

Ravnoteže u elektrolitnim otopinama

osnovni koncepti i definicije

- smjese
- otopine
- ionske otopine

smjese

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_C + \dots} = \frac{n_B}{\sum_K n_K}$$

Standardno stanje svake komponente smjese je stanje čiste komponente pri standardnom tlaku $p^\circ = 100 \text{ kPa}$.

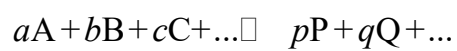
smjese

$$\ln a_B = \frac{\mu_B - \mu_B^\circ}{RT}$$

$$a_B = x_B \gamma_B$$

Kada je svim komponentama smjese aktivnosni koeficijent jednak jedan riječ je o idealnoj smjesi.

smjese



$$v_A = -a$$

$$v_B = -b$$

⋮

$$v_P = +p$$

$$v_Q = +q$$

smjese

$$K_a = \prod_K (a_K)^{v(K)}$$

aktivnosna konstanta ravnoteže

$$\text{ako je } p = p^\circ \\ K_a = K^\circ$$

otopine

$$c_B = \frac{n_B}{V}$$

$$b_B = \frac{n_B}{m_A}$$

$$a_B = \frac{c_B \gamma_B}{c^\circ}$$

otopinu otopljene tvari B nazivamo idealnom ukoliko je $\gamma_B = 1$ i ne mijenja se daljnjim razrjeđivanjem

otopine

- standardno stanje otapala definirano kao za komponentu u smjesi, standardno stanje otopljene tvari je njegovo stanje u hipotetskoj idealnoj otopini standardne koncentracije ($c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) pri standardnom tlaku $p^\circ = 100 \text{ kPa}$.

ionske otopine

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n(j \neq i)}$$

ionske otopine

- prosječni aktivnosni koeficijent u slučaju otopine K_2SO_4

$$\bar{\gamma}_\pm = \sqrt[3]{\gamma^2(\text{K}^+) \cdot \gamma(\text{SO}_4^{2-})}$$

$$\bar{a}_\pm = \sqrt[3]{a^2(\text{K}^+) \cdot a(\text{SO}_4^{2-})}$$

ionske interakcije

- model ionskog oblaka
- ionska asocijacija
- ostale teorije

model ionskog oblaka

- model Debye-a i Hückela
- proširenja modela Debye-a i Hückela

ionska asocijacija

- Bjerrumova teorija
- Fuossova revizija
- Drugi Fuossov model
- Eksperimentalni dokazi ionske asocijacije
- Asocijacija vs. koordinacija

ostale teorije

- a) Mayerova virijalna ekspanzija osmotskog tlaka
- b) *Mean Spherical Approximation*
- c) *Higher level theories*
- d) numeričke simulacije

Kako zamišljamo građu otopine?

tzv. primitivni model

- ioni - tvrde, nestlačive kugle s električkim nabojem $z_i e_0$
- otapalo – dielektrični fluidni kontinuum

model ionskog oblaka



Peter Debye (1884-1966)

Nobelova nagrada
1936.

model ionskog oblaka



Erich Hückel (1896 – 1980)

model ionskog oblaka

model Debye-a i Hückela

- 1. pristup – vrijedi za razrijeđene otopine

model Debye-a i Hückela

$$W_{\alpha\beta} = z_{\beta} e \varphi(r)$$

rad potreban da se ion β
dovede od beskonačne
udaljenosti do udaljenosti r od
iona α

model Debye-a i Hückela

- prema klasičnoj Boltzmann-Maxwellovoj statistici gustoća naboja na udaljenosti r od iona α

$$\rho(r) = \frac{1}{V} \sum_{\beta} z_{\beta} e \cdot \exp\left(-\frac{W_{\alpha\beta}}{k_B T}\right)$$

model Debye-a i Hückela

Iz prethodnih jednadžbi \rightarrow Poisson-Boltzmannova jednadžba:

$$\nabla^2 \varphi(r) = -\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_r V} \sum_I N_I z_I \cdot \exp\left(\frac{-z_I e \varphi(r)}{k_B T}\right)$$

model Debye-a i Hückela

- limitiramo slučaj:
- potencijalna energija ionskih interakcija puno manja od energije termalnog gibanja iona

$$W_{\alpha\beta} = z_{\beta} e \varphi \ll k_B T$$

model Debye-a i Hückela

$$\nabla^2 \varphi(r) = -\frac{e \varphi}{\epsilon_0 \epsilon_r V k_B T} \sum_I N_I z_I^2$$

model Debye-a i Hückela

$$\varphi(r) = -\frac{z_1 e}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r} \cdot \frac{\exp\{-\kappa(r - \sigma)\}}{1 + \kappa \sigma}$$

model Debye-a i Hückela

prosječna debljina ionske atmosfere
Debye-va duljina
najvjerojatnija udaljenost ion-protuion

