



ELEKTROKEMIJA

dr. sc. TIN KLAČIĆ

Zavod za fizikalnu kemiju
Kemijski odsjek
Prirodoslovno-matematički fakultet
Sveučilište u Zagrebu
E-mail: tklacic@chem.pmf.hr
Telefon: +385 1 4606 148

2024./2025.

SADRŽAJ

§ 1. Uvod

§ 2. Ionika

- električna provodnost elektrolita
- mjerenje električne provodnosti elektrolita
- molarna provodnost elektrolita
- Kohlrauschov zakon
- Ostwaldov zakon razrjeđenja
- prijenosni broj
- modeli elektrolitne otopine (Debye-Hückelov model i Bjerrumov model)

§ 3. Elektrodiika

- elektrolizni članci
- galvanski članci
- Nernstova jednadžba
- utjecaj temperature na elektromotivnost članka
- vrste elektroda

UVOD

- elektrokemija je znanstvena disciplina koja se bavi proučavanjem ionskih i elektrodnih sustava te procesa koji se odvijaju u ovim sustavima

665. Finally, I require a term to express those bodies which can pass to the *electrodes*, or, as they are usually called, the poles. Substances are frequently spoken of as being *electro-negative*, or *electro-positive*, according as they go under the supposed influence of a direct attraction to the positive or negative pole. But these terms are much too significant for the use to which I should have to put them; for though the meanings are perhaps right, they are only hypothetical, and may be wrong; and then, through a very imperceptible, but still very dangerous, because continual, influence, they do great injury to science, by contracting and limiting the habitual views of those engaged in pursuing it. I propose to distinguish these bodies by calling those *anions** which go to the *anode* of the decomposing body; and those passing to the *cathode*, *cations* †; and when I have occasion to speak of these together, I shall call them *ions*. Thus, the chloride of lead is an *electrolyte*, and when *electrolyzed* evolves the two *ions*, chlorine and lead, the former being an *anion*, and the latter a *cation*.

Slika 1. Dio publikacije M. Faradaya u kojoj se po prvi puta spominju pojmovi kation, anion i ion.¹

¹ M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc.* **124** (1834) 77-122.

ELEKTRIČNA PROVODNOST ELEKTROLITA

– elektrolit je tvar prisutna u talini ili otopini koja je barem djelomično u obliku nabijenih čestica

– Ohmov zakon:

$$I = \frac{U}{R}$$

I – jakost struje [A]
 U – električni napon [V]
 R – otpor vodiča [Ω]

– otpor vodiča:

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

ρ – električna otpornost [$\Omega \text{ cm}$]
 l – duljina [cm]
 A – površina [cm^2]

$$G = \frac{1}{R}$$

$$\kappa = \frac{1}{\rho}$$

G – električna vodljivost [S]

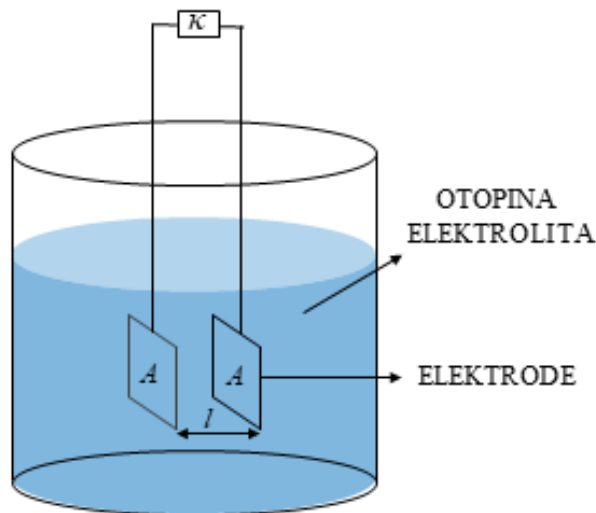
κ – električna provodnost [S cm^{-1}]

Tablica 1. Električna provodnost nekih tvari pri 18 °C.

Tvar	$\kappa / \text{S cm}^{-1}$
srebro	615000
živa	10460
NaCl(l) na 750 °C	3,4
H ₂ SO ₄ (aq) $c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$	0,74
KCl(aq, $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$)	0,011
etanol	$1,35 \times 10^{-9}$
sumpor	$2,0 \times 10^{-16}$

MJERENJE ELEKTRIČNE PROVODNOSTI ELEKTROLITA

– električna provodnost elektrolita određuje se konduktometrom



Slika 2. Shema konduktometrijske ćelije uronjene u otopinu elektrolita.

– otpor otopine elektrolita: $R = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{A}$

$$K_{\text{cell}} = \frac{l}{A}$$

K_{cell} – konstanta konduktometrijske ćelije [cm^{-1}]

A – površina elektroda [cm^2]

l – razmak između elektroda [cm]

$$R = \frac{K_{\text{cell}}}{\kappa} \quad G = \frac{\kappa}{K_{\text{cell}}}$$

– konstanta konduktometrijske ćelije odredi se baždarenjem s otopinom KCl-a poznate koncentracije i električne provodnosti

MOLARNA PROVODNOST ELEKTROLITA

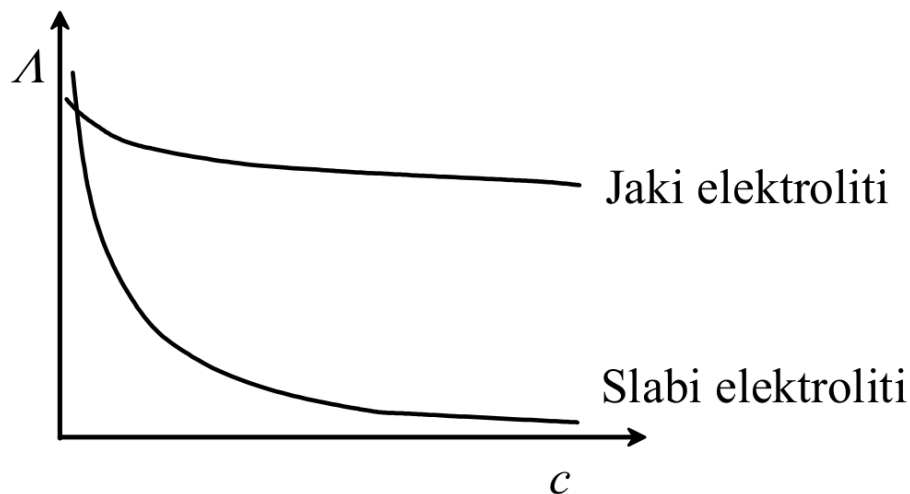
- električna provodnost ovisi o vrsti i koncentraciji iona, vrsti otapala i temperaturi

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}$$

Λ – molarna provodnost [$\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$]

κ – električna provodnost [S cm^{-1}]

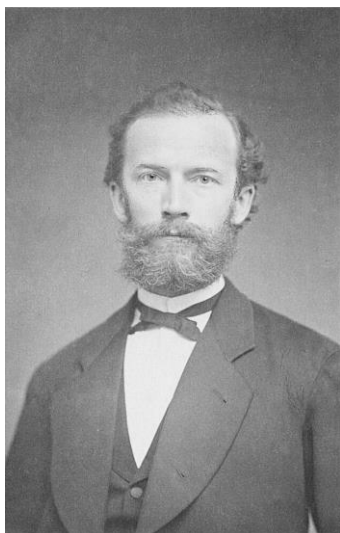
c – množinska koncentracija [mol dm^{-3}]



Slika 3. Ovisnost molarne provodnosti o koncentraciji za jaki i slabi elektrolit.

- elektrolite dijelimo prema molarnoj provodnosti na jake i slabe
- molarna provodnost elektrolita se smanjuje s povećanjem koncentracije zbog većeg broja elektrostatskih interakcija te zbog smanjenja stupnja disocijacije kod slabih elektrolita

KOHLRAUSCHOV ZAKON



Slika 4. Friedrich Wilhelm Georg Kohlrausch
(1840 – 1910).²

– Kohlrauschov zakon drugog korijena:

$$\Lambda = \Lambda_0 - b\sqrt{c}$$

Λ – molarna provodnost [$\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$]

Λ_0 – molarna provodnost pri beskonačnom
razrjeđenju [$\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$]

