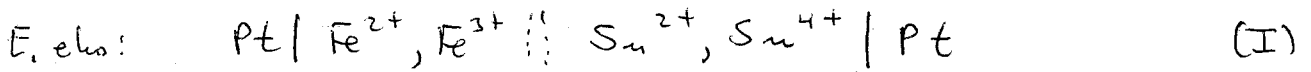
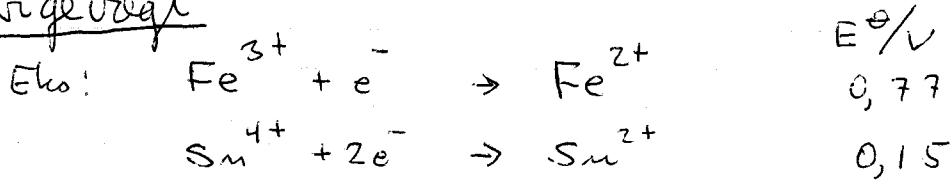


# Ligevægt



$$E = E_p - E_v = (0,15 - \frac{N}{2} \log \frac{a(\text{Sn}^{2+})}{a(\text{Sn}^{4+})}) - (0,77 - \frac{N}{1} \log \frac{a(\text{Fe}^{2+})}{a(\text{Fe}^{3+})})$$

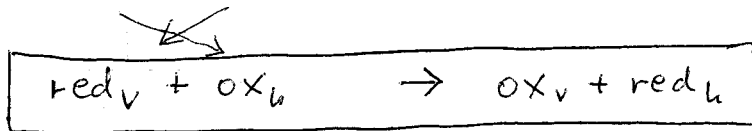
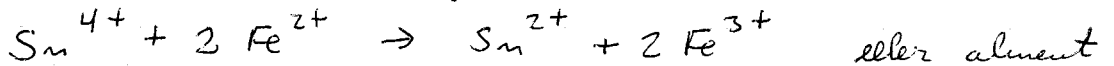
Nu er  $\log x = \frac{1}{2} \log x^2$  så vi kan skaffe fælles elektroner ( $z=2$ ) i begge udtryk og få

$$E = (0,15 - 0,77) - \frac{N}{2} \log \left( \frac{a(\text{Sn}^{2+})}{a(\text{Sn}^{4+})} \frac{a(\text{Fe}^{3+})^2}{a(\text{Fe}^{2+})^2} \right)$$

der er af den generelle form

$$E = E^\ominus - \frac{N}{z} \log Q$$

hvor  $Q$  er massevirkningsbrøken for reaktionen



der kaldes den definitionsmæssige celleproces hørende til det valgte elementkema (I).

Ved ligevægt haves  $E = 0$  og dermed

$$0 = (E_p^\ominus - E_v^\ominus) - \frac{N}{z} \log K$$

der  $\log K = \frac{z(E_p^\ominus - E_v^\ominus)}{N} = \frac{2 \cdot (0,15 - 0,77)}{0,05915} = -20,96$

og dermed  $K = 1,1 \times 10^{-21}$

Celleprocessen her er altså meget lidt forskudt mod højre, den naturlige proces (kortslutning af elektroderne) betyder her, at den valgte proces foreløber mod venstre.

## Udledning af Nernst-ligningen

Det maksimalt opnåelige nyttearbejde er ladning  $\times$  potentialforskkel,

$$(-W_a')_{\max} = z F E$$

men vi har også  $(-W_a')_{\max} = -\Delta G$  og dermed

$$\boxed{z F E = -\Delta G} \quad (\text{I})$$

Heraf får

$$E = \frac{-\Delta G}{z F} = \frac{-(\Delta G^\circ + RT \ln Q)}{z F}$$

$$= E^\circ - \frac{N}{z} \log Q \quad (\text{Nernst lign.})$$

hvor vi har brugt  $\ln x = \ln 10 \log x \sim 2,303 \log x$

$$\text{med resultatet } N = \frac{RT \ln 10}{F} = 0,05915 \text{ V (25}^\circ\text{C)}$$

Hvis  $\Delta G$  for celleprocessen er negativ, er processen naturlig. Af (I) følger da at  $E > 0$  er kriteriet for en naturlig proces. Beregner vi  $E < 0$ , er den naturlige proces den omvendte af den definitionsmæssige celleproces.

