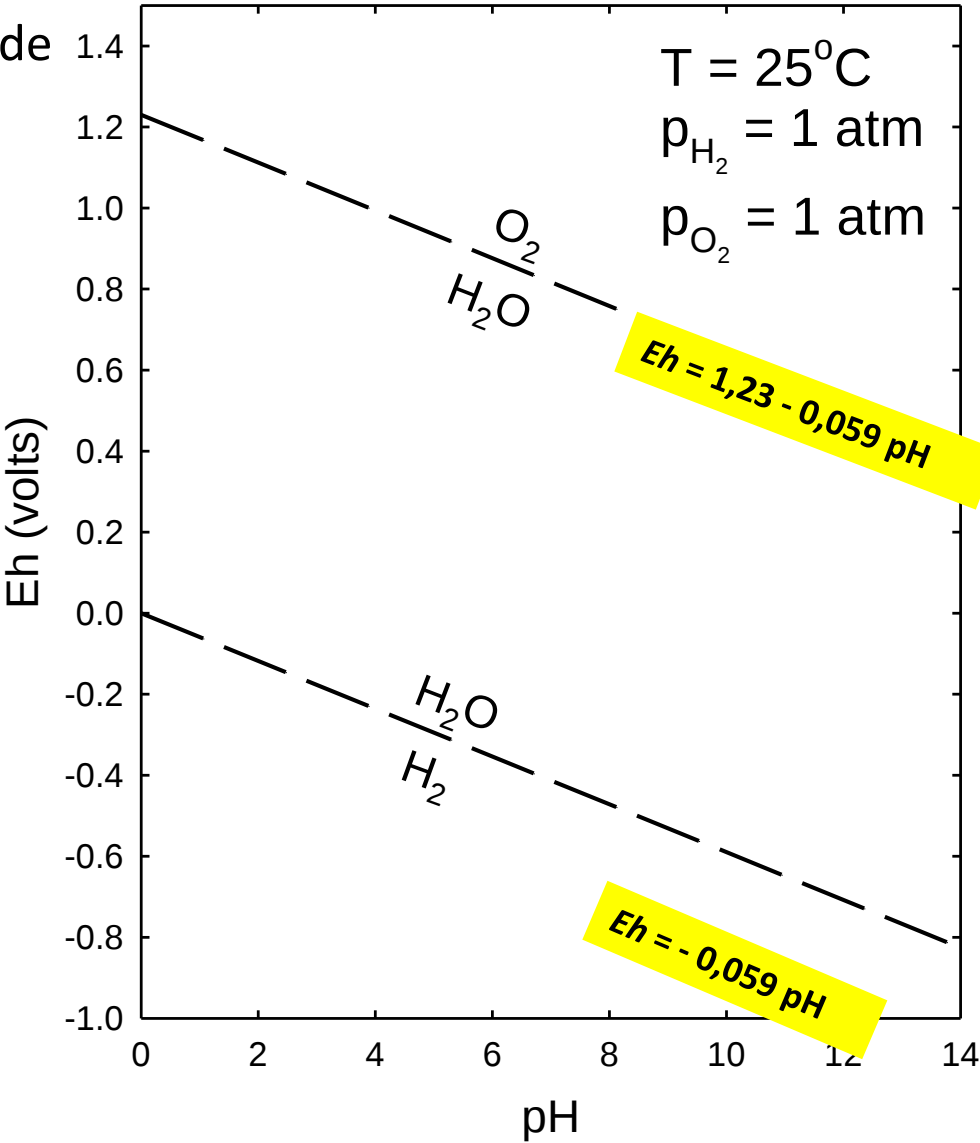
za $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$

$$Eh = E^0 + \frac{0.0592}{1} \log \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

