OSNOVE FIZIKALNE KEMIJE

Elektrokemija

14. svibnja 2026.

Gibanje iona kroz otopinu

Vodljivost elektrolitnih otopina

Zakon o neovisnom putovanju iona

Električna vodljivost

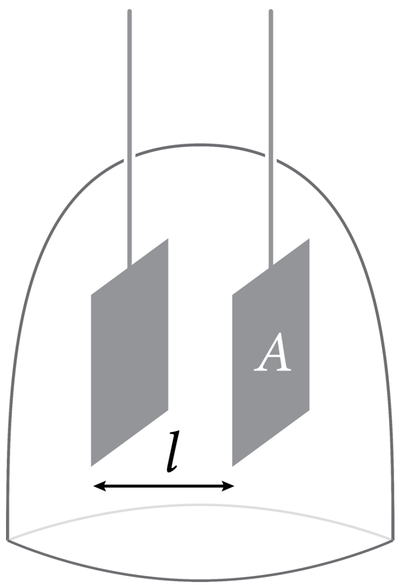
VODIČA: $R = \rho \frac{l}{A}$ Otpor, otpornost

ELEKTROLITNIH OTOPINA

VODLJIVOST $G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho}\frac{A}{l}$

PROVODNOST $\kappa = \frac{1}{\rho} \quad \Rightarrow \quad R = \frac{1}{\kappa}\frac{l}{A}$

KONSTANTA **KONDUKTOMETRIJSKE ĆELIJE** $K_{\text{cell}} = \frac{l}{A} \quad \Rightarrow \quad R = \frac{K_{cell}}{\kappa}$

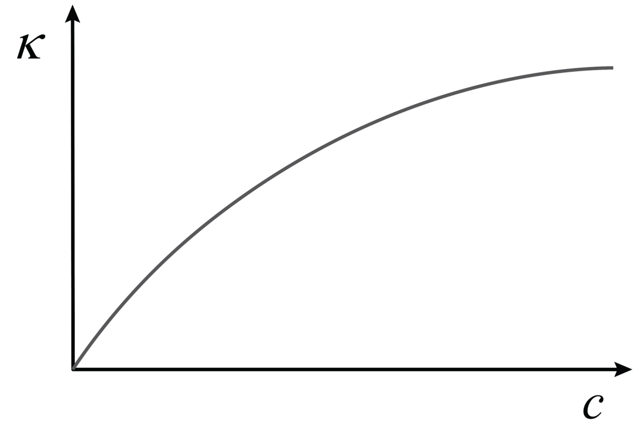


Ovisnost provodnosti o koncentraciji elektrolita

PROVODNOST

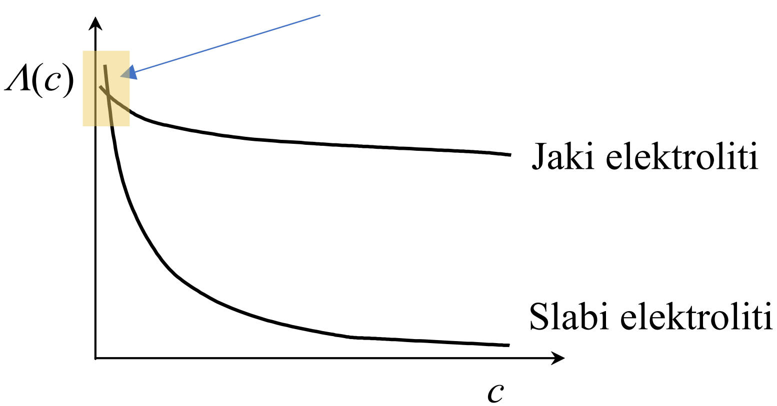
$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad \Rightarrow \quad R = \frac{1}{\kappa}\frac{l}{A}$$

$$K_{\mathrm{cell}} = \frac{l}{A} \quad \Rightarrow \quad R = \frac{K_{cell}}{\kappa}$$



