

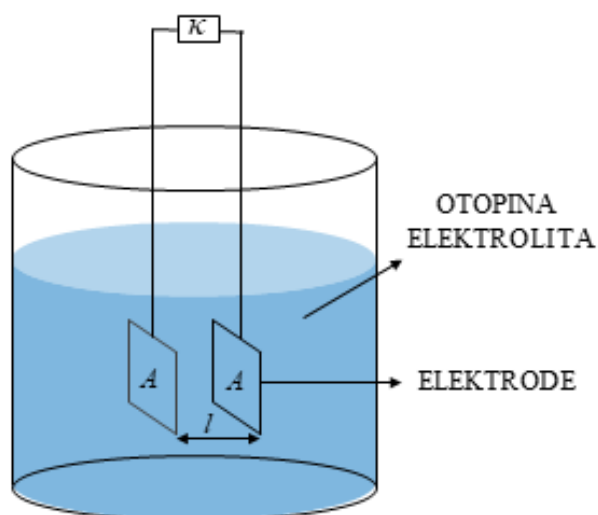
§ 2. ELEKTROKEMIJA

2.1. Ionika

Z44. Jaki elektroliti su tvari koje u otopinama u potpunosti disociraju na ione.

- a) Konduktometrijska ćelija (slika 28.) izbaždarena je pri 25 °C vodenom otopinom KCl koncentracije $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ i električne provodnosti $1,4087 \text{ mS cm}^{-1}$ te je izmjeren otpor od 688Ω . Izračunajte konstantu konduktometrijske ćelije.

(R: $K_{\text{cell}} = 0,969 \text{ cm}^{-1}$)



Slika 28. Shema konduktometrijske ćelije uronjene u otopinu elektrolita.

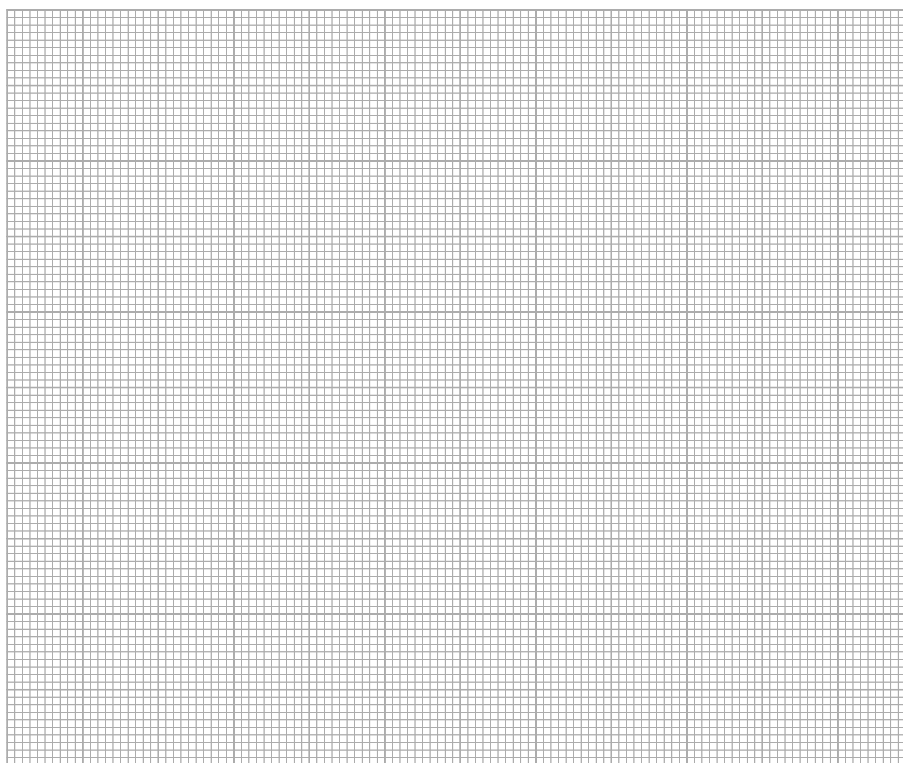
- b) Izbaždarenom konduktometrijskom ćelijom izmjereni su otpori niza otopina HCl različitih koncentracija (tablica 7.).

Tablica 7. Koncentracijska ovisnost otpora vodene otopine HCl izmjerenih konduktometrijskom ćelijom ($K_{\text{cell}} = 0,969 \text{ cm}^{-1}$) pri 25 °C.

$c / \text{mol dm}^{-3}$	R / Ω	$(c / \text{mol dm}^{-3})^{1/2}$	$\Lambda / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
0,0005	4585,7		
0,0010	2299,9		
0,0050	466,2		
0,0100	235,2		

Upotpunite tablicu 7. s vrijednostima korijena koncentracija HCl i molarnim provodnostima otopina HCl.

- c) Nacrtajte graf ovisnosti molarne provodnosti HCl o korijenu njezine koncentracije prema podacima iz tablice 7.

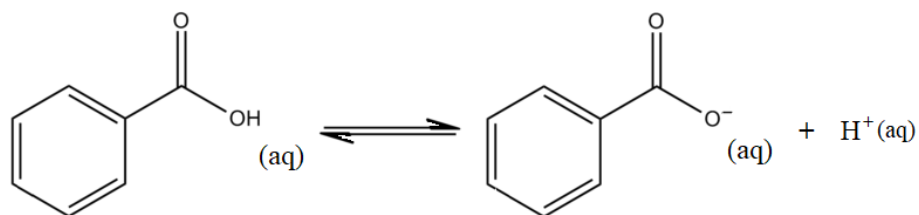


Slika 29. Ovisnost molarne provodnosti HCl o korijenu njezine koncentracije prema podacima iz tablice 7.

- d) Pri 25 °C izračunajte molarnu provodnost vodene otopine HCl pri beskonačnom razrjeđenju.

(R: $\Lambda_0 = 425,7 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)

Z45. Benzojeva kiselina (C_6H_5COOH) se upotrebljava pri konzerviranju hrane, jer ima antibakterijska svojstva. Ova slaba kiselina u vodi djelomično disocira



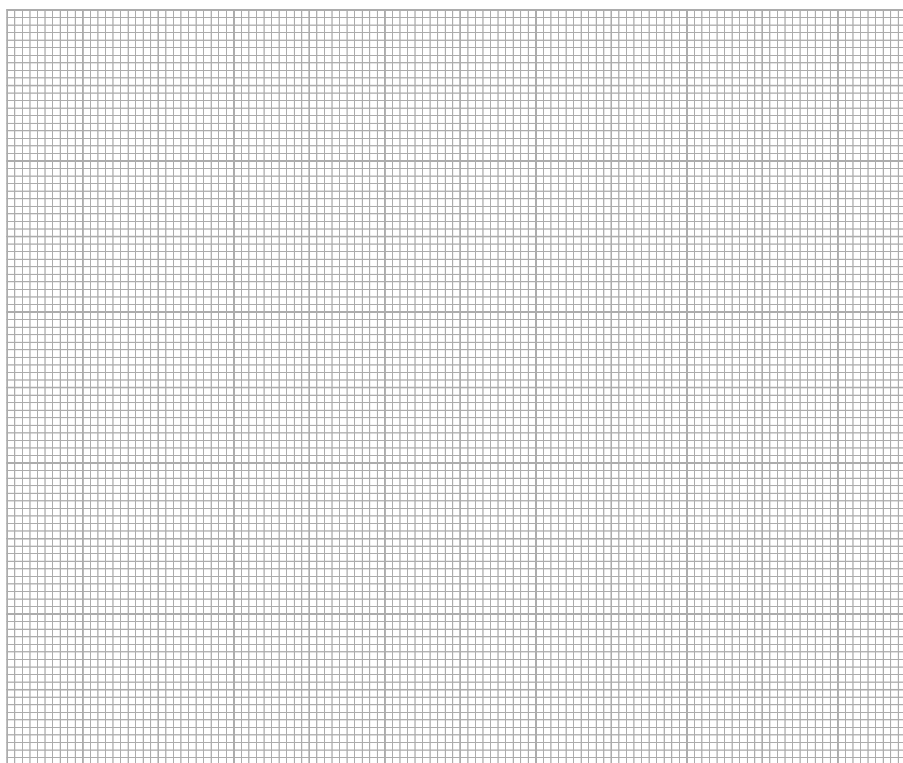
Određene su molarne provodnosti otopinama benzojeve kiseline (tablica 8.).

Tablica 8. Molarne provodnosti vodenih otopina benzojeve kiseline različitih koncentracija pri 25 °C.

$10^4 c / \text{mol dm}^{-3}$	$\Lambda / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	$\kappa / \mu\text{S cm}^{-1}$	$\Lambda^{-1} / \text{mmol S}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
3,83	112,8		
2,93	125,3		
2,62	130,9		

a) U potpunosti tablicu 8. s pripadajućim vrijednostima električnih provodnosti (u $\mu\text{S cm}^{-1}$) i recipročnim vrijednostima molarnih provodnosti (u $\text{mmol S}^{-1} \text{ cm}^{-2}$).

- b) Nacrtajte graf ovisnosti recipročne vrijednosti molarne provodnosti o električnoj provodnosti otopine benzojeve kiseline prema podacima iz tablice 8.