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{e^2 \sum_I N_1 z_1^2}} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r RT}{2F^2 I_c}}$$

- uvrštavanjem brojčanih vrijednosti za F , $\epsilon(\text{H}_2\text{O})$ i R i za $T = 298,15 \text{ K}$

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{0,3043 \text{ nm}}{(I_c / \text{mol dm}^{-3})^{1/2}}$$

$I_c / \text{mol dm}^{-3}$	κ^{-1} / nm
0,01	3,04
0,1	0,96
0,3	0,3

model Debye-a i Hückela

ionska jakost

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_I c_I z_I^2$$

G. N. Lewis i M. Randall, 1921.

model Debye-a i Hückela

$$-\lg \gamma_I = \frac{A_c z_I^2 \sqrt{I_c / c^\circ}}{1 + \kappa \sigma}$$

model Debye-a i Hückela

$$A_c (\text{voda}, 298,15 \text{ K}) = 0,509$$

$$A_c (\text{voda}, 273,15 \text{ K}) = 0,492$$

$$A_c (\text{voda}, 373,15 \text{ K}) = 0,571$$

model Debye-a i Hückela

$$-\lg \gamma_I = \frac{A_b z_I^2 \sqrt{I_b / b^\circ}}{1 + \kappa \sigma}$$

model Debye-a i Hückela

$$A_b(\text{voda}, 298,15 \text{ K}) = 0,511$$

$$A_b(\text{voda}, 273,15 \text{ K}) = 0,492$$

$$A_b(\text{voda}, 373,15 \text{ K}) = 0,596$$

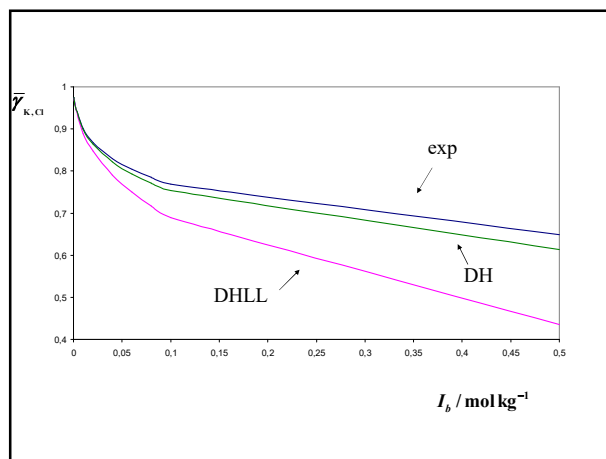
model Debye-a i Hückela

$$-\lg \bar{\gamma}_{\pm} = \frac{A_c |z_+ z_-| \sqrt{I_c / c^\circ}}{1 + \kappa \sigma}$$

Debye-Hückel limiting law (DHLL) granični zakon Debye-a i Hückela

u vrlo razrijeđenim otopinama ($c \leq 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) polumjer ionske atmosfere postaje mnogo veći od polumjera iona; zanemaruje se $\kappa \sigma$

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



anomalija jakih elektrolita

$b_{\text{HCl}} / \text{mol kg}^{-1}$	$\bar{\gamma}_{\text{HCl}}$
0,0005	0,975
0,001	0,965
0,005	0,928
0,01	0,904
0,05	0,83
0,1	0,796
0,5	0,757
1	0,809
2	1,009
4	1,762
6	3,22
8	5,9
10	10,44
12	17,25
14	27,3
16	42,4

Model ionskog oblaka

c) proširenja modela Debye-a i Hückela

- “egzaktno” rješenje Poisson-Boltzmannove jednačbe
- virijalno proširenje zakon Debye-a i Hückela

ionska asocijacija

- Bjerrumova teorija
- Foussova revizija
- Drugi Foussov model
- Eksperimentalni dokazi ionske asocijacije
- Asocijacija vs. koordinacija

Ravnoteže u elektrolitnim otopinama

ionske interakcije

- model ionskog oblaka
- ionska asocijacija
- ostale teorije

ionska asocijacija

- Bjerrumova teorija ionske asocijacije (1926)
- Foussova revizija
- Eksperimentalni dokazi ionske asocijacije