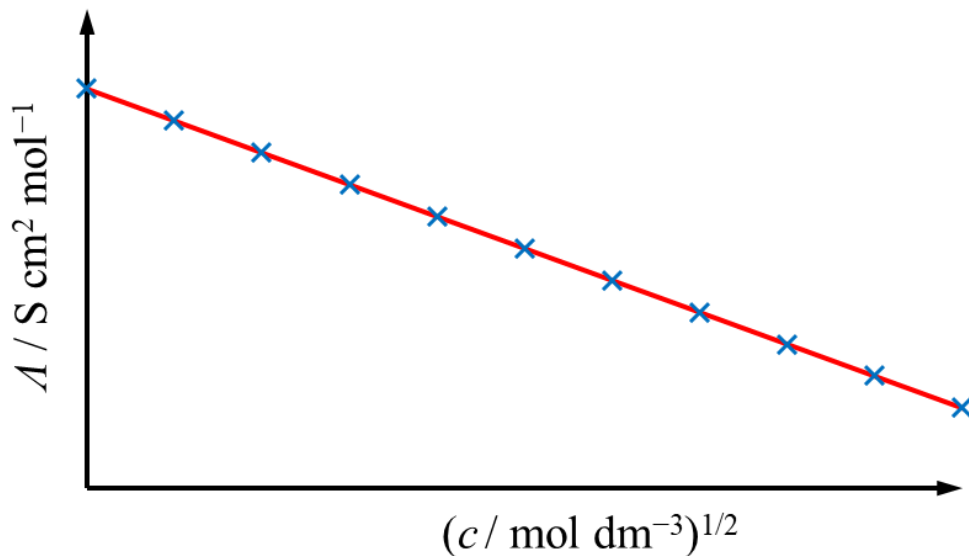
b – Kohlrauschov koeficijent [$\text{S cm}^{7/2} \text{ mol}^{-1/2}$]

c – množinska koncentracija [mol dm^{-3}]

– vrijedi samo za jake elektrolite

² E. Katz, *Electrochem. Sci. Adv.* **2** (2021) e216008.

mjerenje $(c, \kappa) \longrightarrow \sqrt{c}, \Lambda$



$$\Lambda = \Lambda_0 - b\sqrt{c}$$

$$y = \beta + \alpha \cdot x$$

$$y = \Lambda$$

$$x = \sqrt{c}$$

$$\alpha = -b$$

$$\beta = \Lambda_0$$

Slika 5. Ovisnost molarne provodnosti jakog elektrolita o drugom korijenu njegove koncentracije.

– Kohlrauschov zakon o neovisnom putovanju iona:

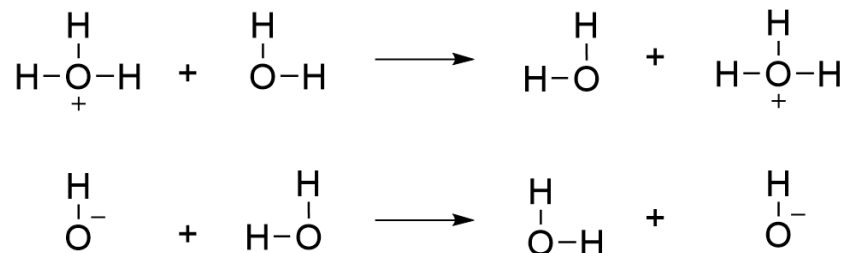


$$\Lambda_0(M_m A_a) = m \lambda_0(M) + a \lambda_0(A)$$

Tablica 2. Molarne provodnosti nekih iona u vodi pri 25 °C.

Ion	$\lambda_0 / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
H ⁺	349,8
Li ⁺	38,7
Ca ²⁺	119,0
La ³⁺	209,1
OH ⁻	198,6
F ⁻	5,4
Br ⁻	78,14
SO ₄ ²⁻	160,0

Λ_0 – molarna provodnost elektrolita pri beskonačnom razrjeđenju [$\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$]
 $\lambda_0(M)$ – molarna provodnost $M^{z(M)+}$ iona pri beskonačnom razrjeđenju [$\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$]
 $\lambda_0(A)$ – molarna provodnost $A^{z(a)-}$ iona pri beskonačnom razrjeđenju [$\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$]



Slika 6. Grotthusov mehanizam vodljivosti.

OSTWALDOV ZAKON RAZRJEĐENJA



Slika 7. Wilhelm Ostwald (1853 – 1932).³

– slabi elektrolit:



$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{c_{\text{uk}}} = \frac{[\text{A}^-]}{c_{\text{uk}}}$$

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\alpha^2 c_{\text{uk}}}{1 - \alpha}$$

$$\kappa(\text{HA}) = \kappa(\text{H}^+) + \kappa(\text{A}^-)$$

$$\kappa(\text{H}^+) = \lambda(\text{H}^+)[\text{H}^+] = \lambda(\text{H}^+)\alpha c_{\text{uk}}$$

$$\kappa(\text{A}^-) = \lambda(\text{A}^-)[\text{A}^-] = \lambda(\text{A}^-)\alpha c_{\text{uk}}$$

³ https://en.wikipedia.org/wiki/Wilhelm_Ostwald (datum pristupa: 18.11.2024.)

$$\kappa(\text{HA}) = \alpha c_{\text{uk}} \left[\lambda(\text{H}^+) + \lambda(\text{A}^-) \right]$$

$$\frac{\kappa(\text{HA})}{c_{\text{uk}}} = \Lambda(\text{HA}) = \alpha \left[\lambda(\text{H}^+) + \lambda(\text{A}^-) \right]$$

– razrijeđene otopine:

$$\lambda(\text{H}^+) \approx \lambda_0(\text{H}^+) \quad \lambda(\text{A}^-) \approx \lambda_0(\text{A}^-)$$

$$\Lambda(\text{HA}) = \alpha \Lambda_0(\text{HA})$$

$$\alpha = \frac{\Lambda(\text{HA})}{\Lambda_0(\text{HA})}$$

$$K = \frac{\alpha^2 c_{\text{uk}}}{1 - \alpha} = \frac{\Lambda(\text{HA})^2 c_{\text{uk}}}{\Lambda_0(\text{HA})^2 - \Lambda(\text{HA})\Lambda_0(\text{HA})}$$

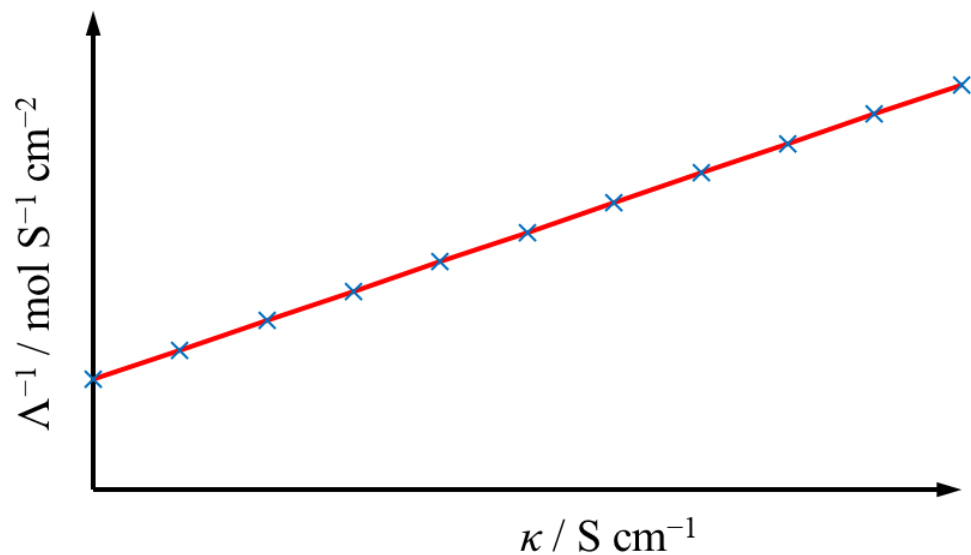
$$K = \frac{\Lambda(\text{HA})^2 c_{\text{uk}}}{\Lambda_0(\text{HA})^2 - \Lambda(\text{HA})\Lambda_0(\text{HA})}$$

$$\frac{1}{\Lambda(\text{HA})} = \frac{1}{\Lambda_0(\text{HA})} + \frac{\Lambda(\text{HA})c_{\text{uk}}}{K\Lambda_0(\text{HA})^2}$$

$$\frac{1}{\Lambda(\text{HA})} = \frac{1}{\Lambda_0(\text{HA})} + \frac{\kappa}{K\Lambda_0(\text{HA})^2}$$

mjerenje $(c, \kappa) \longrightarrow \left(\kappa, \frac{1}{\Lambda} \right)$

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{\kappa}{K\Lambda_0^2}$$



Slika 8. Ovisnost recipročne vrijednosti molarne provodnosti slabog elektrolita o električnoj provodnosti.