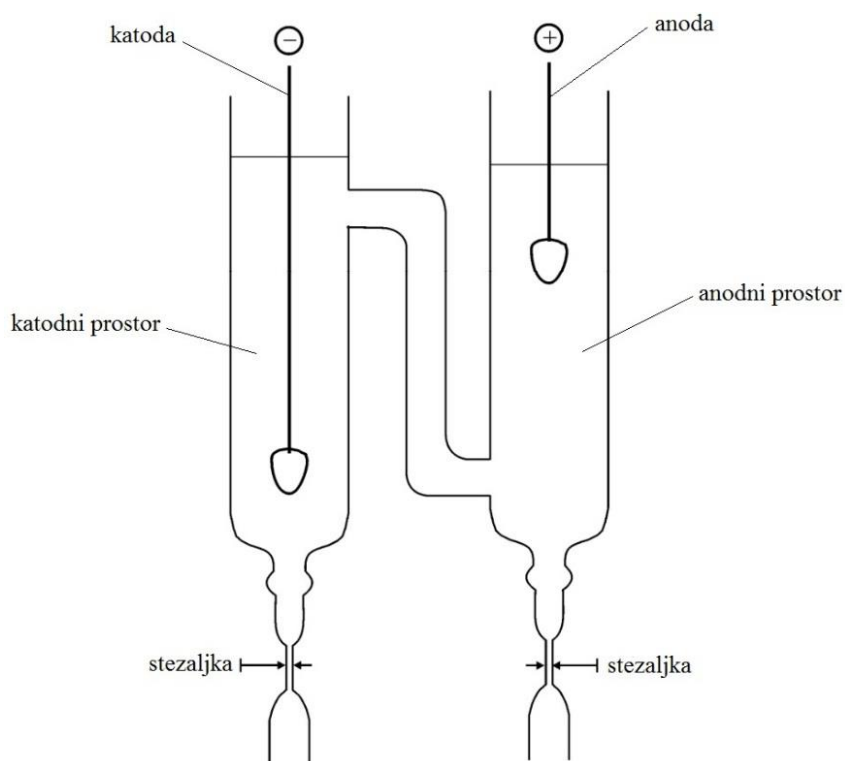
Slika 30. Konduktometrijsko mjerenje prema podacima iz tablice 8.

- c) Na temelju Ostwaldovog zakona razrjeđenja odredite koncentracijsku konstantu disocijacije benzojeve kiseline u vodi pri 25 °C i izrazite je u mol dm⁻³.
(R: $K_a = 6,24 \cdot 10^{-5}$ mol dm⁻³)

d) pK_a vrijednost benzojeve kiseline u vodi pri 40 °C iznosi 4,327. Koliki je pH otopine benzojeve kiseline koncentracije 0,3 mmol dm⁻³ pri 40 °C. Pretpostavite idealno ponašanje iona u otopini.

(R: pH = 4,01)

Z46. Prijenosni broj iona je udio električne struje koju otopinom prenese neka ionska vrsta. U Hittorfovom aparatu (slika 31.) nalazi se vodena otopina HCl koncentracije $1,04 \text{ mol dm}^{-3}$. Nakon 47 min elektrolize otopine strujom jakosti $0,50 \text{ A}$ ionski selektivnom elektrodom određeno je da se koncentracija Cl^- iona u anodnom prostoru smanjila na $0,934 \text{ mol dm}^{-3}$.



Slika 31. Hittorfova aparatura za određivanje prijenosnog broja iona.⁵

a) Napišite polureakcije koje se odvijaju na katodi i anodi u Hittorfovom aparatu.

⁵ N. Kallay, S. Žalac, D. Kovačević, T. Preočanin, A. Čop, *Osnovni praktikum fizikalne kemije*, Zavod za fizikalnu kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2002, str. 29.

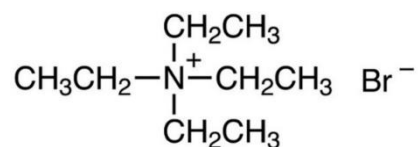
b) Ako volumen anodnog prostora iznosi 113,5 mL odredite prijenosni broj H^+ i Cl^- iona pri 25 °C u vodenoj otopini HCl.

(R: $t(H^+) = 0,823$ i $t(Cl^-) = 0,177$)

c) Objasnite zašto je prijenosni broj H^+ iona enormno veći od prijenosnog broja Cl^- iona u vodenoj otopini HCl pri 25 °C.

d) Izračunajte molarnu provodnost H^+ i Cl^- iona pri beskonačnom razrjeđenju, ako su poznate molarne provodnosti pri beskonačnom razrjeđenju HNO_3 , NaCl i $NaNO_3$ koje pri 25 °C iznose $421,3 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $126,2 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ i $121,6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.
(R: $\lambda_0(H^+) = 350,6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ i $\lambda_0(Cl^-) = 75,3 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)

Z47. Tetraetilamonijev bromid (TEABr) je kvaterna amonijeva sol koja u vodi u potpunosti disocira na tetraetilamonijeve katione i bromidne anione (slika 32.).



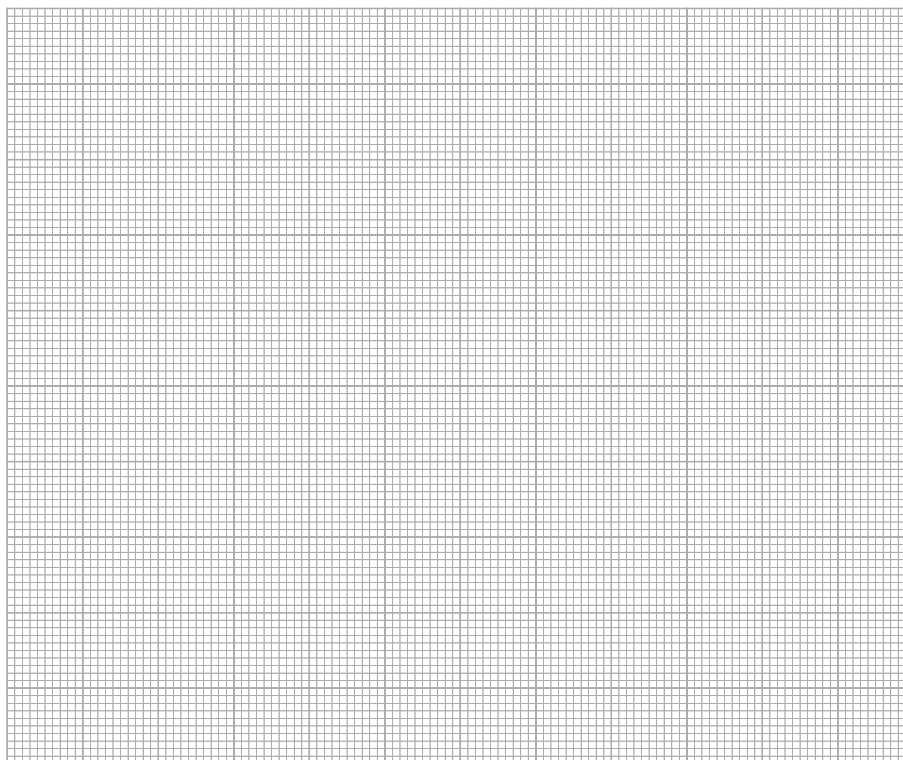
Slika 32. Struktura tetraetilamonijeva kationa i bromidnog aniona.

Osim u vodi, ova sol u potpunosti disocira i u nekim organskim otapalima poput smjese nitrobenzena i tekućeg broma. Kako bi se istražio mehanizam ionske vodljivosti TEABr u ovom organskom otapalu, priređene su otopine TEABr-a različitih koncentracija u smjesi nitrozobenzena i broma volumnog omjera 2:3. Priređenim otopinama konduktometrom izmjerene su električne provodnosti iz kojih su kasnije izračunate molarne provodnosti (tablica 9.).

Tablica 9. Utjecaj koncentracije TEABr na molarnu provodnost otopine TEABr priređene u smjesi nitrobenzena i tekućeg broma volumnog omjera 2:3 pri 16 °C.

$c / \text{mmol dm}^{-3}$	$A / \text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$	$(c / \text{mmol dm}^{-3})^{1/2}$
3,5	93,8	
5,0	53,5	
6,0	30,1	
7,2	5,6	

a) Nadopunite tablicu 9. s vrijednostima korijena koncentracija TEABr i nacrtajte grafički prikaz ovisnosti molarne provodnosti o korijenu koncentracije TEABr.



Slika 33. Ovisnost molarne provodnosti o korijenu koncentracije TEABr prema podacima iz tablice 9.

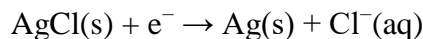
- b) Prema podacima iz tablice 9. pri 16 °C izračunajte molarnu provodnost pri beskonačnom razrjeđenju otopine TEABr u smjesi otapala nitrobenzena i broma.
(R: $\Lambda_0 = 296,9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)

c) Nezavisnim eksperimentom pri 16 °C određen je prijenosni broj Br^- iona pri beskonačnom razrjeđenju u otopini TEABr-a priređenoj u smjesi nitrobenzena i broma volumnog omjera 2:3. Ako navedeni prijenosni broj iznosi 0,82 izračunajte molarnu provodnost Br^- iona pri beskonačnom razrjeđenju u toj otopini pri 16 °C.

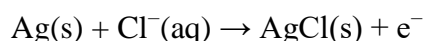
(R: $\lambda_0 = 243,5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)

d) Molarna provodnost Br^- iona pri beskonačnom razrjeđenju otopine TEABr u smjesi nitrobenzena i broma volumnog omjera 2:3 je oko četiri puta veća od molarne provodnosti Br^- iona pri beskonačnom razrjeđenju otopine TEABr u vodi. Kako objašnjavate ovakvu veliku razliku u molarnoj provodnosti Br^- iona pri beskonačnom razrjeđenju u ova dva otapala?