Bjerrumova teorija



Niels Bjerrum (1879-1958)

Bjerrumova teorija

- primitivni model
- potpuna ioniziranost elektrolita
- interakcije između susjednih iona
- vjerojatnost da se ion α nađe na nekoj udaljenosti od iona β

Bjerrumova teorija

$$C \cdot \left\{ \exp\left(\frac{-W_{\alpha\beta}}{k_B T}\right) \right\} \cdot 4\pi r_{\alpha\beta}^2 = C \cdot \left\{ \exp\left(-\frac{z_\alpha z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{\alpha\beta} k_B T}\right) \right\} \cdot 4\pi r_{\alpha\beta}^2$$

Bjerrumova teorija

- gustoća vjerojatnosti ima minimum na karakterističnoj “kritičnoj” udaljenosti q :

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

voda, 25 °C, $q = 3,6 \text{ \AA}$

Bjerrumova teorija

- asocirani ionski par

$$\alpha = 4\pi C \int_\sigma^q r^2 \left\{ \exp\left(\frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T r}\right) \right\} dr$$

- stupanj asocijacije – udjel ionskih parova u ukupnoj koncentraciji simetričnog binarnog elektrolita

Bjerrumova teorija

$$K_c(\text{assn.}) = \frac{\alpha c^\circ}{(1-\alpha)^2 c}$$

koncentracijska konstanta stabilnosti ionskog para

$$K^s(\text{assn.}) = \frac{\alpha c^\circ}{(1-\alpha)^2 (\bar{\gamma}_\pm)^2 c}$$

Bjerrumova teorija

Fuossova korekcija Bjerrumove teorije

- matematičke korekcije Bjerrumove teorije
- alternativni pristup bez proizvoljnosti izbora q

Bjerrumova teorija

Fuossova korekcija Bjerrumove teorije

$$K^{\circ}(\text{assn.}) = \frac{4\pi\sigma^4 L}{q} \cdot \exp\left(\frac{2q}{\sigma}\right)$$

eksperimentalni dokazi za teoriju asocijacije

konduktometrijska mjerenja
elektronski spektri
ramanski spektri
ultrazvučna apsorpcija

ostale teorije

- J. E. Mayer
- opći sustavni model, također zasnovan na primitivnom modelu
- matematički složeniji od D&H i Bjerrumovog modela
- nastaju tzv. ionski klasteri

ostale teorije

Teorije više razine
(*Higher level theories*)

napuštanje originalnog primitivnog modela

Born-Oppenheimerova razina

Schrödingerova razina

ostale teorije

- numeričke simulacije
- Monte Carlo metoda
- metode tzv. molekulske dinamike

numeričke simulacije

- a) Monte Carlo metoda (stohastička)
- b) molekulska dinamika (deterministička)

Ravnoteže u elektrokemijskim člancima

- elektrokemijski sustav - pretvaranje energije kemijskih procesa u električnu energiju
- prijenos naboja između elektronskog vodiča (elektrode) i ionskog vodiča (otopine elektrolita)
- uspostava razlike potencijala
- – elektromotivnost, ravnotežni napon (*elektromotorna sila*)
- elektrokemijski članci - dvije elektrode odvojene nekom elektrolitnom otopinom

vrste članaka

- galvanski članak
- elektrolitni članak

- elektrode:
- krutine (Pt, Au)
- tekući metali (Hg, amalgami)
- ugljik (grafit)
- poluvodiči (Si)

- elektroliti:
- otopine koje sadrže H^+ , Na^+ , Cl^- ione u vodenim ili nevodnim otapalima
- vodljivi polimeri
- kruti elektroliti

- mjerenje:
- općenito se mjeri razlika potencijala (napon) između dviju elektroda (cca 1 V)
- voltmetar
- mjerimo razliku potencijala; elektromotivnost ili elektromotornu silu (povijesni naziv)
- razlika električnih potencijala kada se sva kemijska energija pretvara u električnu

- ukupna reakcija u članku - reakcije na obje elektrode
- radna (ili indikatorska) elektroda
- referentna elektroda
- referentne elektrode:
- standardna vodikova elektroda
- kalomel elektroda (0,242 V)
- Ag/AgCl elektroda (0,197 V)

indikatorske elektrode

- elektrode prve vrste
- elektrode druge vrste
- elektrode treće vrste
- redoks-elektrode

elektrode prve vrste

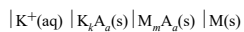
- atomi kovine u ravnoteži s pripadnim kationima u otopini
- bakar uronjen u otopinu iona Cu^{2+}

elektrode druge vrste (drugog reda)