$$y = b + a \cdot x$$

$$y = \frac{1}{\Lambda}$$

$$x = \kappa$$

$$b = \frac{1}{\Lambda_0}$$

$$a = \frac{1}{K\Lambda_0^2}$$

PRIJENOSNI BROJ IONA

- udio električne struje koji ionska vrsta prenese otopinom

$$t_i = \frac{I_i}{I_{\text{uk}}} = \frac{Q_i}{Q_{\text{uk}}}$$

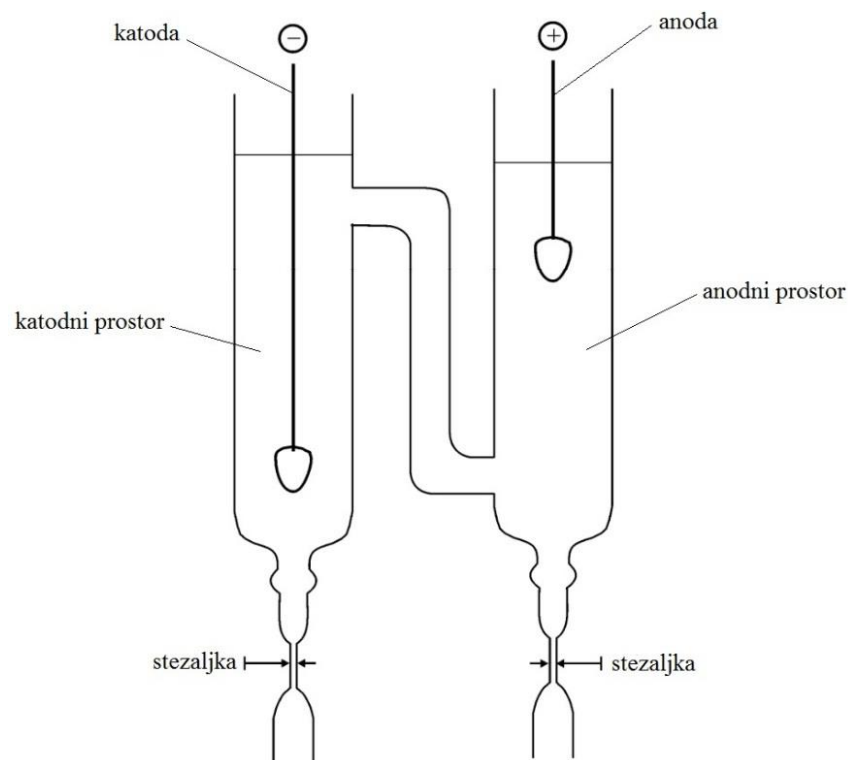
$$t_i = \frac{c_i \lambda_i}{\sum_{i=1}^N c_i \lambda_i}$$

c_i – koncentracija iona [mol dm^{-3}]

λ_i – molarna provodnost iona [$\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$]



$$t_M = \frac{m \lambda_M}{m \lambda_M + a \lambda_A} \quad t_A = \frac{a \lambda_A}{m \lambda_M + a \lambda_A}$$



Slika 9. Hittorfova aparatura za određivanje prijenosnog broja iona.⁴

⁴N. Kallay, S. Žalac, D. Kovačević, T. Preočanin, A. Čop, *Osnovni praktikum fizikalne kemije*, Zavod za fizikalnu kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2002, str. 29.

MODELI ELEKTROLITNE OTOPINE

Po čemu se otopine elektrolita razlikuju od otopina neelektrolita?

1) Otopine elektrolita provode električnu struju.

2) Otopine elektrolita značajnije odstupaju od idealnosti u odnosu na otopine neelektrolita ($\gamma \neq 1$).

– odstupanje od idealnosti otopina elektrolita očituje se u rezultatima mjerenja osmotskog tlaka, sniženja ledišta, povećanja vrelišta, vodljivosti, topljivosti soli, elektromotivnosti galvanskih članaka, itd.

– modeli elektrolitne otopine:

❖ model „ionskog oblaka“

❖ model ionske asocijacije

MODEL „IONSKOG OBLAKA”



Slika 10. Peter Debye
(1884 – 1966).⁵

Slika 11. Erich Hückel
(1896 – 1980).⁶

– prvi „uspješni“ način obračunavanja interakcija među ionima u otopini jakog elektrolita



Slika 12. Naslovnica publikacije Debye i Hückela.⁷

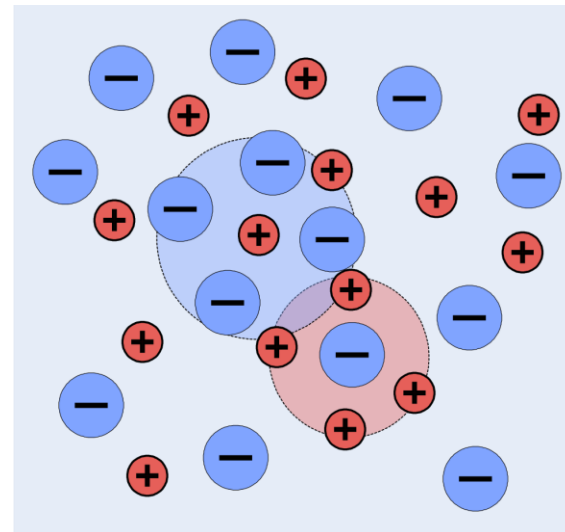
⁵ <https://journals.iucr.org/q/issues/1967/06/00/a05589/a05589.pdf> (datum pristupa: 20.11.2024)

⁶ https://en.wikipedia.org/wiki/Erich_H%C3%BCckel#/media/File:Hueckel.jpg (datum pristupa: 20.11.2024.)

⁷ P. Debye, E. Hückel, *Physik. Zeitschr.* **9** (1923) 185-206.

– pretpostavke modela:

- ❖ elektrolit potpuno disocira
- ❖ ioni su tvrde nestlačive i nepolarizabilne kuglice određenog promjera i naboja
- ❖ otapalo je dielektrični kontinuum
- ❖ sve interakcije između iona osim elektrostatskih su zanemarive
- ❖ svaki ion u otopini okružen je statistički raspoređenim anionima i kationima, tzv. „ionskim oblakom“
- ❖ ionski oblak ima naboj koji je jednak naboju centralnog iona, ali je suprotnog predznaka
- ❖ elektrostriktivni efekt zanemariv



Slika 13. Model „ionskog oblaka”.⁸

– konačni rezultati teorije:

- ❖ prosječna debljina ionskog oblaka
- ❖ koeficijent aktiviteta

⁸ https://en.wikipedia.org/wiki/Debye%E2%80%93H%C3%BCckel_theory (datum pristupa: 21.11.2024)

- prosječna debljina ionskog oblaka (Debyeova duljina) predstavlja najvjerojatniju udaljenost ion-protuion

$$l_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 RT}{2F^2 I_c}}$$

l_D – Debyeova duljina [m]

ε_r – relativna permitivnost medija

ε_0 – permitivnost vakuuma [$8,8542 \times 10^{-12}$ F m⁻¹]

R – opća plinska konstanta [$8,3145$ J K⁻¹ mol⁻¹]

T – temperatura [K]

F – Faradayeva konstanta [$96\,485$ C mol⁻¹]

I_c – ionska jakost otopine [mol dm⁻³]

- ionska jakost je mjera jakosti električnog polja uzrokovana prisutnošću iona u nekoj otopini

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N c_i z_i^2 \quad I_b = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N b_i z_i^2$$

z_i – nabojni broj iona

c_i – množinska koncentracija iona [mol dm⁻³]

b_i – molalnost iona [mol kg⁻¹]

Tablica 3. Utjecaj ionske jakosti otopine na Debyeovu duljinu.

I_c / mol dm ⁻³	l_D / nm
0,01	3,04
0,10	0,96
0,30	0,30

- koeficijent aktiviteta je bezdimenzijski faktor koji pokazuje odstupanje otopine od idealnog ponašanja

$$-\log \gamma_i = \frac{A_c z_i^2 \sqrt{I_c / c^\ominus}}{1 + aB \sqrt{I_c / c^\ominus}}$$

$$-\log \gamma_i = \frac{A_b z_i^2 \sqrt{I_b / b^\ominus}}{1 + aB \sqrt{I_b / b^\ominus}}$$

γ_i – koeficijent aktiviteta iona

A_c i A_b – koeficijenti

z_i – nabojni broj iona

a – promjer iona [m]

B – koeficijent [m^{-1}]

I_c – ionska jakost otopine [mol dm^{-3}]

I_b – ionska jakost otopine [mol kg^{-1}]

- koeficijenti A i B ovise o vrsti otapala i temperaturi

$$A_c = \frac{eF^2 (c^\ominus)^{1/2}}{2\pi \ln 10 (2\varepsilon_r \varepsilon_0 RT)^{3/2}}$$

$$B = \sqrt{\frac{2F^2 c^\ominus}{\varepsilon_r \varepsilon_0 RT}}$$

e – elementarni naboj [$1,602 \times 10^{-19}$ C]

ε_r – relativna permitivnost medija

ε_0 – permitivnost vakuuma [$8,8542 \times 10^{-12}$ F m^{-1}]

R – opća plinska konstanta [$8,3145$ J K^{-1} mol^{-1}]

T – temperatura [K]

F – Faradayeva konstanta [$96\,485$ C mol^{-1}]

– pri 25 °C za vodu:

$$A_c = 0,509 \quad A_b = 0,511$$

- ionske koeficijente aktiviteta nije moguće eksperimentalno odrediti
- prosječni koeficijenta aktiviteta je geometrijska sredina ionskih koeficijenta aktiviteta

$$\bar{\gamma}_{\pm} = \left(\prod_{i=1}^N \gamma_i^{\nu_i} \right)^{1/\sum_{i=1}^N \nu_i}$$