Z48. U Hittorfovoj aparaturi pri 25 °C je provedena elektroliza otopine kalijeva klorida masenog udjela 0,14941 % uz elektrode od srebra presvućene s poroznim slojem srebrova klorida. Tijekom elektrolize na katodi su se oslobađali kloridni ioni

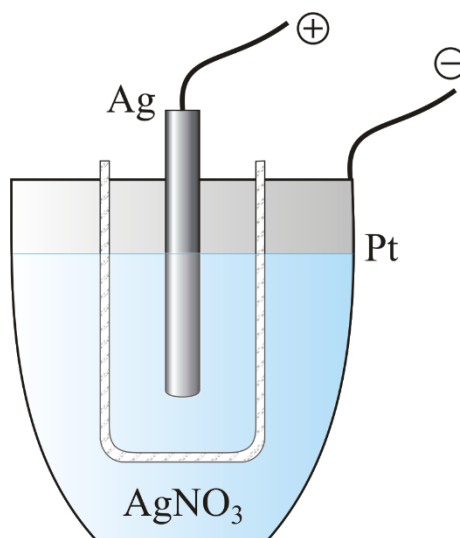


dok su se na anodi trošili



Nakon elektrolize ustanovljeno je da se maseni udio kalijeva klorida u katodnom prostoru povećao na 0,19404 %.

a) Kako bi se odredio protekao naboj, u seriju sa Hittorfovom aparaturom spojen je srebrni kulometar. Srebrni kulometar sastoji se od platinskog lončića koji djeluje kao katoda. U lončiću je otopina čistog srebrovog nitrata. Anoda je štapić od čistog srebra i nalazi se u poroznoj posudi koja sprječava da čestice koje se otkinu s anode dođu do katode (slika 34.).



Slika 34. Srebrni kulometar.⁶

Napišite polureakciju koje se odvijaju na katodi srebrnog kulometra. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

⁶ E. Generalic, <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=srebrni+kulometar> (datum pristupa: 2.7.2021.)

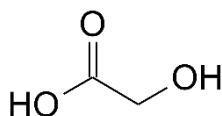
b) Vaganjem platinskog lončića prije i poslije elektrolize određeno je da se 160,24 mg srebra deponiralo u kulometru. Izračunajte količinu elektrike koja je prošla kroz kulometar.

(R: $Q = 143,3 \text{ C}$)

c) Odredite prijenosni broj kloridnih iona u otopini kalijeva klorida, ako masa otopine u katodnom prostoru iznosi 120,99 g. U izračunu zanemarite prijenos molekula vode iz katodnog u anodni prostor i obrnuto.

($t(\text{Cl}^-) = 0,51$)

Z49. Glikolna kiselina je α -hidroksikiselina (slika 35.) koja se učestalo nalazi u sastavu kozmetičkih preparata.



Slika 35. Struktura glikolne kiseline.

- a) Glikolna kiselina u vodi djelomično disocira na H^+ i glikolne ione pa spada u slabe elektrolite. Napišite jednadžbu kemijske reakcije disocijacije glikolne kiseline u vodi.
- b) Vodena otopina glikolne kiseline koncentracije $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ima provodnost $273 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$. Molarna provodnost pri beskonačnom razrjeđenju iona H^+ iznosi $350 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, a aniona glikolne kiseline $41 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Izračunajte stupanj disocijacije glikolne kiseline pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
(R: $\alpha = 0,58$)

c) Izračunajte koncentracijsku konstantu ravnoteže disocijacije glikolne kiseline u vodi pri 25 °C i tlaku 1 bar.

(R: $K_a = 9,7 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$)

Z50. U konduktometrijskoj ćeliji napunjenoj vodenom otopinom kalijeva klorida koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ izmjeren je otpor od $24,36 \text{ } \Omega$. U istoj konduktometrijskoj ćeliji napunjenoj vodenom otopinom octene kiseline koncentracije 10 mmol dm^{-3} pri istoj temperaturi izmjeren je otpor od $1982 \text{ } \Omega$, a otpor destilirane vode pomoću koje su pripravljene otopine iznosio je $21 \text{ k}\Omega$.

a) Napišite jednadžbu kemijske reakcije disocijacije octene kiseline u vodi pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

b) Poznato je da pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ molarna provodnost otopine KCl koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ iznosi $128,8 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Odredite molarnu provodnost vodene otopine octene kiseline zadane koncentracije uz korekciju provodnosti za otapalo.

(R: $\Lambda = 14,34 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)

c) Molarna provodnost pri beskonačnom razrjeđenju H^+ iona iznosi $349,6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, a acetatnog aniona $40,9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Izračunajte stupanj disocijacije octene kiseline pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

(R: $\alpha = 0,0367$)

- d) Izračunajte koncentracijsku konstantu disocijacije octene kiseline u vodi pri 25 °C.
(R: $K_a = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

Z51. Konduktometrijskim mjerenjima se mogu odrediti standardne konstante otapanja u vodi slabo topljivih soli poput magnezijeva fluorida.

a) Napišite jednadžbu kemijske reakcije otapanja magnezijeva fluorida u vodi pri 25 °C i tlaku od 1 bar. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

b) Pri 25 °C i beskonačnom razrjeđenju ionska molarna provodnost F^- iona iznosi 54,4 $S\ cm^2\ mol^{-1}$, a prienosni broj F^- iona iznosi 0,51. Kolika je vrijednost molarne provodnosti otopine magnezijeva fluorida pri tim uvjetima?

(R: $\Lambda_0 = 213,3\ S\ cm^2\ mol^{-1}$)

- c) Nakon što je uspostavljena ravnoteža između otopljenog magnezijeva fluorida i otopine izmjerena je električna provodnost te otopine i ultračiste vode u kojoj je otopljena sol. Za razliku od provodnosti vode od $2,6 \mu\text{S cm}^{-1}$, otopina je očekivano imala veću provodnost od $50,4 \mu\text{S cm}^{-1}$. Izračunajte topljivost (u mol dm^{-3}) čistog magnezijeva fluorida u vodi pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i tlaku od 1 bar. Pretpostavite idealno ponašanje iona u otopini.

(R: $s = 2,35 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$)

d) Izračunajte standardnu konstantu otapanja magnezijeva fluorida u vodi pri 25 °C i tlaku od 1 bar uz pretpostavku idealnog ponašanja iona u otopini.

(R: $K^{\ominus} = 5,18 \times 10^{-11}$)

Z52. Deionizirana voda (često zvana i ultračista voda) proizvodi se iz destilirane vode primjenom ionskih izmjenjivača.

a) Napišite jednadžbu kemijske reakcije autoprotolize vode.

b) Otpor konduktometrijske ćelije ($K_{\text{cell}} = 20,63 \text{ m}^{-1}$) uronjene u svježe pripravljenu deioniziranu vodu pri $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ iznosi $3,75 \text{ M}\Omega$. Odredite standardnu konstantu autoprotolize vode pri $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ uz pretpostavku idealnog ponašanja iona, ako molarna provodnost H^+ i OH^- iona pri beskonačnom razrjeđenju iznosi $349,8 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ i $198,6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

(R: $K^{\circ} = 1 \times 10^{-14}$)

c) Izračunajte pH svježe pripravljene deionizirane vode pri 25 °C uz pretpostavku idealnog ponašanja iona.

(R: pH = 7,0)

d) Kako objašnjavate činjenicu da se provodnost svježe pripravljene deionizirane vode povećava, a pH smanjuje stajanjem vode u kontaktu sa zrakom.

Z53. Barijev sulfat je slabo topljiva sol u vodi koja se koristi u rendgenologiji kao kontrastno sredstvo prilikom snimanja probavnog sustava rendgenskim zrakama.

a) Napišite jednadžbu kemijske reakcije otapanja barijeva sulfata u vodi.

b) Standardna konstanta produkta topljivosti barijeva sulfata u vodi pri 25 °C iznosi $9,2 \times 10^{-11}$. Izračunajte topljivost barijeva sulfata (u mjernoj jedinici mol dm^{-3}) u čistoj vode pri 25 °C i tlaku od 1 bar. Pretpostavite idealno ponašanje iona u otopini.
(R: $s = 9,6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$)

- c) Primijenite Debye-Hückelov granični zakon i izračunajte topljivost barijeva sulfata (u mjernoj jedinici mol dm^{-3}) u vodenoj otopini kalijeva klorida koncentracije $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i tlaku od 1 bar .

(R: $s = 2,7 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

- d) Kako objašnjavate činjenicu da je topljivost barijeva sulfata veća u otopini kalijeva klorida u odnosu na čistu vodu.

Z54. Koncentracijska konstanta ravnoteže disocijacije octene kiseline ovisi o temperaturi i tlaku, ali i o ionskoj jakosti otopine.

- a) Napišite jednadžbu kemijske reakcije disocijacije octene kiseline u vodi.

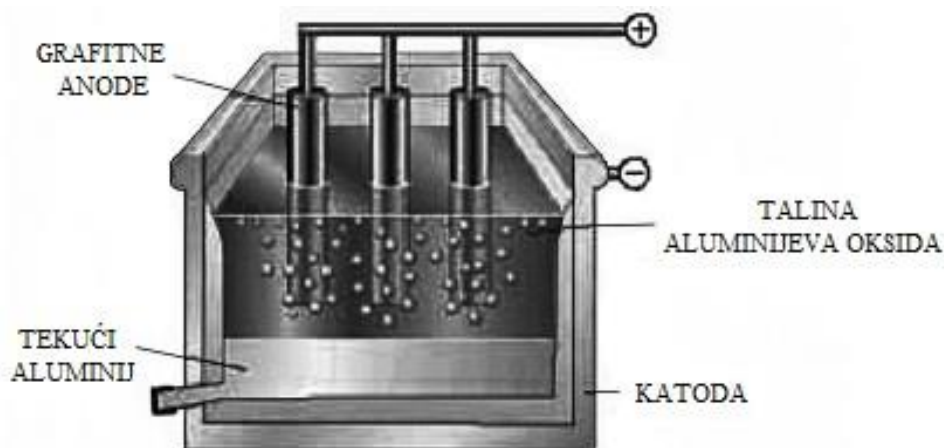
- b) Izračunajte ionsku jakost vodene otopine koja sadrži veliki suvišak litijeva klorida koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ s obzirom na octenu kiselinu čija koncentracija iznosi $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

(R: $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$)

- c) Ako standardna konstanta disocijacije octene kiseline u vodi pri 25 °C iznosi $1,753 \times 10^{-5}$ izračunajte koncentracijsku konstantu disocijacije octene kiseline u vodenoj otopini litijeva klorida koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ pri 25 °C. U računu koristite Debye-Hückelov zakon za određivanje prosječnih koeficijenta aktiviteta.
(R: $K_c = 3,08 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

2.2. Elektrodiika

Z55. Aluminij se industrijski proizvodi elektrolizom taline aluminijeva oksida u Hall–Héroultovoj ćeliji (slika 36.).