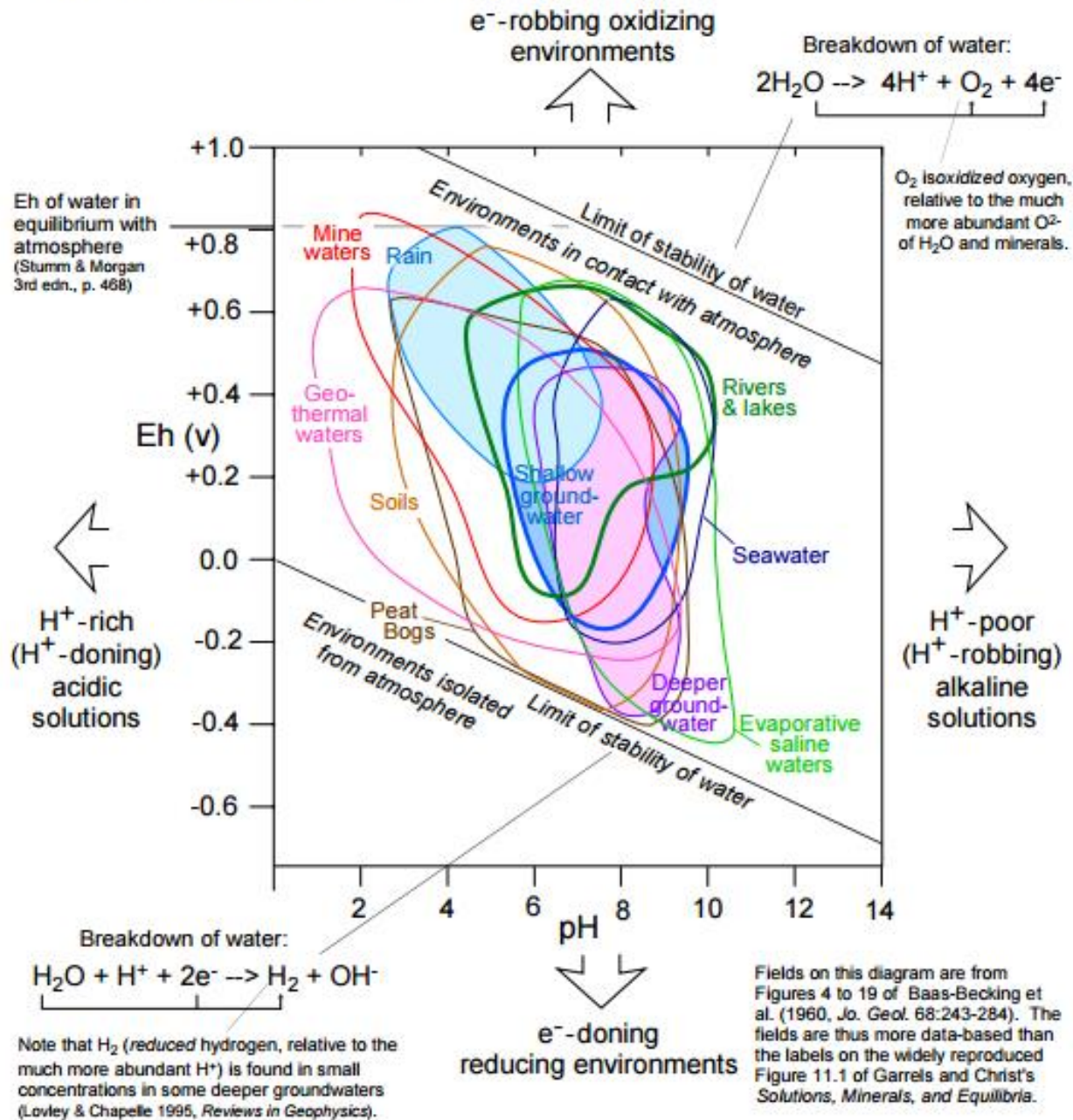


$Eh = - 0,059 \text{ pH}$

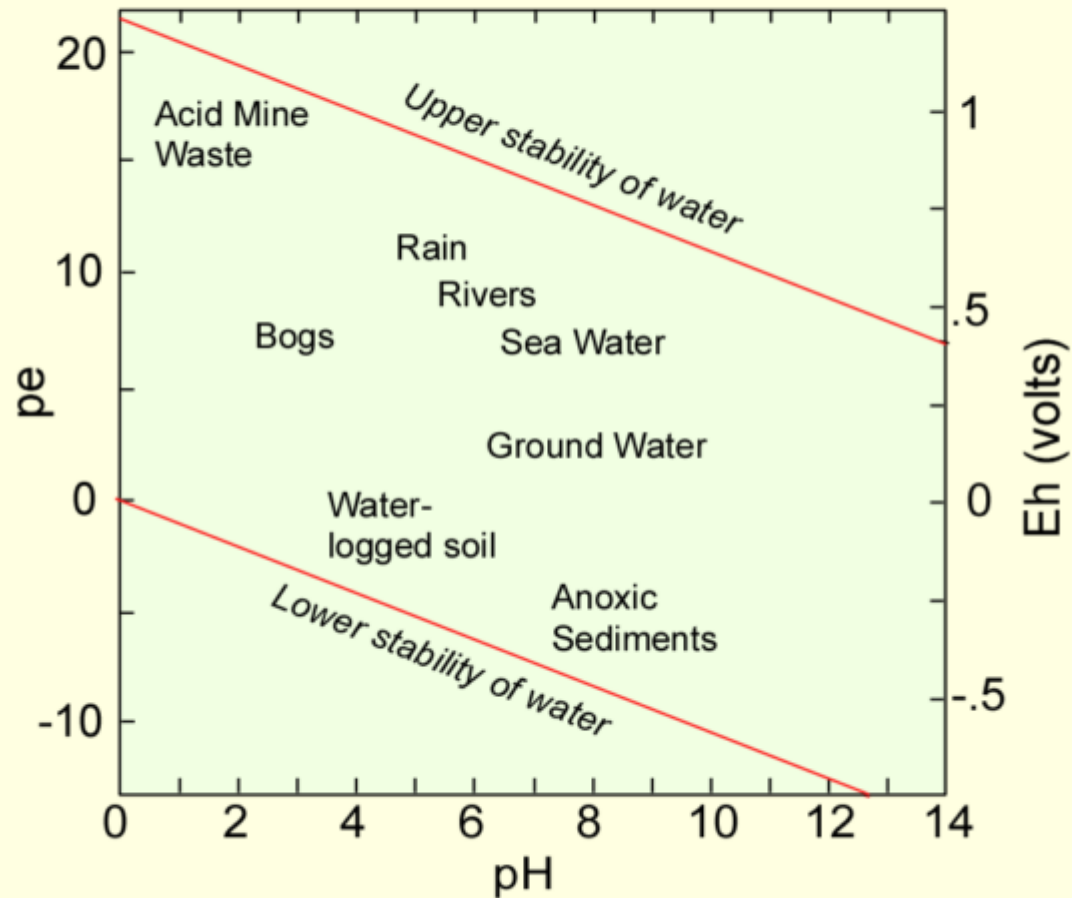
$\log(a \cdot b) = \log a + \log b$	(2)
$\log \frac{a}{b} = \log a - \log b$	(3)