γ_i – koeficijent aktiviteta iona
 ν_i – stehiometrijski koeficijent iona

- primjerice za otopinu H_2SO_4 vrijedi:
$$\bar{\gamma}_{\pm} = \left[\gamma(\text{H}^+)^2 \gamma(\text{SO}_4^{2-}) \right]^{1/3}$$

$$-\log \bar{\gamma}_{\pm} = \frac{A_c |z_+ z_-| \sqrt{I_c / c^{\ominus}}}{1 + aB \sqrt{I_c / c^{\ominus}}}$$

$$-\log \bar{\gamma}_{\pm} = \frac{A_b |z_+ z_-| \sqrt{I_b / b^{\ominus}}}{1 + aB \sqrt{I_b / b^{\ominus}}}$$

$$-\log \bar{\gamma}_{\pm} = \frac{A_c |z_+ z_-| \sqrt{I_c / c^{\ominus}}}{1 + aB \sqrt{I_c / c^{\ominus}}}$$

$$B = \sqrt{\frac{2F^2 c^{\ominus}}{\epsilon_r \epsilon_0 RT}}$$

$$B = 3,29 \text{ nm}^{-1}$$

$$a \approx 0,3 \text{ nm} \rightarrow aB \approx 1$$

$$I_c < 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$aB \sqrt{I_c / c^{\ominus}} \ll 1$$

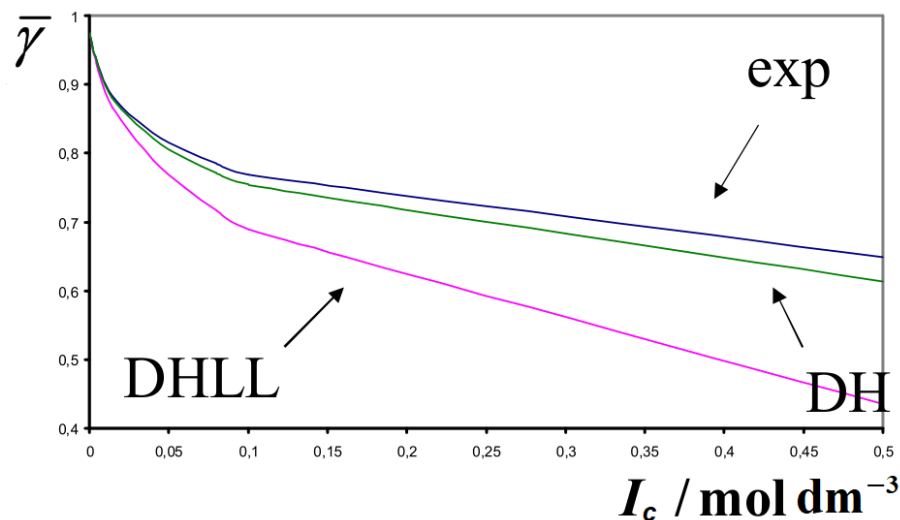
$$-\log \bar{\gamma}_{\pm} = \frac{A_c |z_+ z_-| \sqrt{I_c / c^{\ominus}}}{1 + \sqrt{I_c / c^{\ominus}}}$$

Debye-Hückelov zakon

$$-\log \bar{\gamma}_{\pm} = A_c |z_+ z_-| \sqrt{I_c / c^{\ominus}}$$

granični Debye-Hückelov zakon

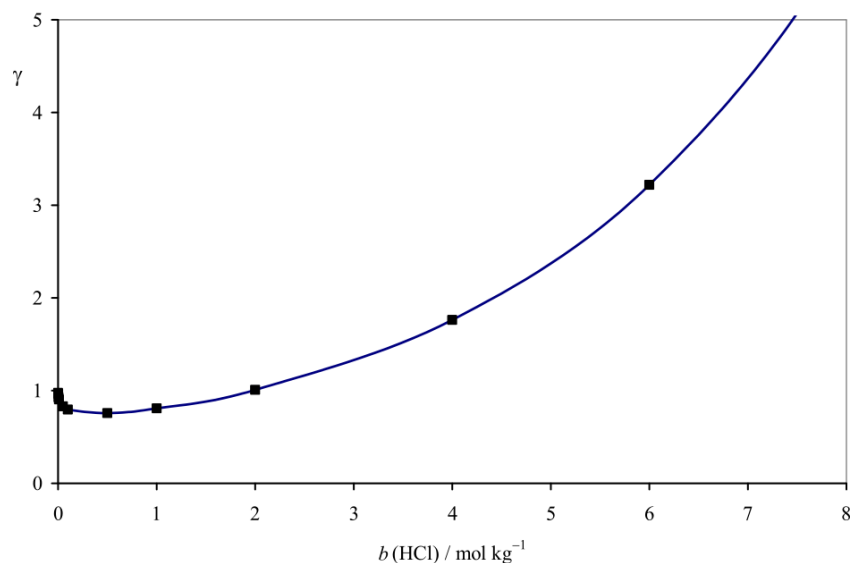
- valjanost teorije procjenjujemo na temelju usporedbe eksperimentalno određenih prosječnih koeficijenata aktiviteta i onih izračunatih modelom



Slika 14. Usporedba eksperimentalno određene ovisnosti prosječnog koeficijenta aktiviteta o ionskoj jakosti s onom izračunatom na temelju Debye-Hückelovog zakona i Debye-Hückelovog graničnog zakona.

- granični Debye-Hückelov zakon je valjan samo u vrlo razrijeđenim otopinama

- anomalija jakih elektrolita → eksperimentalno se primjećuje porast koeficijenta aktiviteta pri visokim koncentracijama



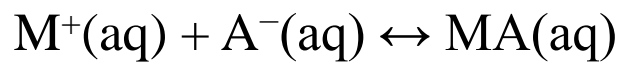
Slika 15. Prosječni koeficijent aktiviteta u ovisnosti o molalnosti za otopinu klorovodične kiseline.

- mogući uzroci odstupanja su u tome da Debye-Hückelov model zanemaruje:

- ❖ strukturiranost otapala
- ❖ interakcije između iona i otapala
- ❖ utjecaj iona na električnu permitivnost otapala
- ❖ ovisnost solvatacije iona o koncentraciji elektrolita
- ❖ specifične interakcije između iona
- ❖ ionsku asocijaciju

MODEL IONSKE ASOCIJACIJE

- Bjerrumov model razmatra mogućnost nastanka ionskog para u otopini

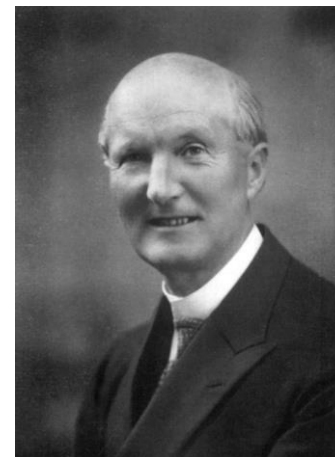


- korekcija Debye-Hückelove teorije:

$$\gamma = (1 - \theta)\gamma_i \quad \theta - \text{udio ionskih parova}$$

$$-\log \gamma_i = \frac{A_c z_i^2 \sqrt{I_c / c^\ominus}}{1 + \sqrt{I_c / c^\ominus}}$$

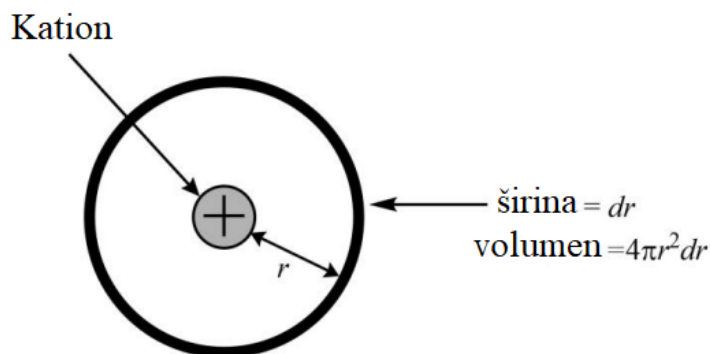
Udio ionskih parova?



Slika 16. Niels Bjerrum
(1879 – 1958).⁹

⁹ <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/1959/tf/tf959550x001> (datum pristupa: 21.11.2024)

Kolika je vjerojatnost nalaženja aniona unutar plašta promjera r i debljine dr ?