- kovina presvučena poroznim slojem neke slabo topljive soli te kovine i uronjena u otopinu koja sadrži ione koji grade tu slabo topljivu sol
- srebro presvučeno slojem srebrova jodida i uronjeno u otopinu jodidnih iona

elektrode treće vrste

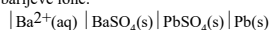
- sastoje se od
- kovine M
 - sloja soli kovine M i aniona A, $M_m A_n$
 - sloja soli aniona A i kovine K, $K_k A_n$
 - otopine koja sadrži ione kovine K



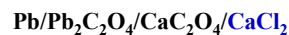
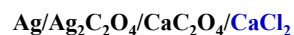
reverzibilne su na ione K, M i A.

primjer

olovo prekriveno slojem olovnog sulfata i barijeva sulfata, te uronjeno u otopinu koja sadrži barijeve ione:



elektrode treće vrste

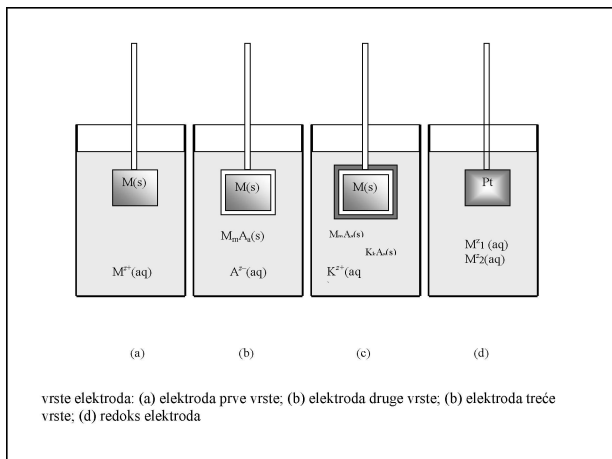


redoks-elektrode

- elektrode kod kojih materijal same elektrode (kovina) ne sudjeluje u redoks reakciji
- npr. Pt elektroda uronjena u otopinu $\text{Sn}(\text{IV})$ i $\text{Sn}(\text{II})$ iona

vodikova elektroda

- poseban slučaj redoks-elektrode



Daniellov članak

- John Frederic Daniell (1790-1845)

Daniellov članak

$$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-}$$

$$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}$$

$$\text{Zn(s)} | \text{ZnSO}_4(\text{aq}) || \text{CuSO}_4(\text{aq}) | \text{Cu(s)}$$

granica faza

$$E = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}}$$

$$E = \lim_{I \rightarrow 0} (\varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}})$$

$$E = \varphi_{\text{D}} - \varphi_{\text{L}}$$

- jedna elektroda kao ishodište, njezin potencijal jednak nuli - standardna vodikova elektroda (*Standard Hydrogen Electrode*, SHE)
 - odabir standardne elektrode omogućuje definiranje elektrodnih potencijala
 - elektrodni potencijal neke elektrode (E) je električni potencijal te elektrode u odnosu na SHE
- $$E(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{SHE}}$$
- $$E(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = \varphi_{\text{Zn}} - \varphi_{\text{SHE}}$$

$$E(\text{Zn(s)}|\text{ZnSO}_4(\text{aq})|\text{CuSO}_4(\text{aq})|\text{Cu(s)}) =$$

$$E(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn})$$

$$E_{\text{cl}} = E(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn})$$

$$E_{\text{cl}} = E_{\text{D}} - E_{\text{L}}$$

- standardni elektrodni potencijal E°
- definicija

$$E^\circ = E_{\text{D}}^\circ - E_{\text{L}}^\circ$$

- standardni elektrodni potencijali u vodenim otopinama pri 25° C

	E° /V
• $\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.04
• $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.92
• $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.76
• $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71
• $\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.38
• $\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66
• $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83
• $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
• $\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0.74
• $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.41

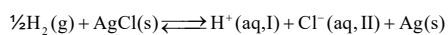
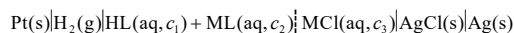
Definicija i interpretacija pH

Sørensen 1909.

$$\text{pH} = -\lg \frac{[\text{H}^+]}{c^\circ}$$

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) = -\lg \frac{[\text{H}^+]\gamma_{\text{H}}}{c^\circ}$$