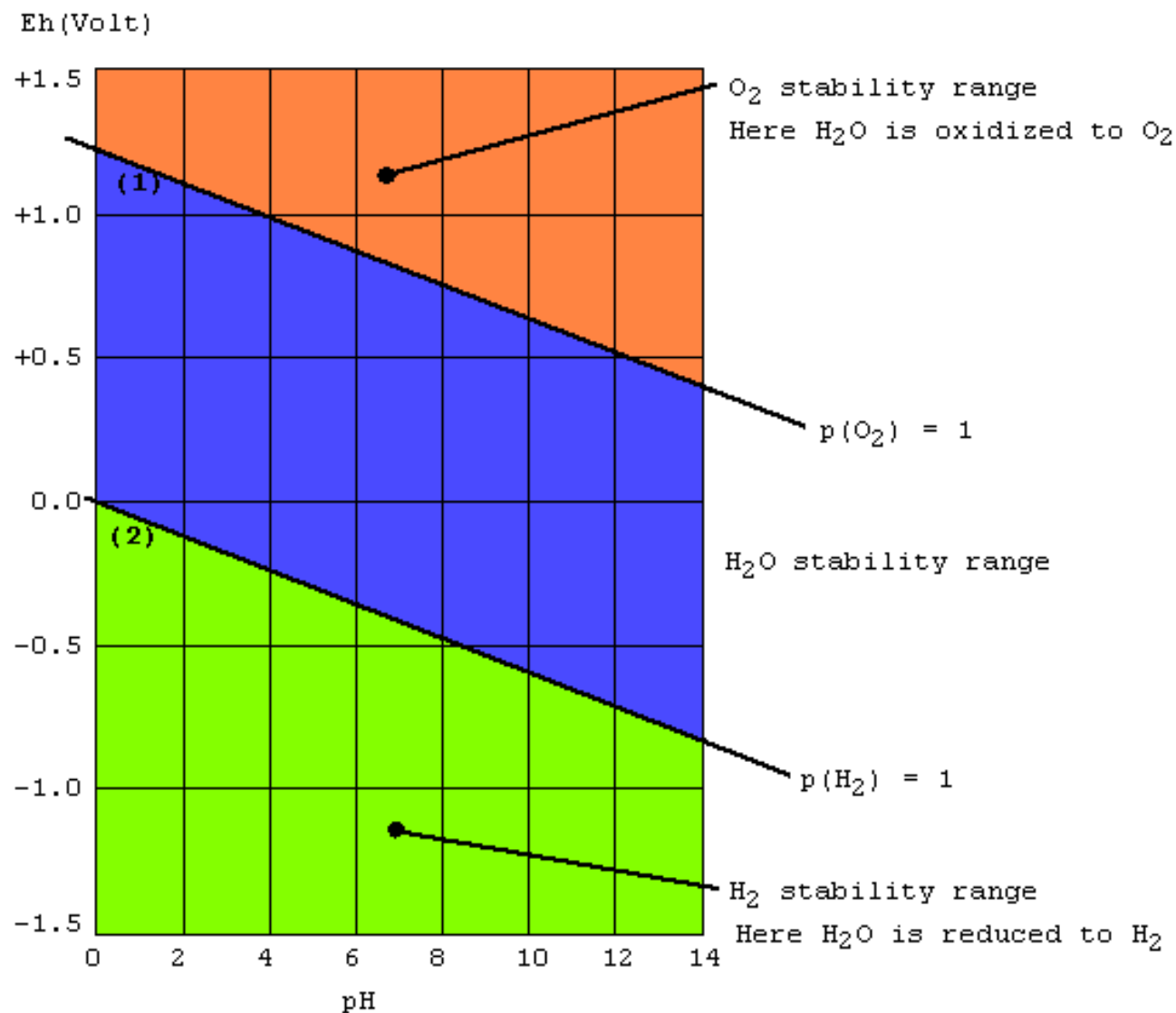


Characterization of solutions by pH and Eh



pe-pH Environments





- Svaka točka na dijagramu odgovara termodinamički najstabilnijoj i najprisutnijoj formi elementa pri odabranom potencijalu i pH vrijednosti.
- Jaka oksidacijska sredstva nalaze se na vrhu Pourbaixova dijagrama.
- Reducirajuća sredstva nalaze se na dnu dijagrama.