Slika 17. Vjerojatnost nalaženja aniona u plaštu oko centralnog kationa.

$$\rho = 4\pi r^2 C e^{\lambda/r}$$

ρ – gustoća vjerojatnosti nalaženja aniona
 C – brojčana koncentracija aniona
 r – udaljenost od kationa

$$\lambda = \frac{z_+ z_- e^2}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0 k_B T}$$

z_+ – nabojni broj kationa

z_- – nabojni broj aniona

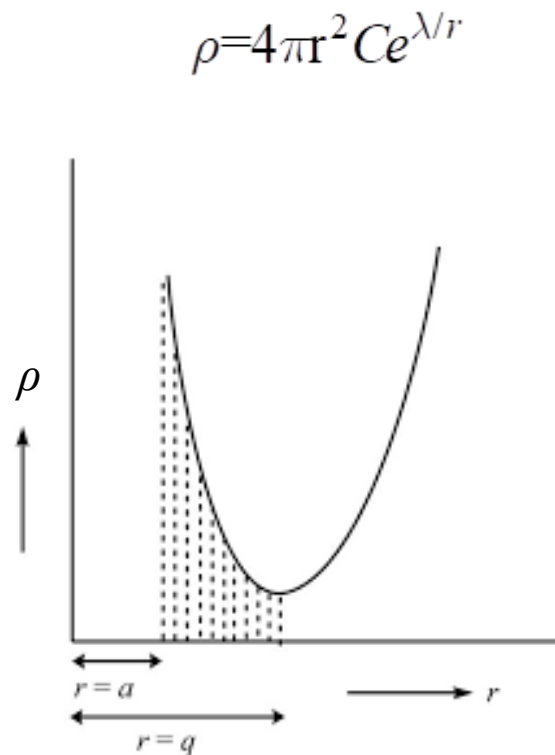
e – elementarni naboj [$1,602 \times 10^{-19}$ C]

ϵ_r – relativna permitivnost medija

ϵ_0 – permitivnost vakuumu [$8,8542 \times 10^{-12}$ F m⁻¹]

k_B – Boltzmannova konstanta [$1,3807 \times 10^{-23}$ J K⁻¹]

T – temperatura [K]



Slika 18. Gustoća vjerojatnosti nalaženja aniona u ovisnosti o udaljenosti od kationa.

– funkcija $\rho(r)$ na karakterističnoj kritičnoj udaljenosti

$$\frac{d\rho}{dr} = 0$$

$$q = \frac{\lambda}{2} = \frac{z_+ z_- e^2}{8\pi\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}$$

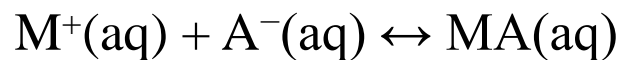
– pri 25 ° C za vodu $q = 0,36$ nm

- Bjerrum ionskim parom smatra sve slučajeve kad su ioni bliže od q
- anion ne može biti bliže kationu od njegovog polumjera
- u slučaju $r > q$ ionski parovi ne nastaju bez obzira na koncentraciju iona

- udio ionskih parova odgovara vjerojatnosti nalaženja aniona od najmanje moguće udaljenosti polumjera kationa (a) do q

$$\theta = P = \int_a^q \rho dr = \int_a^q 4\pi r^2 C e^{\lambda/r} dr$$

- ovaj integral se može riješiti ako su poznati z_+ , z_- , ϵ_r , a i C



$$\gamma = (1 - \theta)\gamma_i$$

$$K = \frac{[MA]}{[M^+][A^-]} = \frac{\theta}{c(1 - \theta)^2}$$

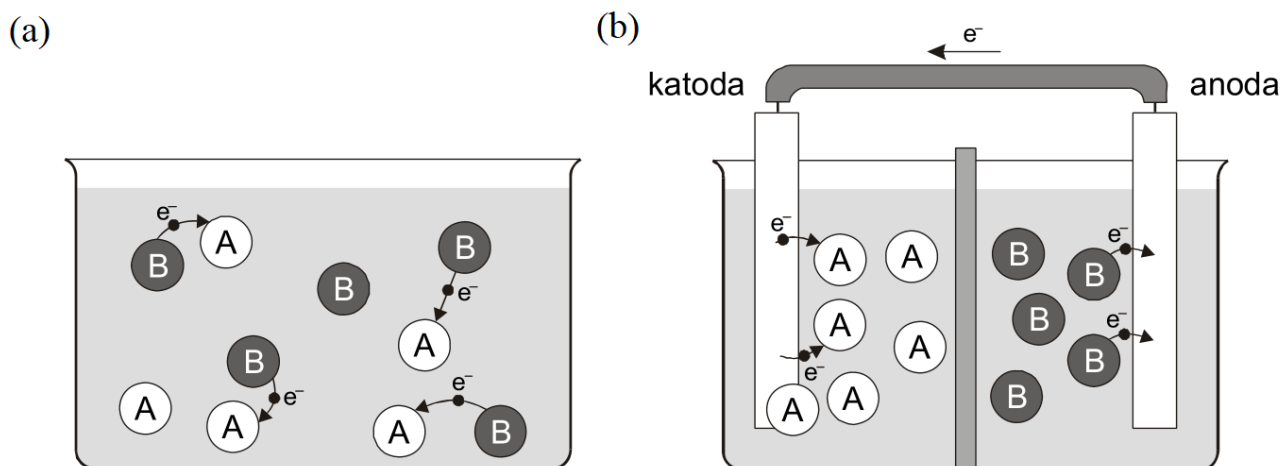
- K – koncentracijska konstanta ravnoteže asocijacije iona [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$]
- c – ukupna koncentracija iona

- nedostatci Bjerrumovog modela:

- ❖ proizvoljan odabir definicije ionskog para
- ❖ nije moguće normirati funkciju gustoće vjerojatnosti

KEMIJSKE I ELEKTROKEMIJSKE REAKCIJE

Koja je razlika između kemijske i elektrokemijske reakcije?



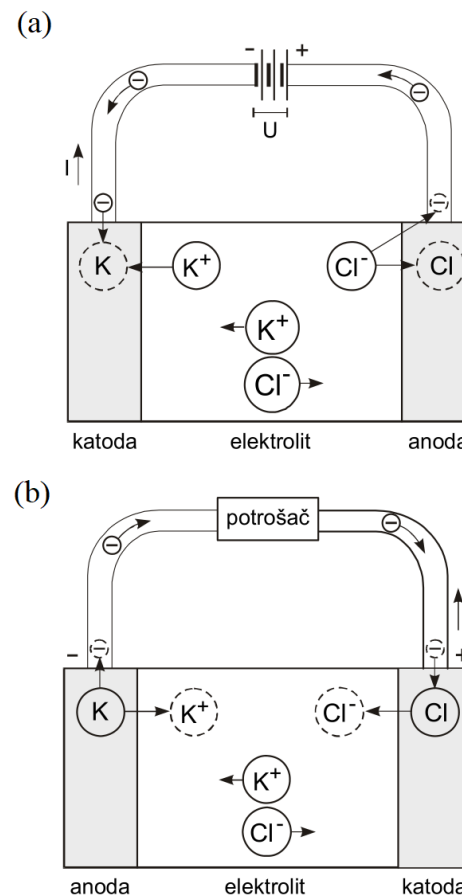
Slika 19. Redoks reakcija između vrste A i vrste B kada se reakcija odvija (a) kemijskim i (b) elektrokemijskim putem.¹⁰

- kod elektrokemijske reakcije reagirajuće vrste nisu u izravnom dodiru, elektronski prijelazi su usmjereni, elektroni prolaze dalek put, reakcija se odvija na elektrodama

¹⁰ M. Metikoš-Huković, *Elektrokemija*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2000, str. 2.

ELEKTROKEMIJSKI ČLANCI

- elektrokemijski članci su sustavi u kojima dolazi do pretvorbe kemijske energije u električnu i obrnuto
- vrste elektrokemijskih članaka:
 - ❖ elektrolizni članci
 - kemijska reakcija omogućena vanjskim izvorom električne energije
 - ❖ galvanski članci
 - spontana kemijska reakcija kao posljedica razlike potencijala elektroda

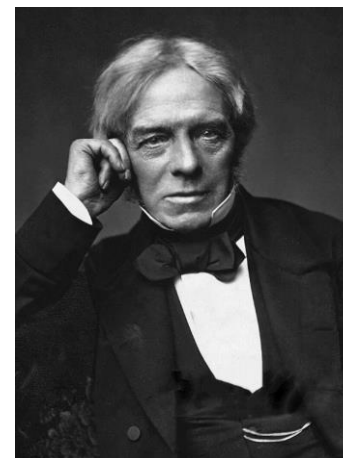


Slika 20. Primjer (a) elektroliznog i (b) galvanskog članka.¹⁰

¹⁰ M. Metikoš-Huković, *Elektrokemija*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2000, str. 6.