Definicija i interpretacija pH



$$E = E^\circ - \frac{RT \ln 10}{\nu F} \lg \frac{a(\text{H}^+)_{\text{I}} \cdot a(\text{Cl}^-)_{\text{II}} \cdot a(\text{Ag})}{a(\text{AgCl}) \cdot \sqrt{a(\text{H}_2)}} + E_3$$

Definicija i interpretacija pH

- Bates-Guggenheim konvencija:

$$-\lg \gamma_{\text{Cl}, \text{H}}^{\text{BG}} = \frac{A_c \sqrt{I_c / c^\circ}}{1 + B\sigma \sqrt{I_c / c^\circ}}$$

prema dogovoru: $B \cdot \sigma = 1,5 \rightarrow r(\text{Cl}) = 4,6 \text{ \AA}$

Definicija i interpretacija pH

$$E = E^\circ - \frac{RT \ln 10}{\nu F} \lg \frac{[\text{Cl}^-] \gamma_{\text{Cl}}^{\text{BG}}}{c^\circ} + \frac{RT \ln 10}{\nu F} \lg \frac{[\text{H}^+] \gamma_{\text{H}}^{\text{BG}}}{c^\circ}$$

$$= E^\circ - \frac{RT \ln 10}{\nu F} \lg \frac{[\text{Cl}^-] \gamma_{\text{Cl}}^{\text{BG}}}{c^\circ} + \frac{RT \ln 10}{\nu F} \text{pH}$$

Definicija i interpretacija pH

difuzijski potencijal:

$c(\text{HCl})/c^\circ$	E/mV	ΔpH
1	14,1	0,24
0,1	4,6	0,078
0,01	3,0	0,051

Definicija i interpretacija pH

sastavi standardnih otopina:

- KH tartarat
- KH ftalat
- KH_2PO_4 i Na_2HPO_4 (različiti omjeri)
- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Definicija i interpretacija pH

- u praksi se ne rabi vodikova elektroda
- rabi se najčešće staklena elektroda

odziv elektrode?

tzv. Nernstovski nagib 59,17 mV pri 25 °C

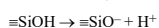
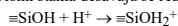
staklena elektroda

osjetljiva na vodikove ione

koristi se za određivanje pH

srebrna žice prevučena slojem AgCl i uronjena u otopinu HCl i staklena membrana

na površini stakla dešavaju se reakcije nabijanja amfoternih skupina



elektromotorna sila staklene elektrode

$$E = E^\circ + \alpha \frac{RT \ln 10}{F} \lg a(\text{H}^+)$$

gdje je α odstupanje od idealnog stanja ($0,95 \leq \alpha \leq 1$), odnosno

$$E = E^\circ - \alpha \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH}$$

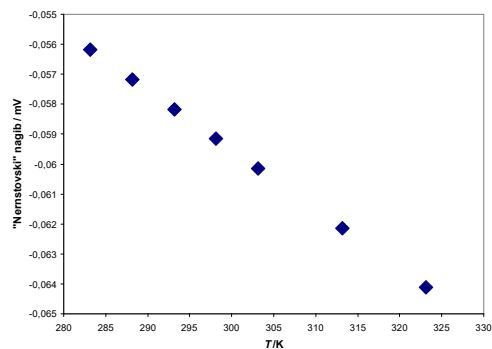
Definicija i interpretacija pH

u uvjetima $I_c \leq 0,1c^\circ$, $2 < \text{pH} < 12$ vrijedi:

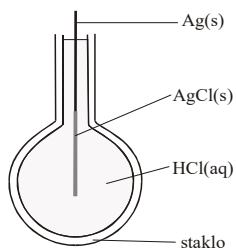
$$\text{pH} \approx -\lg \left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} \bar{\gamma}_{\pm} \right)$$

ion-selektivne elektrode

- elektrodni potencijal ovisi o koncentraciji jedne vrste iona
- membranske elektrode, na membrani se uspostavlja ravnoteža reakcije **izmjene iona** između otopine i čvrste faze u membrani
- senzitivne su na ione sadržane u čvrstoj fazi membrane (npr. ione vodika, bakra, željeza, cinka, kalcija, olova, kloridne, fluoridne, cianidne ione...)