Slika 36. Hall–Héroultova ćelija za proizvodnju aluminija.⁷

- a) Tijekom Hall–Héroultova procesa na katodi se izdvaja rastaljeni aluminij, a na grafitnoj anodi se razvija ugljikov(IV) oksid. Napišite polureakcije na katodi i anodi te ukupnu redoks reakciju Hall–Héroultova procesa. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

⁷ C. A. C. Sequeira, D. M. F. Santos, *J. Braz. Chem. Soc.* **20** (2009) 387–406.

b) Koliku masu aluminija proizvede jedna tvornica tijekom jednog dana (24 h), ako se elektroliza odvija pri jakosti struje od 50 kA uz iskorištenje struje od 82 %?

(R: $\Delta m = 330$ kg)

c) Predložite način kojim bi tvornica mogla povećati dnevnu proizvodnju aluminija u Hall–Héroultovoj ćeliji.

- d) Tijekom Hall–Héroultova procesa grafitna anoda se troši i u okoliš se oslobađa ekološki neprihvatljiv CO_2 . Koliki volumen CO_2 proizvede tvornica aluminija tijekom jednog dana (24 h) pri atmosferskom tlaku od 101 325 Pa i 25 °C, ako se elektroliza odvija pri jakosti struje od 100 kA uz iskorištenje struje od 91 %?

(R: $\Delta V = 498 \text{ m}^3$)

Z56. Posrebrivanjem je moguće vratiti stari sjaj raznim srebrnim predmetima.

a) Spoje li se srebrna naušnica na – pol i pločica srebra na + pol baterije napona 1,5 V i unutrašnjeg otpora $0,11 \Omega$ izoliranim žicama i urone li se u $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ vodenu otopinu AgNO_3 doći će do elektrolize. Napišite polureakcije koje se odvijaju na naušnici i pločici srebra pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i tlaku 1 atm. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

b) Koliko je minuta potrebno provoditi spomenutu elektrolizu pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i tlaku 1 atm da bi se na naušnici oblika kugle i volumena $5,1 \text{ cm}^3$ napravio novi sloj srebra debljine 1,2 mm, ako je gustoća srebra pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ $10,49 \text{ g cm}^{-3}$. Zanemarite otpor žice, naušnice i pločice srebra u računu.

(R: $t = 22 \text{ min}$)

- c) Predložite način kojim bi se promatrani proces posrebrivanja naušnice mogao napraviti u kraćem vremenu.

Z57. Jedan od čestih načina zaštite od korozije je presvlačenje površine metala s tankim slojem reaktivnijeg metala. Razmotrite tvornički proces kod kojeg se željezne cilindrične šipke polumjera 17 mm i dužine 2,6 dm žele zaštititi od korozije tako da se na njih elektrodeponira 300 μm debeli sloj nikla. Za te svrhe koristi se katoda od željezne šipke, platinska anoda te elektrokemijska ćelija ispunjena otopinom niklova sulfata heptahidrata koja je priređena otapanjem 4,2 kg soli u 6,8 L vode.

a) Napišite polureakcije koje se događaju na katodi i anodi te ukupnu redoks reakciju opisanog elektroliznog procesa koji se odvija pri 25 °C i 1 atm. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

b) Ukoliko se elektroliza odvija pri jakosti struje od 2,1 kA uz iskorištenje struje od 88 %, koliko je minuta potrebno provoditi spomenutu elektrolizu pri 25 °C i tlaku 1 atm da bi se jedna šipka zaštitila niklom? Gustoća nikla je 8,9 g cm^{-3} pri 25 °C.

(R: $t = 141$ s)

- c) Koliko željeznih šipki se maksimalno može presvući niklom, a da se ne nadopuni ili zamijeni otopina niklova sulfata heptahidrata u elektrokemijskoj ćeliji?

(R: $N = 11$)

Z58. Kadmijska baterija sastavljena je na sljedeći način: jedan polučlanak sastoji se od kadmijske žice uronjene u otopinu kadmijska(II) nitrata molalnosti $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$, dok se drugi polučlanak sastoji od srebrne žice uronjene u otopinu srebrna nitrata molalnosti $0,05 \text{ mol kg}^{-1}$. Polučlanci su povezani solnim mostom.

- a) Shematski prikažite navedeni članak s odgovarajućim agregacijskim stanjima tvari.
- b) Napišite polureakcije koje se odvijaju na katodi i anodi te ukupnu reakciju koja se događa u kadmijskoj bateriji. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.
- c) Izračunajte napon kadmijske baterije pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i tlaku od 1 bar kada njome teče zanemarivo mala struja. Standardni elektrodni potencijal redukcije Cd^{2+} iona iznosi $-0,402 \text{ V}$, a redukcije Ag^+ iona $0,799 \text{ V}$ pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i 1 bar. Koristite Debye-Hückelov zakon za određivanje prosječnih koeficijenta aktiviteta.
- (R: $E = 1,18 \text{ V}$)

Z59. John Frederic Daniell je 1836. godine u svojoj publikaciji opisao galvanski članak sačinjen od cinkovog štapića uronjenog u $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ otopinu cinkova sulfata i bakrovog štapića uronjenog u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopinu bakrova sulfata. Daniell je ove polučlanke povezoao poroznom keramičkom membranom.

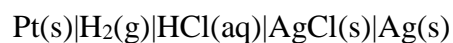
a) Shematski prikažite navedeni galvanski članak s odgovarajućim agregacijskim stanjima tvari.

b) Napišite polureakcije koje se odvijaju na katodi i anodi te ukupnu reakciju koja se događa u Daniellovom članku. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

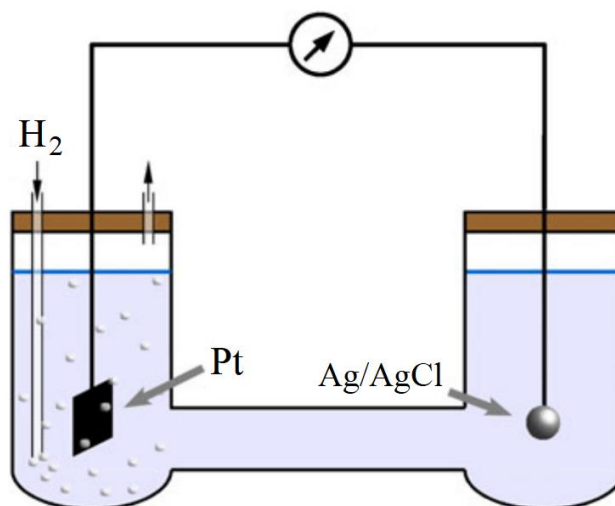
- c) Izračunajte elektromotivnost Daniellovog članka pri 25 °C i tlaku od 1 bar. Standardni elektrodni potencijal redukcije Zn^{2+} iona iznosi $-0,762$ V, a redukcije Cu^{2+} iona $0,337$ V pri 25 °C. Koristite Debye-Hückelov zakon za određivanje prosječnih koeficijenta aktiviteta.

(R: $E = 1,11$ V)

Z60. Harnedov članak (slika 37.)



se može koristiti za određivanje pH otopina nepoznatih pH vrijednosti.



Slika 37. Shematski prikaz izvedbe Harnedovog članka.⁸

- a) Napišite polureakcije koje se odvijaju na katodi i anodi te ukupnu reakciju koja se događa u Harnedovom članku. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

⁸ P. Spitzer, K. W. Pratt, *J. Solid State Electrochem.* **15** (2011) 69–76.

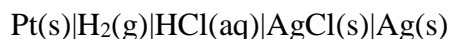
b) Izračunajte standardni potencijal Harnedovog članka pri 25 °C i 1 bar. Pri tim uvjetima standardni potencijal srebrene elektrode iznosi 0,799 V, a standardna konstanta otapanja srebrova klorida iznosi $1,78 \times 10^{-10}$.

(R: $E^\ominus = 0,222$ V)

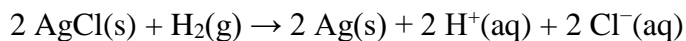
- c) Koliki je pH otopine klorovodične kiseline pri 25 °C i 1 bar, ako elektromotivnost Harnedovog članka pri tim uvjetima iznosi 0,636 V. Pretpostavite idealno ponašanje vodika propuhivanog pod tlakom 1 bar.