FARADAYEV ZAKON ELEKTROLIZE

$$\begin{array}{l}
 \frac{\Delta V_B}{v_B V_{m,B}} = \\
 \frac{p \Delta V_B}{v_B RT} = \\
 \frac{\Delta m_B}{v_B M_B} = \\
 \frac{\Delta n_B}{v_B} = \\
 \frac{V_B \Delta c_B}{v_B} = \\
 \frac{\Delta N_B}{v_B L} = \\
 \frac{V \Delta p_B}{v_B RT} =
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 \text{---} \\
 \text{---} \\
 \text{---} \\
 \text{---} \\
 \text{---} \\
 \text{---} \\
 \text{---}
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 \\
 \\
 \\
 \xi \\
 \\
 \\
 \\
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 \text{---} \\
 \text{---} \\
 \text{---} \\
 \text{---} \\
 \text{---} \\
 \text{---} \\
 \text{---}
 \end{array}
 = \frac{Q}{z F}$$



Slika 21. Michael Faraday
(1791 – 1867).¹¹

$$\eta = \frac{Q}{Q_{uk}}$$

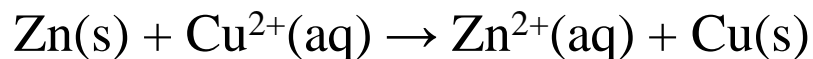
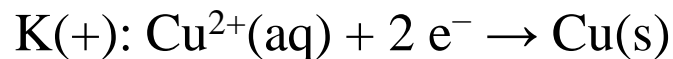
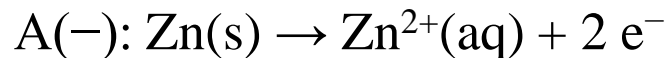
η – iskorištenje struje
 Q – naboj iskorišten za reakciju
 Q_{uk} – ukupni naboj

z – broj izmijenjenih elektrona

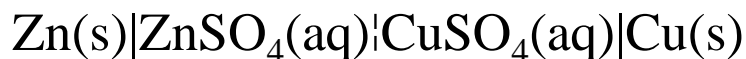
¹¹ https://en.wikipedia.org/wiki/Michael_Faraday#/media/File:Michael_Faraday_sitting_crop.jpg (datum pristupa: 21.11.2024.)

GALVANSKI ČLANCI

– Daniellov članak:

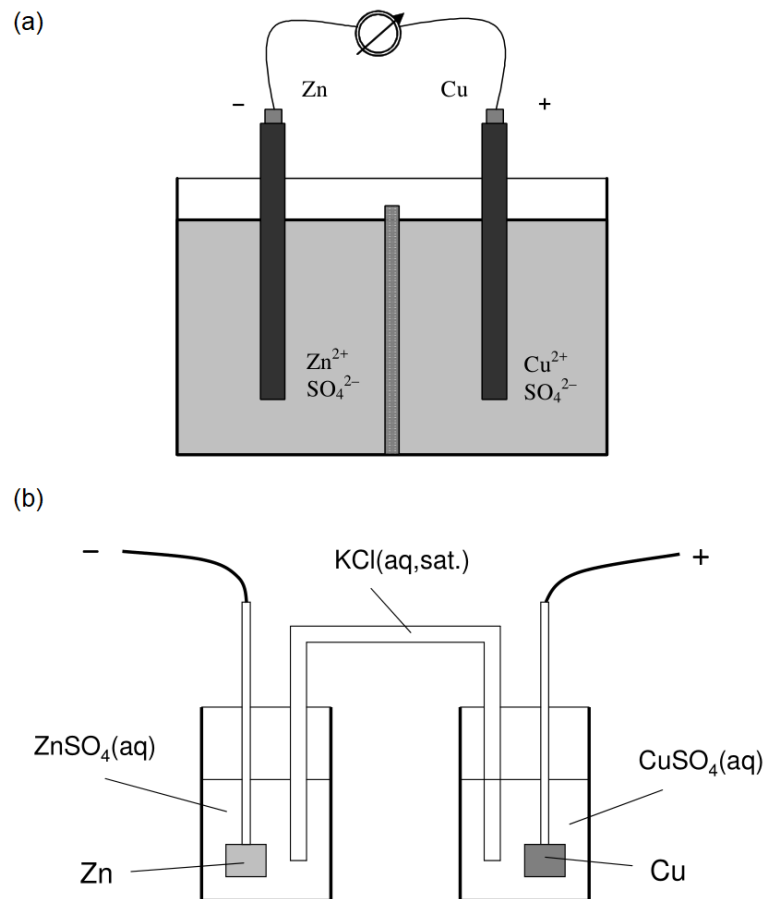


– shematski prikaz članka:



– difuzijski potencijal

$$\lambda_0(\text{K}^+) = \lambda_0(\text{Cl}^-) = 73,5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$



Slika 22. (a) Daniellov članak i verzija Daniellovog članka sa solnim mostom.

ELEKTROMOTIVNOST GALVANSKOG ČLANKA

- elektromotivnost (elektromotorna sila) ja napon galvanskog članka kada krugom ne teče struja

$$E = E_D - E_L$$

E – elektromotivnost

E_D – elektrodni potencijal desno prikazanog polučlanka u shemi

E_L – elektrodni potencijal lijevo prikazanog polučlanka u shemi

- poveznica između elektromotivnosti članka i reakcijske Gibbsove funkcije

$$dG = dw$$

w – maksimalni nevolumni rad

$$dG = -EdQ \longleftarrow dQ = edN_e = eLdn_e = Fdn_e$$

$$dG = -EFdn_e \longleftarrow$$

$$d\xi = \frac{dn_e}{z}$$

z – broj izmijenjenih elektrona

$$dG = -EFzd\xi$$

$$dn_e = zd\xi$$

$$\Delta_r G = \frac{dG}{d\xi} = -zFE$$

NERNSTOVA JEDNADŽBA

- povezuje elektrodne potencijale i elektromotivnost članka sa sastavom otopine
- primjenjiva isključivo za reverzibilne sustave

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i = \sum_{i=1}^N \nu_i (\mu_i^\ominus + RT \ln a_i)$$

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^\ominus + RT \sum_{i=1}^N \ln a_i^{\nu_i}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i} = -zFE$$

$$E = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i} \quad E^\ominus = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{zF}$$



Slika 23. Walther Nernst
(1864 – 1941).¹²

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i}$$

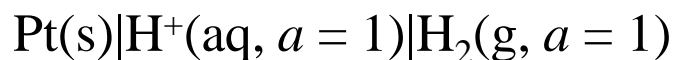
¹² https://en.wikipedia.org/wiki/Walther_Nernst (datum pristupa: 6.12.2024.)

STANDARDNI ELEKTRODNI POTENCIJAL

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i}$$

$$a_i = 1 \quad E = E^{\ominus}$$

– standardna vodikova elektroda (SVE)

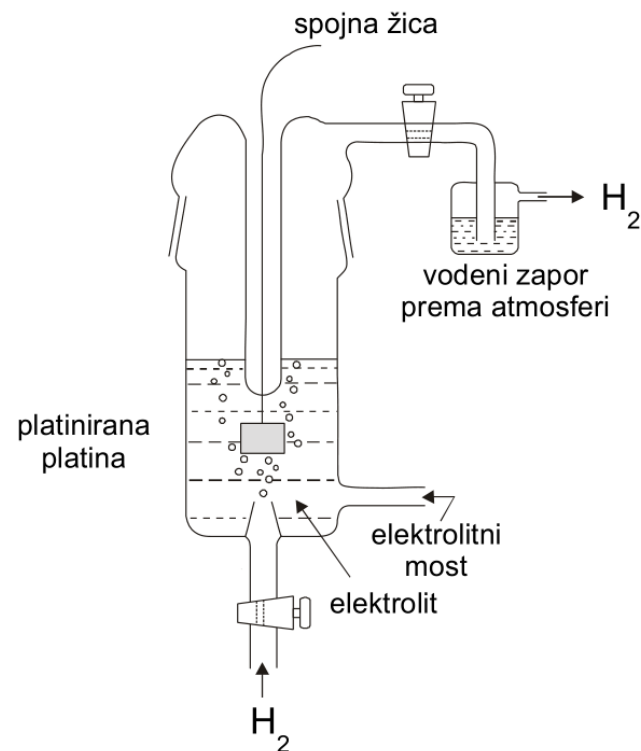
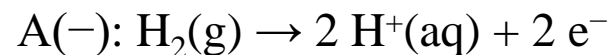


– prema konvenciji $E^{\ominus}(\text{SVE}) = 0$ pri svim temperaturama

$$E^{\ominus} = E_{\text{K}}^{\ominus} - E^{\ominus}(\text{SVE})$$

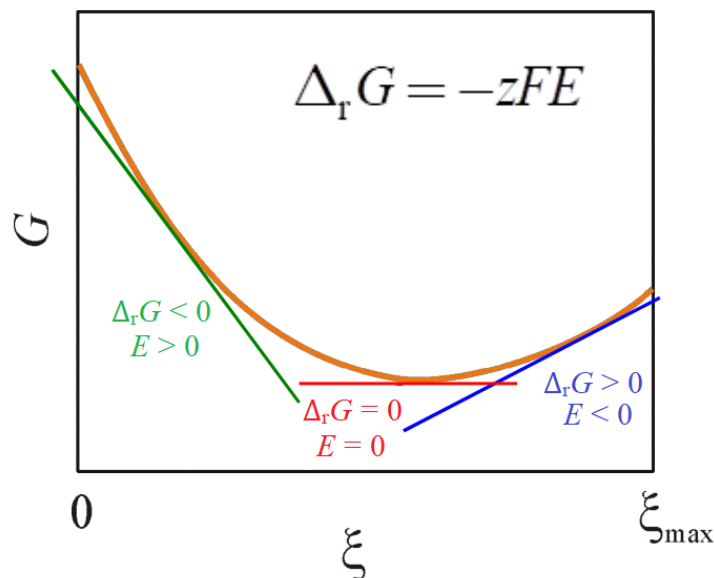
$$E^{\ominus}(\text{SVE}) = 0$$

$$E^{\ominus} = E_{\text{K}}^{\ominus}$$

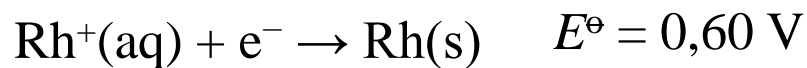


Slika 24. Izvedba standardne vodikove elektrode.¹⁰

¹⁰ M. Metikoš-Huković, *Elektrokemija*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2000, str. 6.