- Granice u dijagramima mogu biti horizontalne, vertikalne i “kose” – o čemu to ovisi?
- Vertikalne granice u dijagramima predstavljaju reakcije disolucije koje nisu ovisne o Eh
- Prelazak Fe^{3+} u Fe^{2+} je u potpunosti redoks reakcija koja ne ovisi o pH

Stabilnost Fe-vrsta u Eh-pH dijagramu

Fe-O₂-H₂O sustav

Species	Species
Fe ²⁺	Fe(OH) ₂ (s)
Fe ³⁺	Fe(OH) ₃ (s)
H ₂ O	

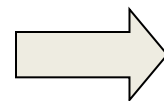
Prvo se odredi granica između Fe²⁺/Fe³⁺



$$Eh = 0,77 + \frac{0.0592}{1} \log \left[\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right]$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$$

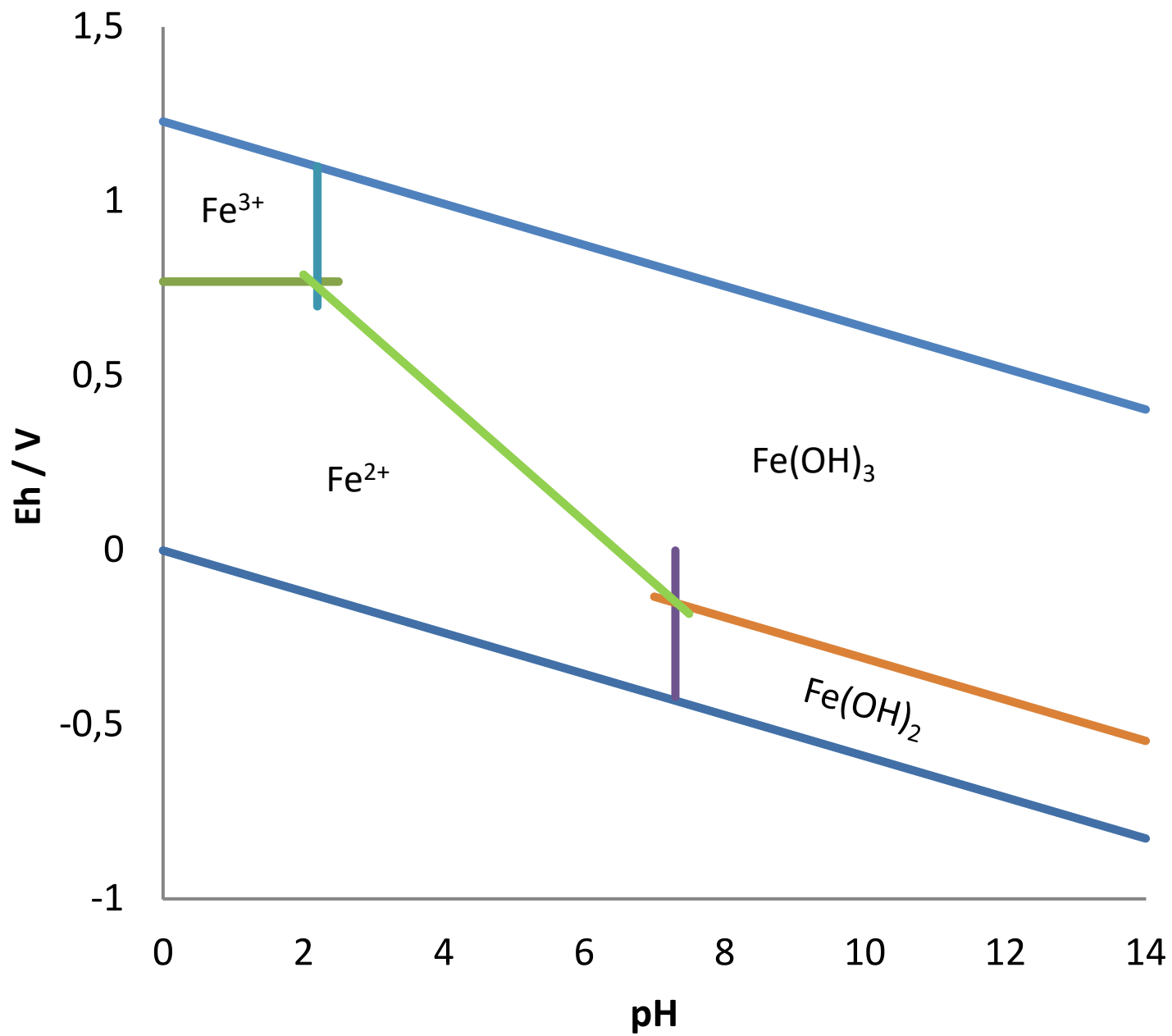
Na granici dijagrama
je ista koncentracija
ova dva iona (nije
ovisno o pH)