(R: pH = 3,5)

Z61. U Harnedovom članku



odvija se sljedeća elektrokemijska reakcija



Standardnu elektromotivnost ovog članka (E^\ominus) moguće je odrediti mjerenjem elektromotivnosti tog članka za otopine klorovodične kiseline različitih molalnosti.

a) Koristeći Debye-Hückelov granični zakon izvedite jednadžbu

$$E + \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{b}{b^\ominus} \right) = E^\ominus + \frac{2RTA_b |z(\text{H}^+)z(\text{Cl}^-)| \ln 10}{F} \sqrt{\frac{b}{b^\ominus}}$$

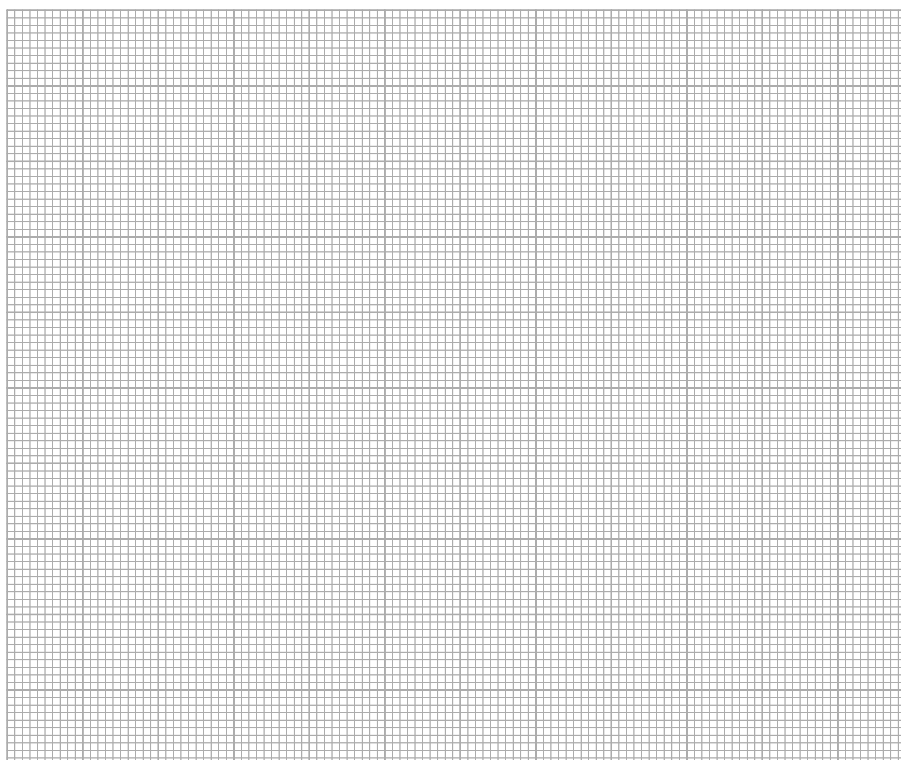
koja povezuje elektromotivnost Harnedovog članka (E) s molalnošću otopina klorovodične kiseline (b). U tom izrazu T je termodinamička temperatura, R je opća plinska konstanta, F je Faradayeva konstanta, b^\ominus je standardna molalnost, A_b je konstanta unutar Debye-Hückelove teorije, a $z(\text{H}^+)$ i $z(\text{Cl}^-)$ su nabojni brojevi H^+ i Cl^- iona. Pretpostavite idealno ponašanje vodika propuhivanog pod 1 bar.

b) U tablici 10. prikazane su vrijednosti elektromotivnosti Harnedovog članka za otopine klorovodične kiseline različitih molalnosti.

Tablica 10. Izmjerene elektromotivnosti Harnedovog članka pri 25 °C za otopine klorovodične kiseline različitih molalnosti.

$b / \text{mmol kg}^{-1}$	E / mV	$(b / \text{mmol kg}^{-1})^{1/2}$	$E + \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{b}{b^\ominus} \right) / \text{mV}$
3,215	520,5	1,793	225,6
5,619	492,6	2,370	226,3
9,138	468,6	3,023	227,3
25,63	418,2	5,063	229,9

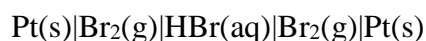
Prema podacima iz tablice 10. nacrtajte grafički prikaz ovisnosti $E + \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{b}{b^\ominus} \right)$ o $(b / \text{mmol kg}^{-1})^{1/2}$.



Slika 38. Eksperimentalno određivanje standardne elektromotivnosti Harnedovog članka prema podacima iz tablice 10.

- c) Odredite standardnu elektromotivnost Harnedovog članka pri 25 °C.
(R: $E^{\circ} = 223,2$ mV)

Z62. U koncentracijskom članku



nalazi se vodena otopina bromovodične kiseline koncentracije $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$. Katoda članka propuhuje se bromom parcijalnog tlaka 1,0 bar, a anoda bromom parcijalnog tlaka 0,1 bar.

a) Napišite polureakcije koje se odvijaju na elektrodama te ukupnu reakciju koja se događa u koncentracijskom članku. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

b) Izračunajte elektromotivnost navedenog koncentracijskog članka pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ uz pretpostavku idealnog ponašanja plinova.

(R: $E = 29,5 \text{ mV}$)

c) Ovisi li elektromotivnost promatranog koncentracijskog članka o pH otopine HBr.
Zaokružite točan odgovor.

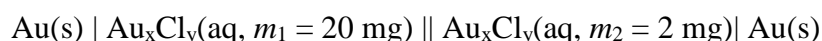
DA

NE

d) Izračunajte pH vodene otopine HBr ($c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$, ako je koncentracijskim člankom izmjerena elektromotivnost od $29,5 \text{ mV}$. U računu koristite Debye-Hückelov zakon za određivanje prosječnih koeficijenta aktiviteta.

(R: pH = 0,51)

Z63. Direktnim kloriranjem praškastog uzorka zlata pri 180 °C pripremljen je dimer klorida zlata nepoznate kemijske formule (Au_xCl_y). Da bi se odredila valencija metala u nastalom kloridu načinjen je koncentracijski članak uranjanjem elektroda od čistoga zlata u otopine soli Au_xCl_y različitih koncentracija koje su povezane solnim mostom. Otopina spomenute soli u koju je postavljena anoda pripravljena je otapanjem 20 mg u 100 mL vode, dok je otopina u koju je postavljena katoda pripravljena otapanjem 2 mg u 100 mL vode. Elektromotivnost opisanog članka



pri 25 °C i 10^5 Pa iznosi $-19,3$ mV.

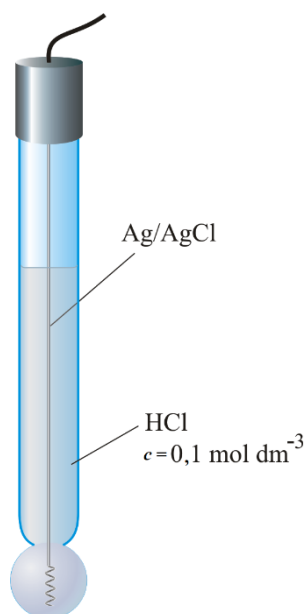
a) Uz pretpostavku da je navedena sol Au_xCl_y jaki elektrolit koji ne hidrolizira napišite polureakcije koje se odvijaju na elektrodama i ukupnu reakciju koja se događa u koncentracijskom članku. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari, a zlatov kation označite s Au^{z+} .

b) Odredite valenciju zlata u spoju Au_xCl_y uz pretpostavku da se ioni u otopinama nastalim otapanjem navedene soli ponašaju idealno.

(R: $z = 3$)

c) Napišite kemijsku formulu sintetiziranog dimera zlatovog klorida.

Z64. Staklena elektroda (slika 39.) je ionski selektivna elektroda čiji elektrodni potencijal u određenim eksperimentalnim uvjetima ovisi samo o aktivitetu H^+ iona u otopini.



Slika 39. Izvedba staklene elektrode.⁹

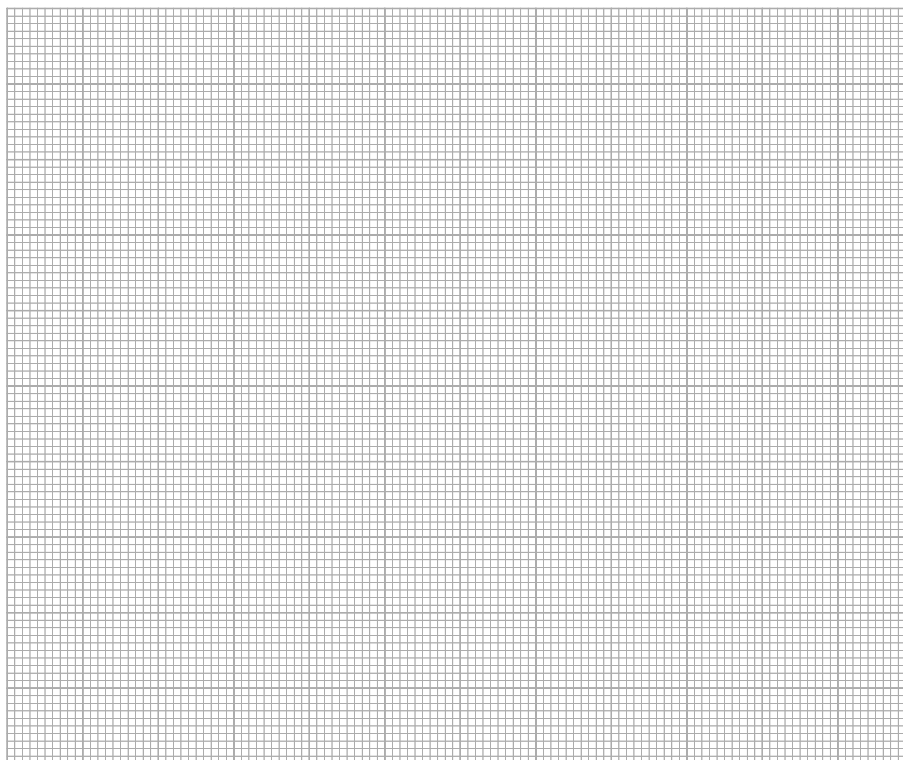
a) Izmjerene su elektromotivnosti članka sastavljenog od staklene i kalomelove elektrode za nekoliko standardnih pufera (tablica 11.).

Tablica 11. Elektromotivnosti članka staklena elektroda-kalomelova elektroda u ovisnosti o pH pufera pri 24,1 °C.

pH	E / mV
4,01	150
6,00	40
6,95	-15
8,00	-75

Prema podacima iz tablice 11. nacrtajte baždarni dijagram staklene elektrode.