staklena elektroda



staklena elektroda

- 1905. uočeno selektivno djelovanje stakla
- 1919. proizvedena prva staklena elektroda
- 1930. započinje intenzivna primjena – problem pojačala
- debljina staklene membrane 30-100 μm
- električni otpor $10^6 - 10^9 \Omega$
- unutarnja referentna elektroda Ag/AgCl, ponekad Thalamid referentna elektroda

staklena elektroda

- alkalijska pogreška
- kiselinska pogreška
- $2 \leq \text{pH} \leq 12$

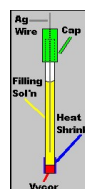
ion-selektivne elektrode

- staklene elektrode za druge monovalentne katione
- ion selektivne elektrode s čvrstom membranom
- selektivne elektrode s heterogenom čvrstom membranom
- selektivne elektrode s tekućom membranom
- enzimске elektrode

referentne elektrode

- dobro definiran i stalan potencijal
- najčešće elektrode druge vrste sa stalnim sastavom otopine
- kalomelova elektroda
- Ag/AgCl elektroda

Ag | AgCl elektroda



- zasićena Ag | AgCl elektroda
- $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol dm}^{-3}$
- $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$
- $c(\text{KCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$

Ag | AgCl elektroda

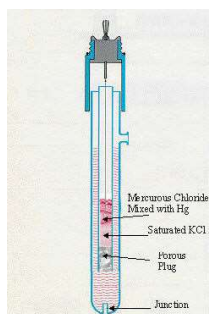
Potencijal (E/mV) referentne elektrode srebro-srebrov klorid (Ag/AgCl)
(prema H. Galster, *pH Measurement*, VCH, Weinheim, 1991.)

[KCl]/mol dm ⁻³	$\theta/^\circ\text{C}$					
	10	15	20	25	30	40
1	244,4	241,8	239,6	236,3	233,4	227,3
3	217,4	214,0	210,5	207,0	203,4	196,1
zasićena otopina	211,5	206,8	201,9	197,0	191,9	181,4

kalomelova elektroda

- $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-$
- $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{kalomel}$

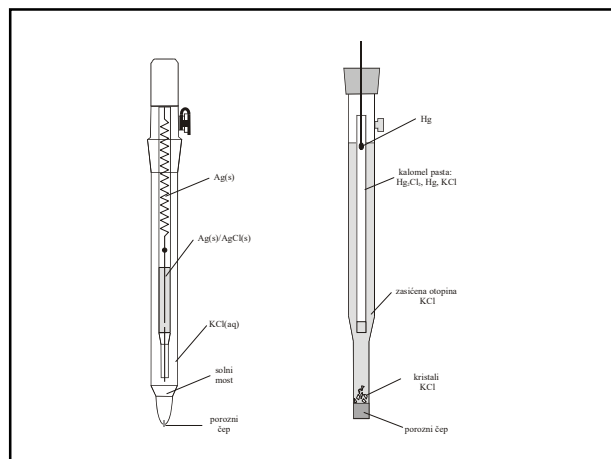
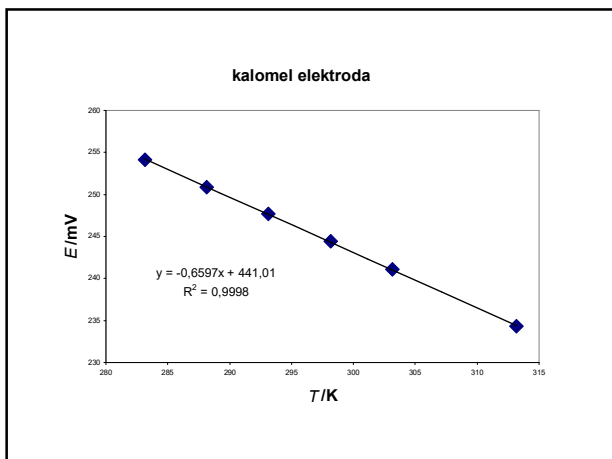
kalomelova elektroda



kalomelova elektroda

Potencijal (E/mV) referentne kalomelove elektrode ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$)
(prema D. J. G. Ives and i G. J. Janz, *Reference Electrodes*, Academic Press, New York, London, 1961.)

[KCl]/mol dm ⁻³	$\theta/^\circ\text{C}$					
	10	15	20	25	30	40
0,1	334,3		334,0	333,7	333,2	331,6
1,0	283,9		281,5	280,1	278,6	275,3
zasićena otopina	254,1	250,9	247,7	244,4	241,1	234,3



- ### referentne elektrode
- $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4 \mid \text{K}_2\text{SO}_4$
 - nevodeni medij:
 - $\text{Ag} \mid \text{Ag}^+$ ($0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ u CH_3CN)

- ### kombinirana elektroda
- staklena i referentna elektroda u jednom staklenom nosaču
 - referentna elektroda gotovo uvijek Ag/AgCl