Koja reakcija će se odvijati na katodi?



$$E = E^\ominus + \frac{RT}{\nu_e F} \ln \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i}$$

ν_e – stehiometrijski broj elektrona

Slika 25. Ovisnost Gibbsove funkcije o dosegu reakcije.

– u ravnoteži: $\Delta_r G = 0$ $E = 0$

$$0 = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i} = E^\ominus + -\frac{RT}{zF} \ln K^\ominus$$

$$E^\ominus = \frac{RT}{zF} \ln \prod_{i=1}^N K^\ominus$$

– pri 25 °C za $c(\text{Rh}^+) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$
i $c(\text{Ag}^+) = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

$$E(\text{Rh}^+/\text{Rh}) = 0,54 \text{ V}$$

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,50 \text{ V}$$

– odvijat će se reakcija s većim E

UTJECAJ TEMPERATURE NA ELEKTROMOTIVNOST ČLANKA

$$\Delta_r G = -zFE = \Delta_r H - T\Delta_r S$$

$$E = \frac{\Delta_r S}{zF} T - \frac{\Delta_r H}{zF}$$

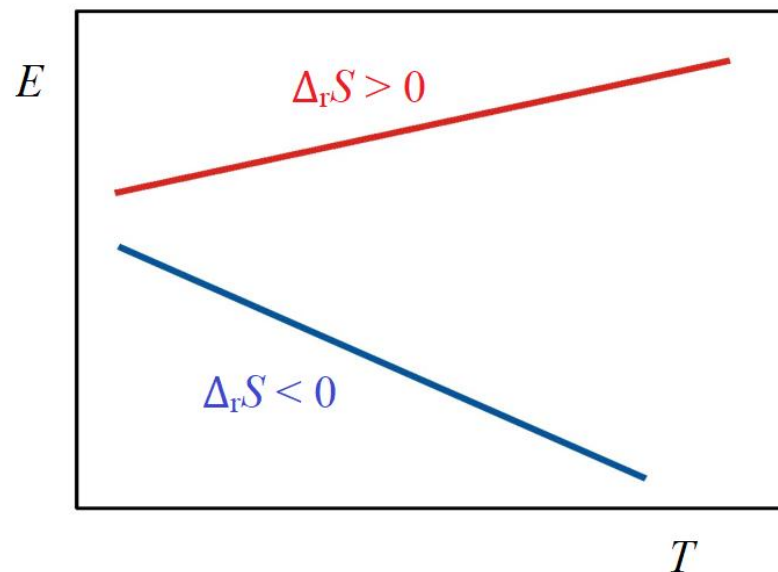
$$y = a \cdot x + b$$

$$y = E$$

$$x = T$$

$$a = \frac{\Delta_r S}{zF} \quad \Delta_r S = azF$$

$$b = -\frac{\Delta_r H}{zF} \quad \Delta_r H = -zFb$$



Slika 26. Ovisnost elektromotivnosti članka o temperaturi.

– $\Delta_r H$ i $\Delta_r S$ ovise o temperaturi:

$$\Delta_r H = -zF \left(\frac{\partial (E/T)}{\partial (1/T)} \right)_p \quad \Delta_r S = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

VRSTE ELEKTRODA

– podjela elektroda prema izvedbi:

❖ elektrode prve vrste

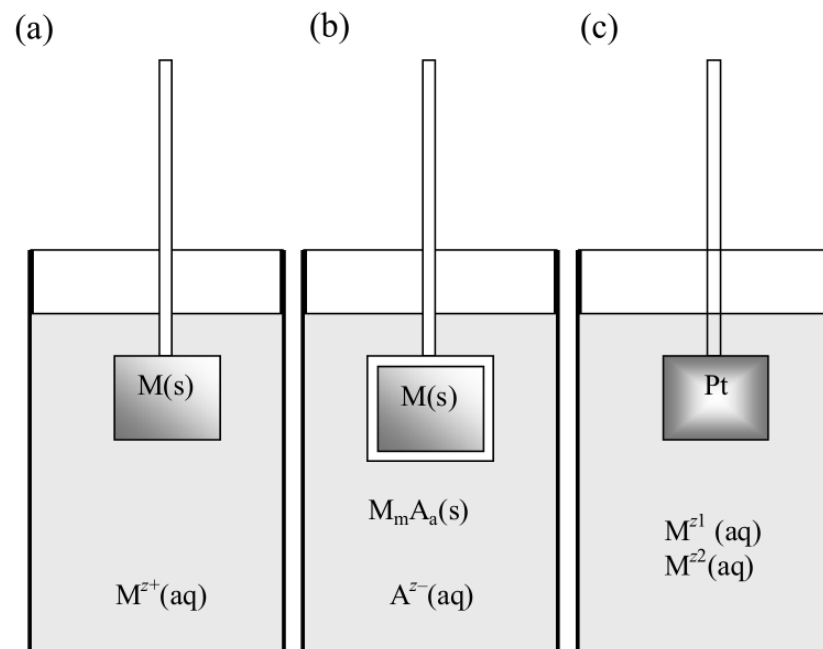
– atomi metala u ravnoteži s
pripadnim kationima u otopini

❖ elektrode druge vrste

– metal presvučen poroznim slojem
neke slabo topljive soli tog
metala i uronjena u otopinu koja
sadrži ione koji grade tu slabo
topljivu sol

❖ redoks elektrode

– elektrode kod kojih materijal
same elektrode ne sudjeluje u
redoks reakciji



Slika 27. Elektroda (a) prve i (b) druge vrste te (b) redoks elektroda.

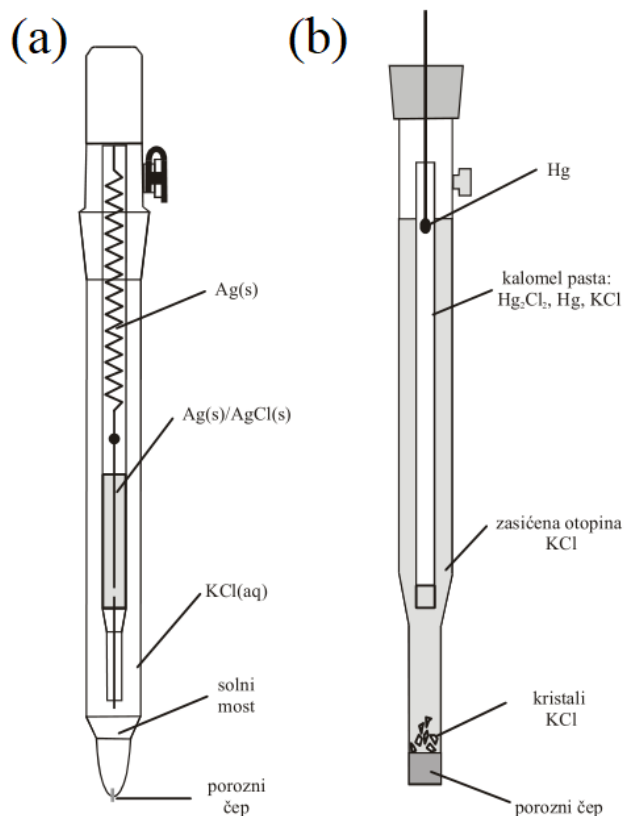
– podjela prema funkciji:

❖ referentne elektrode

❖ ion-selektivne elektrode

REFERENTNE ELEKTRODE

– imaju stalan i stabilan potencijal koji je neovisan o sastavu otopine analita



– Ag/AgCl elektroda



$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^{\text{-}})$$

Tablica 4. Potencijal (E/mV) srebro/srebrov klorid elektrode.

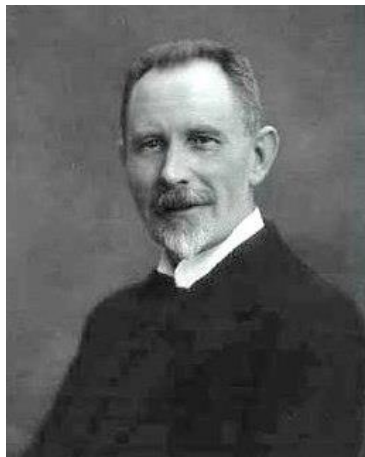
$c(\text{KCl})$	1 mol dm^{-3}	3 mol dm^{-3}
$\theta = 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$	244,4	217,4
$\theta = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$	239,6	210,5
$\theta = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$	233,4	203,4

Slika 28. Izvedba (a) srebro/srebrov klorid elektrode i (b) kalomelove elektrode.