⁹ <https://glossary.periodni.com/glossary.php?en=glass+electrode> (datum pristupa: 9.12.2019.)



Slika 40. Baždarni dijagram staklene elektrode prema podacima iz tablice 11.

b) Odredite jednadžbu baždarnog pravca prema podacima iz tablice 11.

$$(R: E = -56,39 \text{ mV} \times \text{pH} + 376,86 \text{ mV})$$

- c) Fosfatni pufer se često koristi u biokemiji, jer vrlo dobro simulira biološki pH. Pripravljen je fosfatni pufer i izmjerena je elektromotivnost otopine pufera izbaždarenom staklenom i kalomelovom elektrodom pri 24,1 °C i ona iznosi -40 mV. Odredite pH otopine pufera.

(R: pH = 7,40)

- d) Ako ukupna koncentracija fosfata u puferu, u obliku H_2PO_4^- i HPO_4^{2-} iona, čiji je pH = 7,40 iznosi 1 mmol dm^{-3} kolike su ravnotežne koncentracije pojedinih fosfatnih oblika u otopini? Koncentracijska konstanta ravnoteže disocijacije H_2PO_4^- u vodi pri $24,1 \text{ }^\circ\text{C}$ iznosi $6,15 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$. Pretpostavite idealno ponašanje iona u otopini.
(R: $[\text{HPO}_4^{2-}] = 6,08 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ i $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 3,92 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$)

Z65. Kišnica, kao što joj samo ime kaže, je meka voda dobivena sakupljanjem kiše. Meka voda u ovom kontekstu znači da sadrži manje iona od ostalih vrsta voda. Detaljan ionski sastav kišnice s riječkog područja prikazan je u tablici 12.

Tablica 12. Prosječni ionski sastav uzoraka kišnice sakupljenih u centru grada Rijeke u periodu od ožujka 1990. do svibnja 1991. godine.

ION	$c / \mu\text{mol dm}^{-3}$
Na^+	67,5
Ca^{2+}	26,7
NH_4^+	79,7
SO_4^{2-}	54,6
NO_3^-	49,4
Cl^-	61,3

- a) Kako bi se odredio pH jednog od uzoraka kišnice izbaždaren je članak staklena elektroda/kalomelova elektroda pri 25 °C i dobivena je sljedeća jednadžba baždarnog pravca

$$E / \text{mV} = -56,635 \times \text{pH} + 386,885$$

Koliki je pH uzorka kišnice, ako je za taj uzorak izmjerena elektromotivnost navedenog članka u iznosu od 109,4 mV?

(R: pH = 4,90)

b) Prema podacima iz tablice 12. izračunajte ionsku jakost uzorka kišnice.

(R: $I_c = 291,6 \mu\text{mol dm}^{-3}$)

- c) Naravno, osim iona navedenih u tablici 12. kišnica sadrži H^+ i OH^- ione. Izračunajte koncentraciju H^+ iona u uzorku kišnice iz a podzadatka. Pri izračunu pH koristite Debye-Hückelov granični zakon za računanje koeficijenta aktiviteta H^+ iona.

(R: $c(\text{H}^+) = 1,29 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

Z66. Današnje paste za zube sadrže fluoride čime se sprječava nastanak karijesa. Sadržaj fluorida u pasti za zube može se odrediti fluoridnom ionski selektivnom elektrodom (F-ISE). Pri određenim eksperimentalnim uvjetima elektrodni potencijal fluoridne ionski selektivne elektrode ovisi samo o aktivitetu F^- iona u otopini. Stoga će izraz za elektromotivnost članka između te elektrode i referentne elektrode (E) biti sličan kao i za staklenu elektrodu

$$E = E^\ominus - E_{\text{ref}} + \frac{RT \ln 10}{F} \text{pF}$$

pri čemu je E^\ominus standardni elektrodni potencijal F-ISE, E_{ref} je potencijal referentne elektrode, T je termodinamička temperatura, R je opća plinska konstanta, F je Faradayeva konstanta, a pF je negativni logaritam relativnog aktiviteta F^- iona.

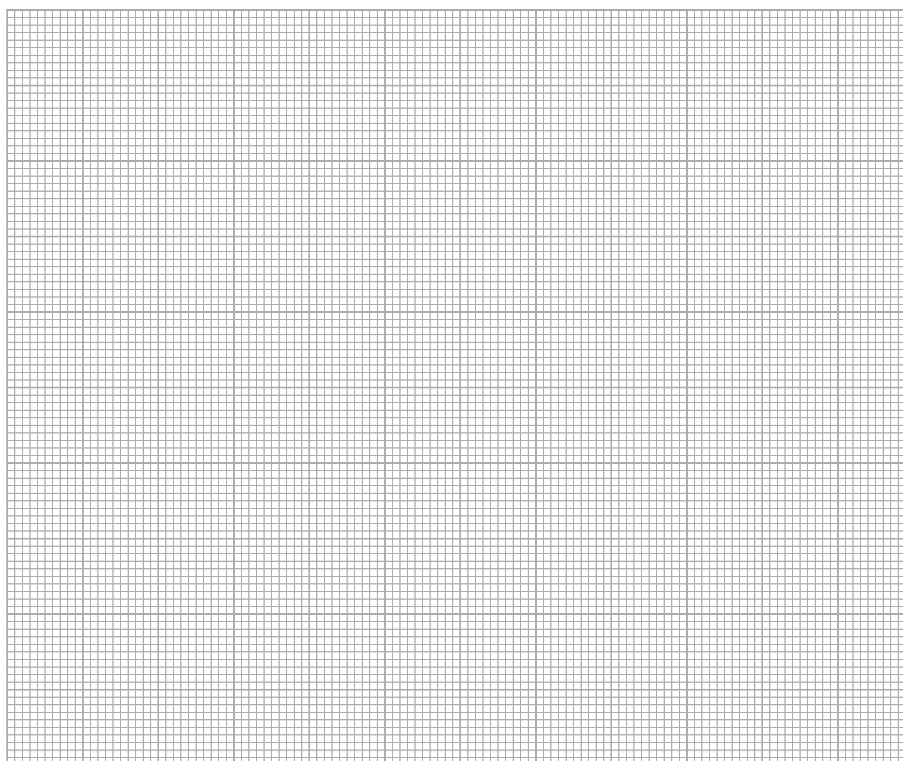
a) Izmjerene su elektromotivnosti članka sastavljenog od F-ISE i referentne elektrode za nekoliko standardnih otopina NaF (tablica 13.).

Tablica 13. Elektromotivnost članka fluoridna ionski selektivna elektroda-Ag|AgCl|3 mol dm⁻³ KCl elektroda u ovisnosti o koncentraciji standardnih otopina NaF pri 25 °C, ionskoj jakosti 1 mmol dm⁻³ i pH = 5,0.

$c(\text{NaF}) / \mu\text{mol dm}^{-3}$	E / mV	$\log[c(\text{NaF}) / \text{mol dm}^{-3}]$
0,1	354,6	
0,5	317,6	
1,0	300,5	
5,0	262,5	

Upotpunite tablicu 13. s vrijednostima logaritma koncentracija otopina NaF.

- b) Prema podacima iz tablice 13. nacrtajte ovisnost elektromotivnosti o logaritmu koncentracije NaF.



Slika 41. Baždarni dijagram F-ISE prema podacima iz tablice 13.

- c) Otopljeno je 5 mg zubne paste u 100 mL vodene otopine KCl koncentracije 1 mmol dm^{-3} i $\text{pH} = 5,0$. U pripremljenoj otopini izmjerena je elektromotivnost između F-ISE i $\text{Ag|AgCl|}3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ elektrode pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ u iznosu $288,6 \text{ mV}$. Odredite maseni udio natrijeva fluorida u zubnoj pasti i iskažite ga u postocima.
(R: $w(\text{NaF}) = 0,1377 \%$)

Z67. Ukupna koncentracija kalcija u krvnom serumu može se odrediti kalcijevom ionski selektivnom elektrodom (Ca-ISE), jer pri određenim eksperimentalnim uvjetima elektrodni potencijal te elektrode ovisi samo o aktivitetu Ca^{2+} iona. Stoga će elektromotivnost između Ca-ISE i referentne elektrode (E) biti

$$E = E^\ominus - E_{\text{ref}} - \frac{RT \ln 10}{2F} \text{pCa}$$

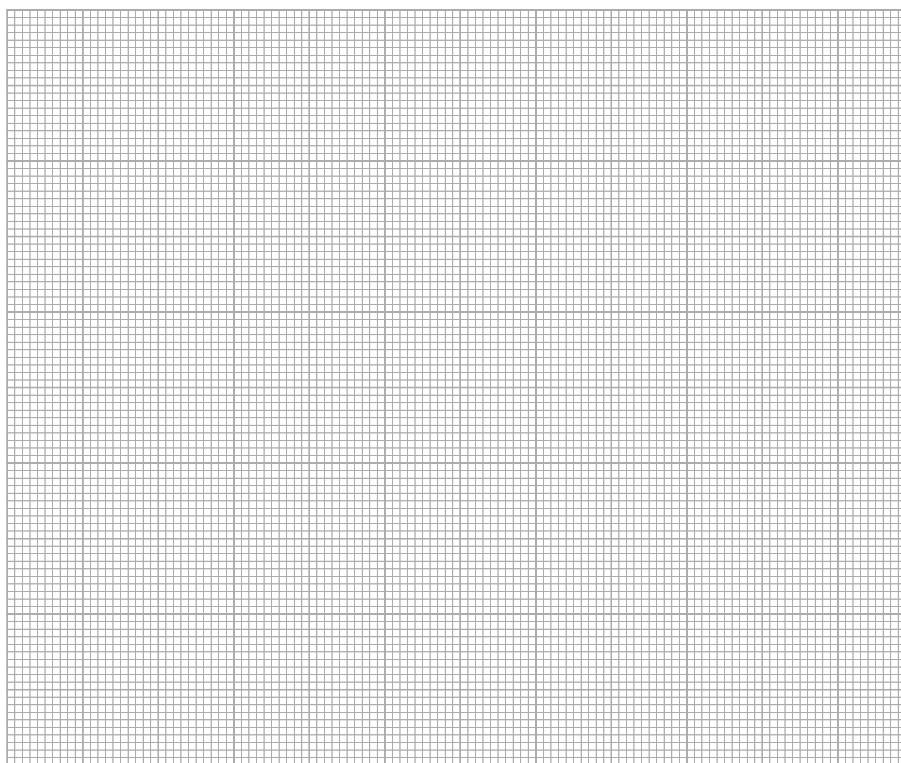
pri čemu je E^\ominus standardni elektrodni potencijal Ca-ISE, E_{ref} je elektrodni potencijal referentne elektrode, T je termodinamička temperatura, R je opća plinska konstanta, F je Faradayeva konstanta, a pCa je negativni dekadski logaritam relativnog aktiviteta Ca^{2+} iona.