For  $E^\circ$  finder vi

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{z F} = -\frac{\mu^\circ(\text{Sn}^{2+}) + z\mu^\circ(\text{Fe}^{3+}) - \mu^\circ(\text{Sn}^{4+}) - z\mu^\circ(\text{Fe}^{2+})}{z F}$$

$$= \left( \frac{\mu^\circ(\text{Sn}^{2+}) - \mu^\circ(\text{Sn}^{4+})}{-z F} \right) - \frac{z(\mu^\circ(\text{Fe}^{2+}) - \mu^\circ(\text{Fe}^{3+}))}{-z F}$$

$$= E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}}^\circ - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^\circ$$

eller i almindelig form

$$E_i^\circ = \frac{\mu_{\text{red}}^\circ - \mu_{\text{ox}}^\circ}{-z_i F}$$

Bemærk, at  $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$  systemet blev multipliceret med  $z$  for at opnå fælles elektroner, men faktoren udgår igen i  $E^\circ$ .

## Temperaturafhængighed af $E$

Denne følger direkte af  $z F E = -\Delta G$ .

Vi har allerede formler til at beregne  $\Delta G(T)$  (ud fra  $\Delta H(T)$  og  $\Delta S(T)$  beregnet via  $\Delta C_p$ )

fra  $dG = -SdT + VdP$

her vi  $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S$

og dermed

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = + \frac{\Delta S}{zF}$$

Vi kan også finde

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -zFE + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$$

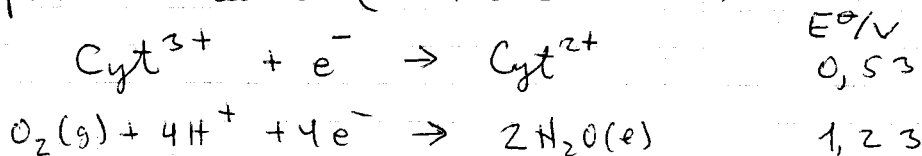
og endelig

$$\Delta C_p = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = -zF\frac{\partial E}{\partial T} + zF\frac{\partial E}{\partial T} + zFT\frac{\partial^2 E}{\partial T^2}$$

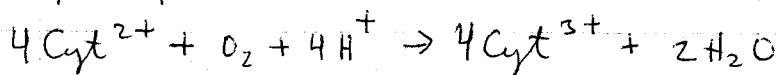
De tre formler for  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  og  $\Delta C_p$  ud fra  $E(T)$  viser, at man kan finde disse termodynamiske funktioner ud fra målinger af  $E$  som funktion af  $T$ .

Opgaveeksempel:

I respirationskæden (mitochondrier) har man systemerne

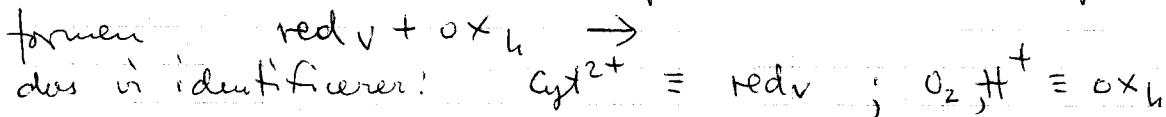


Vi betragter processen

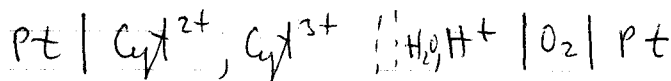


og ønsker  $\Delta G$  og  $K$ .

Først skal processen være den definitionsuæssige celleproces af



dvs vi ser på cellen



og dermed

$$\log K = \frac{4 \cdot (1,23 - 0,53)}{0,05915}$$

ved  $25^\circ C$ .

$$\Delta G = -zF \left\{ (1,23 - 0,53) - \frac{N}{4} \log \frac{b(\text{Cyt}^{3+})^4 \cdot 1^2}{b(\text{Cyt}^{2+})^4 \cdot P_{\text{O}_2} \cdot b(\text{H}^+)^4} \right\} \cdot b^{\circ 4 P^{\circ}}$$