MOLARNA PROVODNOST

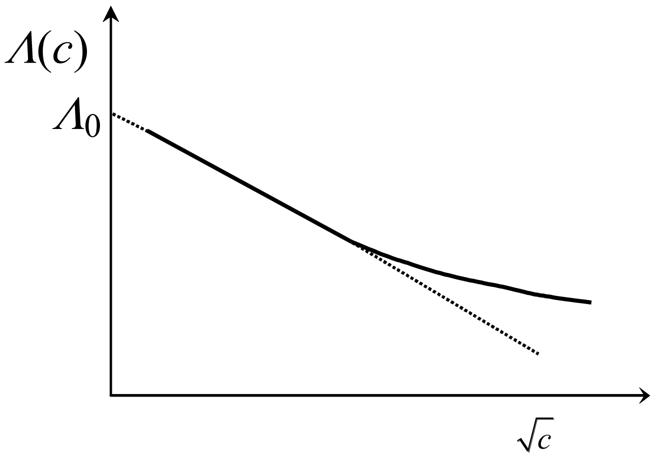
$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}$$



JAKI ELEKTROLITI

KOHLRAUSCHOV ZAKON

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



TRANSPORTNI BROJ – određivanje molarne provodnosti pojedinog iona

$$t(\mathrm{K^+}) = \frac{i(\mathrm{K^+})}{i(\mathrm{K^+}) + i(\mathrm{Cl^-})}$$

$$t(\mathrm{K^+}) = \frac{\lambda_0(\mathrm{K^+})}{\lambda_0(\mathrm{K^+}) + \lambda_0(\mathrm{Cl^-})} = \frac{\lambda_0(\mathrm{K^+})}{\Lambda_0(\mathrm{KCl})}$$

$$\sum_i t_i = 1 \quad \Rightarrow \quad 1 = t(\mathrm{K^+}) + t(\mathrm{Cl^-})$$

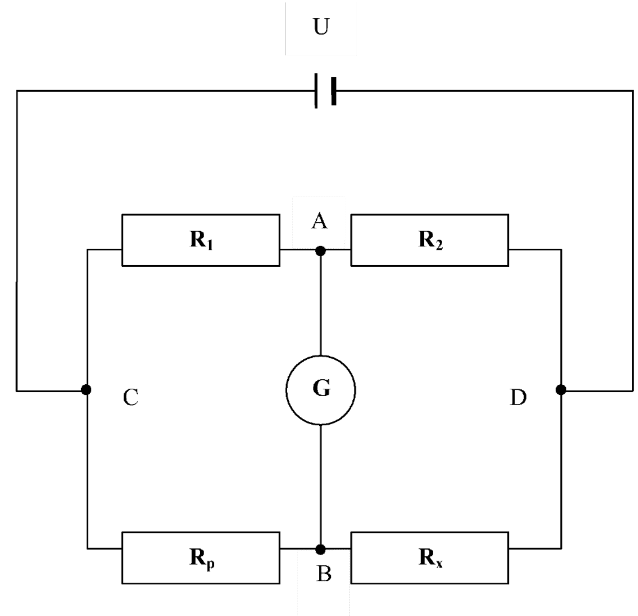
$$t(\mathrm{M}^{z_m}) = \frac{i(\mathrm{M}^{z_m})}{i(\mathrm{M}^{z_m}) + i(\mathrm{A}^{z_a})}$$

$$t(\mathrm{M}^{z_m}) = \frac{m\lambda_0(\mathrm{M}^{z_m})}{m\lambda_0(\mathrm{M}^{z_m}) + a\lambda_0(\mathrm{A}^{z_a})} = \frac{m\lambda_0(\mathrm{M}^{z_m})}{\Lambda_0(\mathrm{M}_m\mathrm{A}_a)}$$