a) Prije određivanja koncentracije Ca^{2+} iona u krvnom serumu Ca-ISE je izbaždarena tako da su izmjerene elektromotivnosti članka sačinjenog od Ca-ISE i referentne elektrode za nekoliko standardnih otopina CaCl_2 (tablica 14.). Upotpunite tablicu 14. s vrijednostima logaritma koncentracija Ca^{2+} iona u otopinama standarda.

Tablica 14. Elektromotivnost članka kalcijeva ionski selektivna elektroda-Ag|AgCl|3 mol dm^{-3} KCl elektroda u ovisnosti o koncentraciji otopina CaCl_2 uz pozadinski elektrolit KCl ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i $\text{pH} = 3,5$.

$10^4 c(\text{CaCl}_2) / \text{mol dm}^{-3}$	E / mV	$\log[c(\text{Ca}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}]$
0,1	96,0	
0,5	113,7	
1,0	121,2	
5,0	140,5	

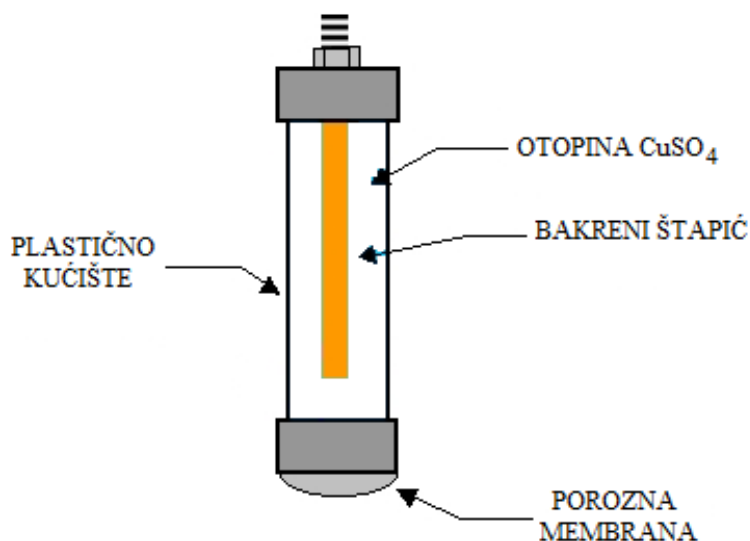
- b) Prema podacima iz tablice 14. nacrtajte baždarni dijagram – grafički prikaz ovisnosti elektromotivnosti o dekadskom logaritmu koncentracije Ca^{2+} iona.



Slika 42. Baždarni dijagram Ca-ISE prema podacima iz tablice 14.

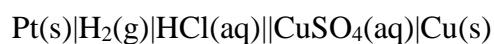
- c) Razrjeđivanjem 500 μL ljudskog krvnog seruma u odmjernoj tikvici od 25 mL s acetatnim puferom ($\text{pH} = 3,5$) u otopini KCl ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) pripremljen je uzorak u kojem je izmjerena elektromotivnost između Ca-ISE i $\text{Ag}|\text{AgCl}|3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ elektrode pri 25 °C u iznosu 113,0 mV. Odredite koncentraciju Ca^{2+} iona u krvnom serumu?
(R: $c = 2,05 \text{ mmol dm}^{-3}$)

Z68. Bakar-bakrov(II) sulfat je referentna elektroda 1. vrste koja se sastoji od bakrenog štapića uronjenog u otopinu bakrova(II) sulfata (slika 43.). Zbog svoje praktične izvedbe ova referentna elektroda često se koristi u terenskim mjerenjima.



Slika 43. Izvedba bakar-bakrov(II) sulfat referentne elektrode.

a) Napišite polureakcije koje se odvijaju na katodi i anodi te ukupnu reakciju koja se događa u članku sačinjenom od standardne vodikove elektrode i bakar-bakrov(II) sulfat referentne elektrode



pri 25 °C i 10⁵ Pa. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

b) O čemu ovisi elektrodni potencijal bakar-bakrov(II) sulfat referentne elektrode?

- c) Izračunajte elektromotivnost članka standardne vodikove elektrode i Cu/CuSO₄ referentne elektrode pri 25 °C i 10⁵ Pa, ako se u referentnoj elektrodi nalazi zasićena otopina CuSO₄. Pri 25 °C standardni redukcijski potencijal Cu²⁺ iona iznosi 0,337 V, a standardna konstanta otapanja CuSO₄ iznosi 2,28×10⁻².

(R: $E = 0,313$ V)

Z69. Iz standardnih redukcijskih potencijala mogu se odrediti standardne konstante otapanja različitih soli.

- a) Izračunajte standardne konstante otapanja srebrova klorida i srebrova bromida pri 25 °C i 1 bar. Pri tim uvjetima standardni redukcijski potencijal Ag^+ iona iznosi 799 mV, dok standardni elektrodni potencijali srebro-srebrov klorid i srebro-srebrov bromid elektrode iznose 220 mV i 71,3 mV.

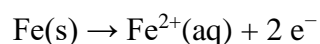
(R: $K^{\circ}(\text{AgCl})= 1,6 \cdot 10^{-10}$ i $K^{\circ}(\text{AgBr})= 5,0 \cdot 10^{-13}$)

- b) Da li je u čistoj vodi pri 25 °C i 1 bar topljiviji AgCl ili AgBr?

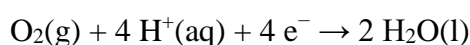
- c) Molarna provodnost pri beskonačnom razrjeđenju Ag^+ iona iznosi $61,9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, a Br^- aniona $78,1 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Predvidite kolika će biti električna provodnost zasićene vodene otopine čistoga srebrova bromida pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Pretpostavite idealno ponašanje iona u otopini.

(R: $\kappa = 9,9 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$)

Z70. Jedan od velikih problema tehnološkog razvitka današnje civilizacije jest korozija (hrđanje) željeza. Naime, oko 20 % željeza proizvedenog u jednoj godini potroši se za zamjenu proizvoda koji su uništeni hrđom što za posljedicu ima velike financijske gubitke. Proces hrđanja počne tako da se željezo negdje na vlažnoj površini oksidira i prijeđe u otopinu



Elektroni oslobođeni oksidacijom na metalnoj površini zatim reduciraju kisik u prisutnosti kiselog medija i nastaje voda

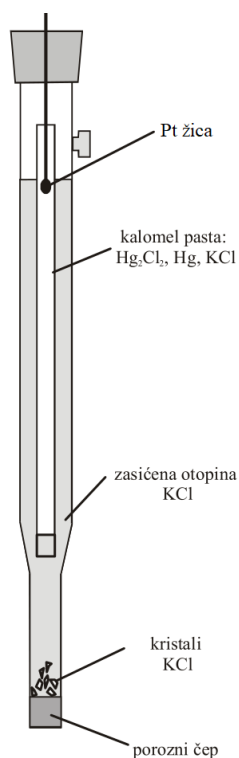


- a) Na temelju navedenih polureakcija napišite ukupnu reakciju koja se zbiva na početku hrđanja željeza. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.
- b) Za razliku od standardnog potencijala redukcije kisika u kiselom mediju koji iznosi 1,23 V, standardni redukcijski potencijal Fe^{2+} iona je negativan i iznosi $-0,44$ V. Izračunajte standardnu reakcijsku Gibbsovu funkciju za ukupnu reakciju napisanu u a podzadatku.
(R: $\Delta_r G^\ominus = -644,5 \text{ kJ mol}^{-1}$)

- c) U kojem pH području će se pri 25 °C i 101 325 Pa događati reakcija hrđanja čistog željeza iz a podzadatka, ako je u kapljici vode koja se nalazi na površini željeza koncentracija Fe^{2+} iona 1 mmol dm^{-3} ? Množinski udio kisika u atmosferi iznosi 20,8 %. Pretpostavite idealno ponašanje Fe^{2+} iona u otopini i kisika u zraku.

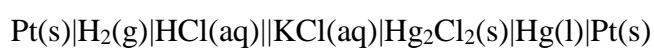
(R: $\text{pH} < 29,5$)

Z71. Kalomelova elektroda je referentna elektroda druge vrste čiju osnovnu građu čini elementarna živa i živin(I) klorid koji se naziva kalomel (slika 44.).