Kemijske reakcije na granicama

1. $\text{Fe}^{3+} + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$ $pE^0 = + 13.2$ volts
2. $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$ $K = 8 \times 10^{12}$
3. $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$ $K = 9.1 \times 10^3$
4. $\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^- + 3 \text{H}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$
5. $\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$

- Kod reakcije 2 i 3 se ne događa niti redukcija niti oksidacija nego samo **hidroliza**.
- postavlja se pitanje koliki mora biti **pH** da dođe do formiranja (precipitacije) hidroksida?
- maksimalna koncentracija Fe iona **10^{-5}**



$$pe = 16.9 Eh$$

$$Eh = 0.059 pe$$

- Svaka točka na dijagramu odgovara termodinamički najstabilnijoj i najprisutnijoj formi elementa pri odabranom potencijalu i pH vrijednosti
- Jaka oksidacijska sredstva nalaze se samo na vrhu Pourbaixova dijagrama, a reducirajuća sredstva na dnu

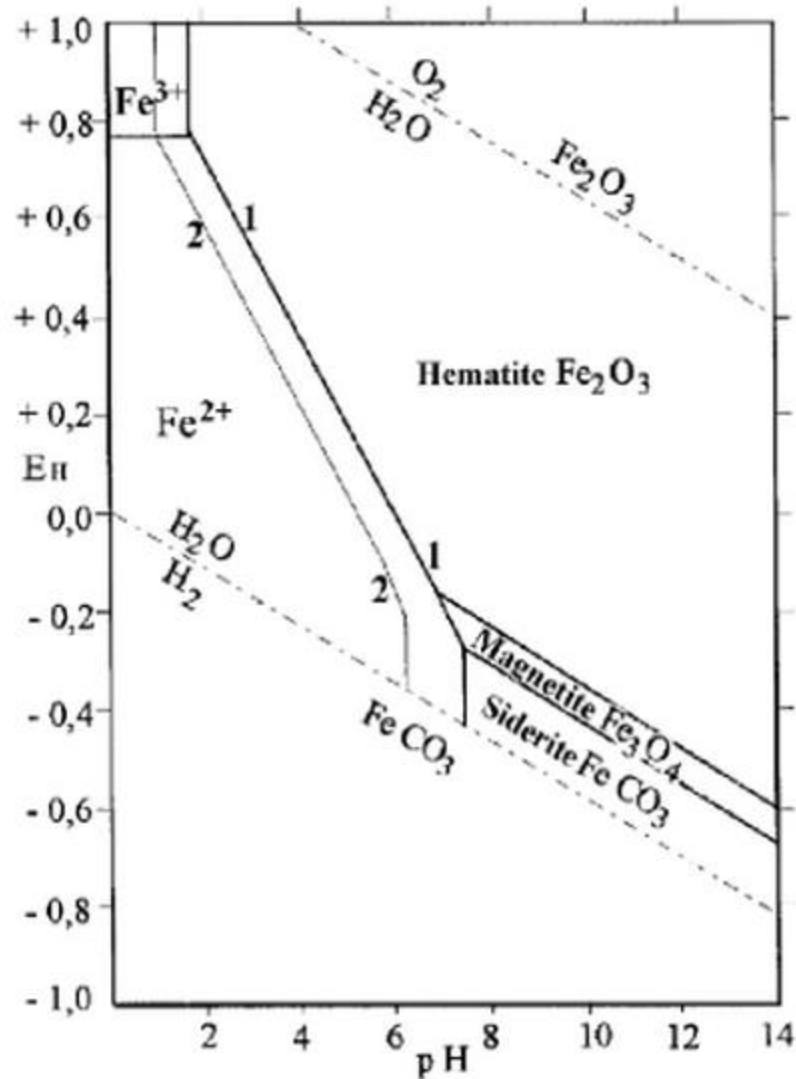
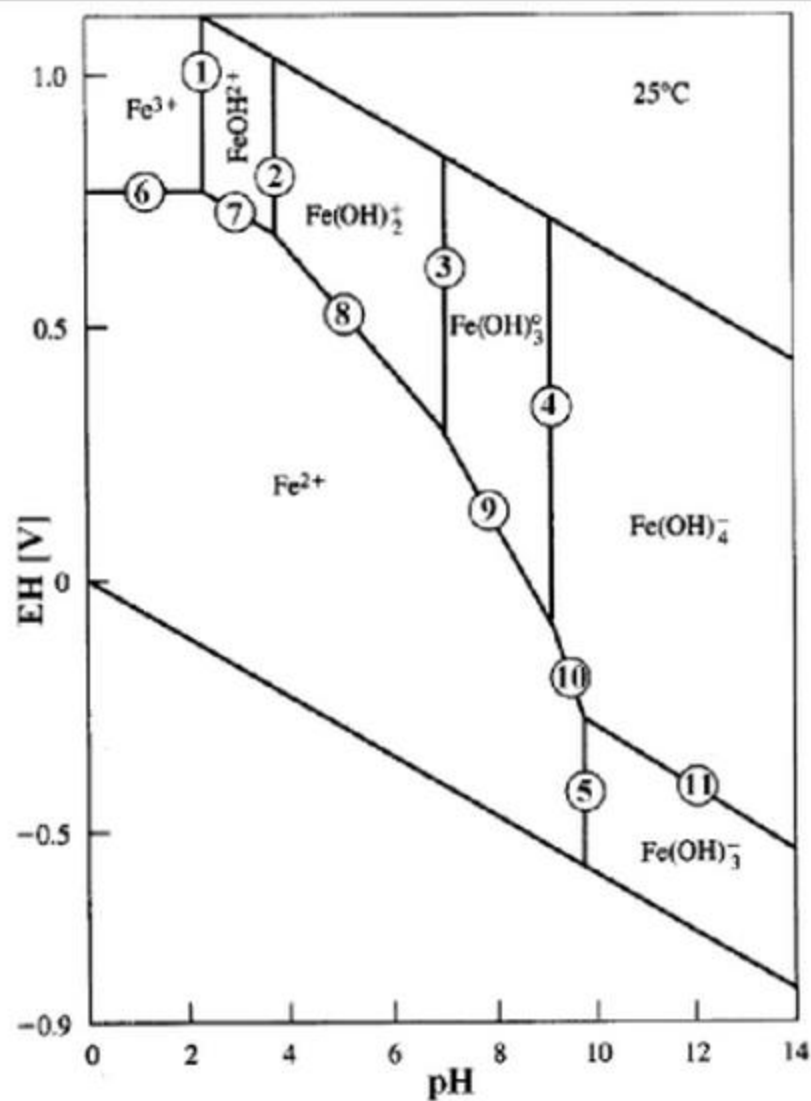


Fig. 16 Left: E_H -pH diagram for the system $\text{Fe-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ (at 25°C , the numbers 1-11 correspond to the reaction equations described in the text for the calculation of the stability fields, modified after Langmuir 1997) Right: E_H -pH diagram for the system