ION-SELEKTIVNE ELEKTRODE

- elektrodni potencijal ovisi o koncentraciji jedne vrste iona
- razlika potencijala koja se uspostavlja na međupovršini membrana/otopina analita jedini je promjenjivi doprinos ukupnom potencijalu ion-selektivne elektrode
- koriste se membrane od različitih materijala ovisno o analitu
- sadrže inertnu referentnu elektrodu (najčešće Ag/AgCl elektrodu)
- vrste ion-selektivnih elektroda:
 - ❖ staklene elektrode
 - ❖ ion-selektivne elektrode s čvrstom membranom
 - ❖ ion-selektivne elektrode s tekućom membranom
 - ❖ elektrode za plinove
 - ❖ enzimske elektrode

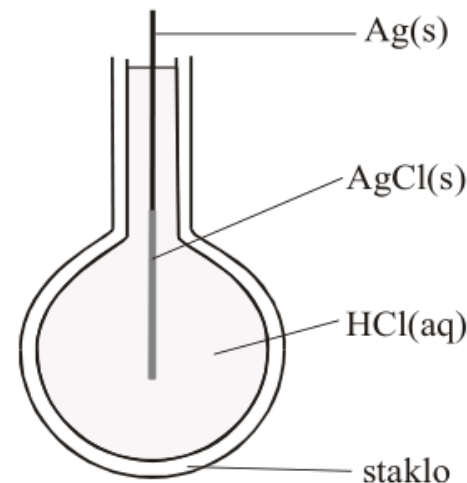
DEFINICIJA I MJERENJE pH ELEKTRODAMA



Slika 29. Søren Peter Lauritz Sørensen
(1868 – 1939).¹³

$$\text{pH} = -\log \frac{c(\text{H}^+)}{c^\ominus}$$

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}^+) = -\log \frac{\gamma(\text{H}^+)c(\text{H}^+)}{c^\ominus}$$



Slika 30. Izvedba staklene elektrode.

– mehanizam:

- ❖ izmjena H^+ iona iz otopine s Na^+ ionima iz stakla
- ❖ nabijanje na površini
 - $\equiv \text{SiOH} \rightarrow \equiv \text{SiO}^- + \text{H}^+(\text{aq})$
 - $\equiv \text{SiOH} + \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \equiv \text{SiOH}_2^+$

¹³ https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Soeren_Peter_Lauritz_Soerensen_1868-1939_by_Laurberg_1918.jpg (datum pristupa: 6.12.2024.)

$$E_S = E_S^\ominus - \alpha \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH}$$

E_S – potencijal staklene elektrode [V]

E_S^\ominus – standardni potencijal staklene elektrode [V]

α – odstupanje od Nernstovskog nagiba [1 – 5 %]

R – opća plinska konstanta [8,3145 J K⁻¹ mol⁻¹]

T – temperatura [K]

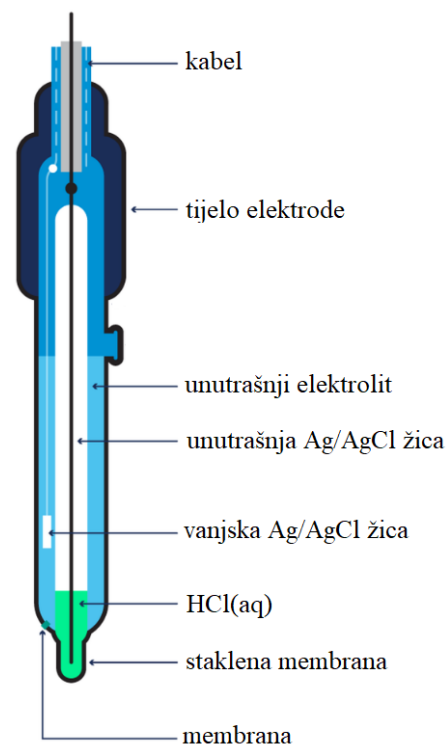
F – Faradayeva konstanta [96 485 C mol⁻¹]

– nedostatci:

- ❖ alkalijska pogreška
 - ❖ kiselinska pogreška
 - ❖ difuzijski potencijal
- } $2 \leq \text{pH} \leq 12$
- (npr. za $c(\text{HCl}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$
 $E_j = 3 \text{ mV}$ što odgovara $\Delta \text{pH} = 0,05$)

– potrebna nam je referentna elektroda da bi mogli odrediti pH:

$$E = E_S^\ominus - E_{\text{REF}} - \alpha \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH}$$

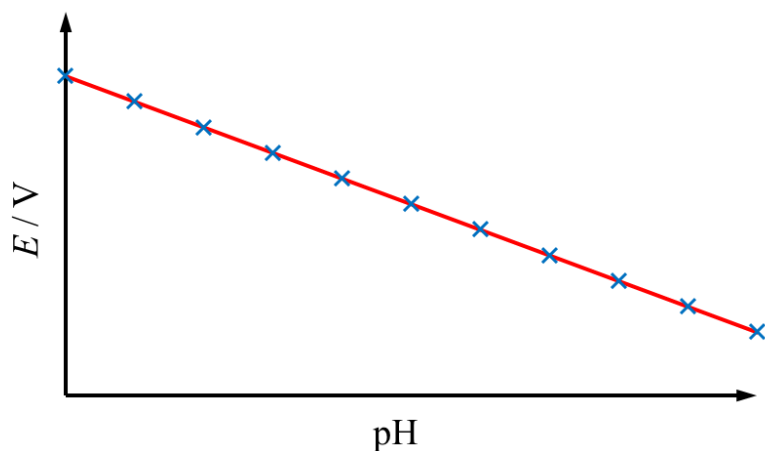


Slika 31. Izvedba kombinirane elektrode.¹⁴

¹⁴ <https://www.hamiltoncompany.com/process-analytics/ph-and-orp-knowledge/the-ph-measurement-system/combination-ph-electrode> (datum pristupa: 6.12.2024.)

- da bi se odredio pH otopine potrebno je prethodno izbaždariti kombiniranu elektrodu

mjerenje (pH, E)



Slika 32. Ovisnost elektromotivnosti kombinirane elektrode o pH standardnih pufera.

$$E = E_S^\ominus - E_{\text{REF}} - \alpha \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH}$$

$$y = b + a \cdot x$$

$$y = E$$

$$x = \text{pH}$$

$$a = -\alpha \frac{RT \ln 10}{F}$$

$$b = E_S^\ominus - E_{\text{REF}}$$

$$\text{pH} = \frac{E - b}{a}$$

pH SKALA

– pH skala je definirana pomoću sedam različitih pufera (primarnih standarda) vrlo točnim mjerenjem elektromotivnosti članka koji su poput Harnedovog članka

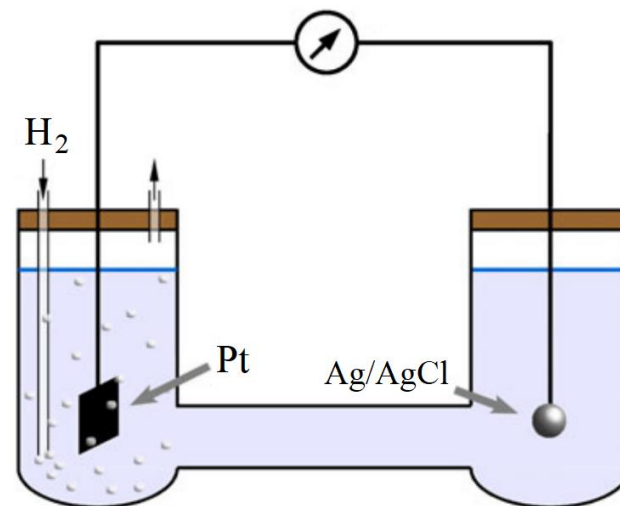
– članak $\text{Pt(s)}|\text{H}_2(\text{g})|\text{pufer}, \text{Cl}^-(\text{aq})|\text{AgCl(s)}|\text{Ag(s)}$

$$E = E^\ominus - \frac{RT \ln 10}{F} \log \frac{\gamma(\text{Cl}^-) c(\text{Cl}^-)}{c^\ominus} - \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH}$$

– Bates-Guggenheimova konvencija:

$$-\log \gamma(\text{Cl}^-) = \frac{A_c z(\text{Cl}^-)^2 \sqrt{I_c / c^\ominus}}{1 + aB \sqrt{I_c / c^\ominus}}$$

$$aB = 1,5 \rightarrow a = 4,6 \text{ \AA}$$



Slika 30. Izvedba Harnedovog članka.¹⁵

¹⁵ P. Spitzer, K. W. Pratt, *J. Solid State Electrochem.* **15** (2011) 69–76.