Slika 44. Izvedba kalomelove elektrode sa zasićenom otopinom KCl-a.¹⁰

a) Napišite polureakcije i ukupnu reakciju koja se pri 25 °C događa u galvanskom članku sačinjenom od kalomelove i standardne vodikove elektrode



U jednadžbama obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

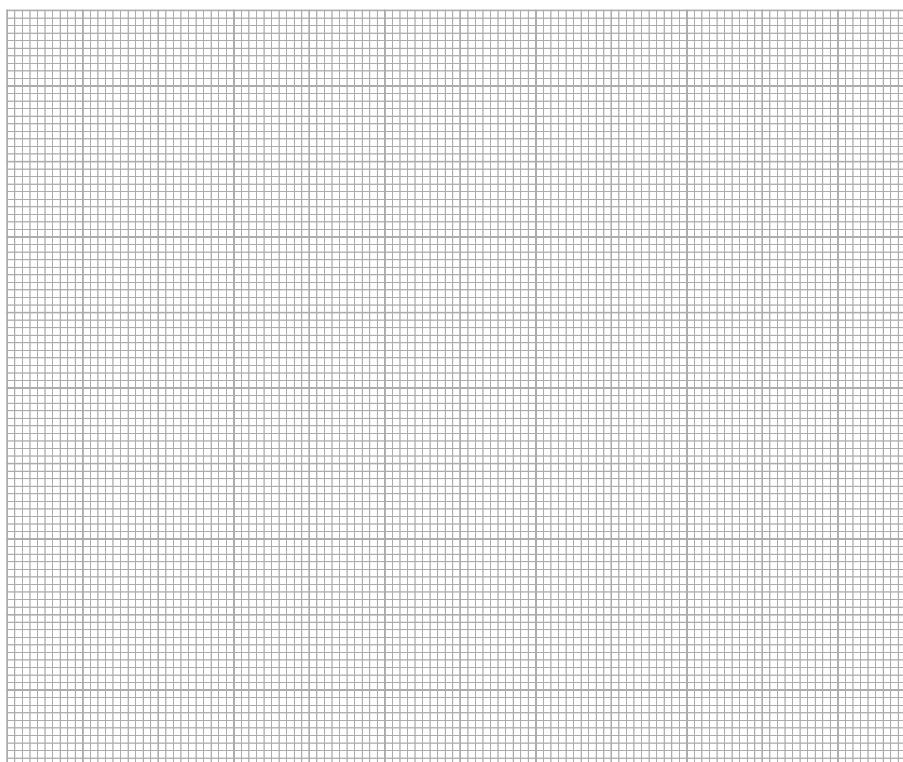
¹⁰ N. Kallay, V. Tomišić, T. Preočanin, *Osnove fizikalne kemije*, Zavod za fizikalnu kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2007, str. 56.

b) Izmjerena je elektromotivnost galvanskog članka iz a) podzadatka pri nekoliko temperatura i rezultati su prikazani u tablici 15.

Tablica 15. Temperaturna ovisnost elektromotivnosti galvanskog članka sačinjenog od kalomelove i standardne vodikove elektrode.

T / K	E / mV
283	254,1
293	247,7
303	241,1
313	234,3

Prema podacima iz tablice 15. nacrtajte grafički prikaz ovisnosti elektromotivnosti galvanskog članka sačinjenog od kalomelove i standardne vodikove elektrode o temperaturi.

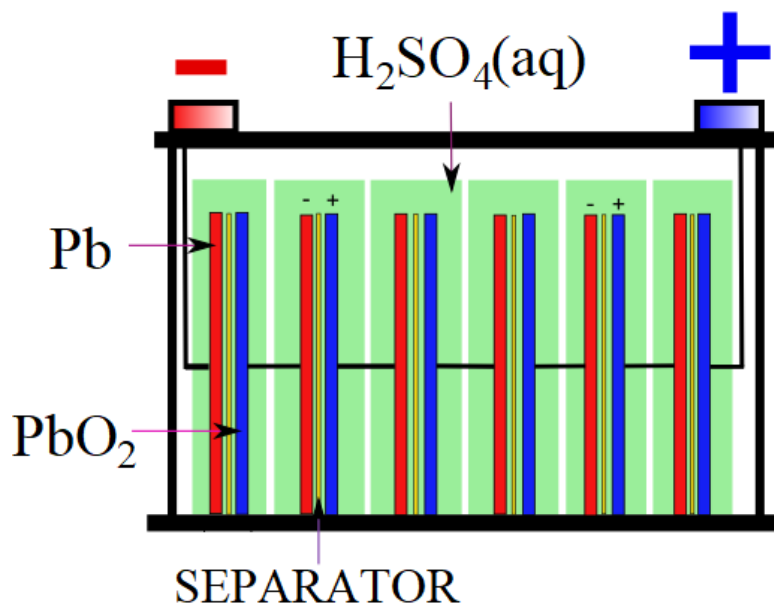


Slika 45. Temperaturna ovisnost elektromotivnosti članka prema podacima iz tablice 15.

- c) Odredite standardni elektrodni potencijal kalomelove elektrode ako pretpostavimo da on ne ovisi o temperaturi.

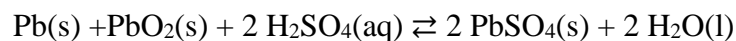
(R: $E^\ominus = 441,1 \text{ mV}$)

Z72. Olovni akumulator (slika 46.) sastoji se od šest olovnih ploča i šest ploča ovoljjeva(IV) oksida naizmjenice postavljenih u otopinu sumporne kiseline što čini šest serijski spojenih članaka.



Slika 46. Shematski prikaz olovnog akumulatora.¹¹

U olovnom akumulatoru događa se sljedeća reakcija



a) Napišite polureakcije koje se odvijaju na katodi i anodi tijekom pražnjenja olovnog akumulatora. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

¹¹ <https://www.off-grid-europe.com/info/lead-acid-battery/> (datum pristupa: 7.12.2020.)

- b) Temperaturna ovisnost standardnog potencijala članka u olovnom akumulatoru dana je sljedećom jednačbom:

$$E^{\ominus} / \text{V} = 2,1191 + 1,62 \times 10^{-4} (\theta / ^{\circ}\text{C}) + 8,50 \times 10^{-7} (\theta / ^{\circ}\text{C})^2$$

Izračunajte standardnu elektromotivnost olovnog akumulatora pri 25 °C i 1 bar.

(R: $E^{\ominus}(\text{akumulatora}) = 12,7 \text{ V}$)

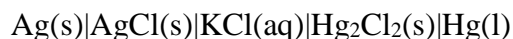
- c) Izračunajte standardnu reakcijsku Gibbsovu funkciju pri 25 °C i 1 bar za reakciju pražnjenja olovnog akumulatora.

(R: $\Delta_r G^{\ominus} = -409,8 \text{ kJ mol}^{-1}$)

d) Izračunajte standardnu reakcijsku entalpiju i entropiju pri 25 °C i 1 bar za reakciju pražnjenja olovnog akumulatora.

(R: $\Delta_r H^\ominus = -398,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $\Delta_r S^\ominus = 39,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

Z73. U galvanskom članku



nalazi se vodena otopina kalijeva klorida koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Svaki od polučlanaka ovog galvanskog članka je referentna elektroda. Anoda članka je srebro-srebrov klorid elektroda, a katoda članka je kalomelova elektroda. Standardni redukcijski potencijali ovih elektroda pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ iznose 222 mV za srebro-srebrov klorid elektrodu i 268 mV za kalomelovu elektrodu.

a) Napišite polureakcije koje se odvijaju na elektrodama te ukupnu reakciju koja se događa u članku pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i 1 bar . Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

- b) Izračunajte elektromotivnost navedenog galvanskog članka pri 25 °C i tlaku od 1 bar. Pretpostavite da su srebro i živa te njihovi kloridi koji sudjeluju u elektrokemijskim reakcijama potpuno čisti.

(R: $E = 46 \text{ mV}$)

- c) Povećanjem temperature za 1 °C elektromotivnost promatranog članka se poveća za 0,334 mV. Izračunajte standardnu reakcijsku entalpiju, standardnu reakcijsku entropiju i standardnu reakcijsku Gibbsovu funkciju pri 25 °C i 1 bar za ukupnu reakciju koja se odvija u promatranom članku. Pretpostavite da sve fizikalne veličine koje trebate izračunati ne ovise o temperaturi.

(R: $\Delta_r H^\ominus = 10,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r S^\ominus = 64,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ i $\Delta_r G^\ominus = -8,88 \text{ kJ mol}^{-1}$)

Z74. Vodena otopina željezova(II) klorida je nestabilna u kontaktu sa zrakom, jer se Fe^{2+} ioni oksidiraju s kisikom iz zraka.

a) Napišite reakciju redukcije, oksidacije i ukupnu redoks reakciju oksidacije Fe^{2+} iona s kisikom. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

b) Koliki udio Fe^{2+} iona će se oksidirati u otopini FeCl_2 kisikom iz zraka pri $25\text{ }^\circ\text{C}$, 1 bar i $\text{pH} = 2,0$ nakon uspostavljanja kemijske ravnoteže? Pri tim uvjetima standardni redukcijski potencijal Fe^{2+} iona iznosi 0,77 V, dok standardni redukcijski potencijal O_2 iznosi 1,23 V. Množinski udio O_2 u zraku je 21,0 %. Radi jednostavnosti pretpostavite idealno ponašanje O_2 i iona u otopini.

(R: $\alpha = 100\%$)

- c) Povećanjem temperature za 1 °C standardni potencijal oksidacije Fe^{2+} iona se smanji za 1,175 mV pri $\text{pH} = 2,0$. Izračunajte standardnu reakcijsku entropiju za ovu reakciju pri $\text{pH} = 2,0$ i 25 °C, ako od 20 do 30 °C standardni potencijal linearno ovisi o temperaturi uz konstantnu standardnu reakcijsku entropiju.

(R: $\Delta_r S^\ominus = -113,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

- d) Kako objašnjavate činjenicu da je standardna reakcijska entropija oksidacije Fe^{2+} iona negativna?