ZAKON O NEOVISNOM PUTOVANJU IONA

$$\Lambda_0(\mathrm{M}_m\mathrm{A}_a) = m\lambda_0(\mathrm{M}^{z_m}) + a\lambda_0(A^{z_a})$$

$$\kappa = \sum_i \kappa_i \qquad \kappa = K_{\mathrm{cell}}G$$



$$U_{\mathrm{AB}} = 0$$
$$i_{\mathrm{AB}} = 0$$
$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_{\mathrm{p}}}{R_{\mathrm{x}}}$$

PRIJENOSNI BROJ (Hittorfova metoda) – određivanje molarne provodnosti iona

$$t(\mathrm{K}^+) = \frac{i(\mathrm{K}^+)}{i(\mathrm{K}^+) + i(\mathrm{Cl}^-)} \qquad t(\mathrm{K}^+) = \frac{\lambda_0(\mathrm{K}^+)}{\lambda_0(\mathrm{K}^+) + \lambda_0(\mathrm{Cl}^-)} = \frac{\lambda_0(\mathrm{K}^+)}{\Lambda_0(\mathrm{KCl})}$$

$$\sum_i t_i = 1 \quad \Rightarrow \quad 1 = t(\mathrm{K}^+) + t(\mathrm{Cl}^-)$$

$$\lambda(\mathrm{K}^+) = t(\mathrm{K}^+)\cdot\Lambda(\mathrm{KCl})$$

$$t(\mathrm{M}^{z_m}) = \frac{i(\mathrm{M}^{z_m})}{i(\mathrm{M}^{z_m}) + i(\mathrm{A}^{z_a})} \qquad t(\mathrm{M}^{z_m}) = \frac{m\lambda_0(\mathrm{M}^{z_m})}{m\lambda_0(\mathrm{M}^{z_m}) + a\lambda_0(\mathrm{A}^{z_a})} = \frac{m\lambda_0(\mathrm{M}^{z_m})}{\Lambda_0(\mathrm{M}_m\mathrm{A}_a)}$$

Molarne provodnosti iona u vodi pri beskonačnom razrjeđenju pri 25 °C

Zašto je molarna provodnost H^+ i OH^- iona znatno veća od drugih iona sličnog hidrodinamičkog radijusa?

kation	λ_0/S cm^2 mol^{-1}	anion	λ_0/S cm^2 mol^{-1}
H^+	349,6	OH^-	199,1
Li^+	38,7	F^-	55,4
Na^+	50,1	Cl^-	76,4
K^+	73,5	Br^-	78,1
Rb^+	73,8	I^-	76,8
Cs^+	77,2	CO_3^{2-}	138,6
Mg^{2+}	106,0	NO_3^-	71,5
Ca^{2+}	119,0	SO_4^{2-}	160,0
Sr^{2+}	118,9	CH_3COO^-	40,9
NH_4^+	73,5	HCO_2^-	54,6

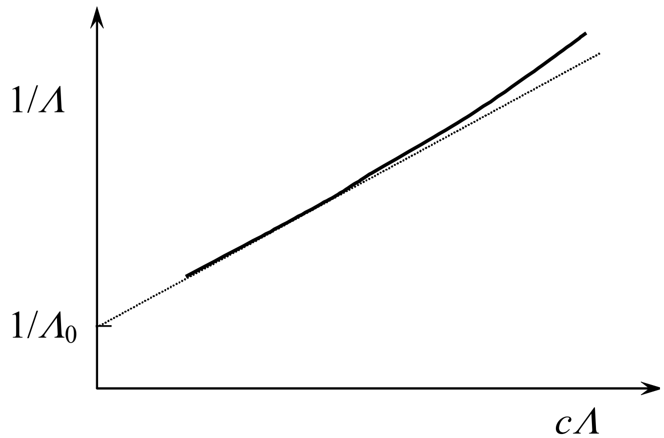
Moramo proučiti o čemu sve ovisi molarna provodnost pojedinog iona!

SLABI ELEKTROLITI

$$\Lambda = \alpha \Lambda_0$$

$$c(\mathrm{H}^+) = c(\mathrm{A}^-) = \alpha\, c_{\mathrm{tot}}(\mathrm{HA})$$

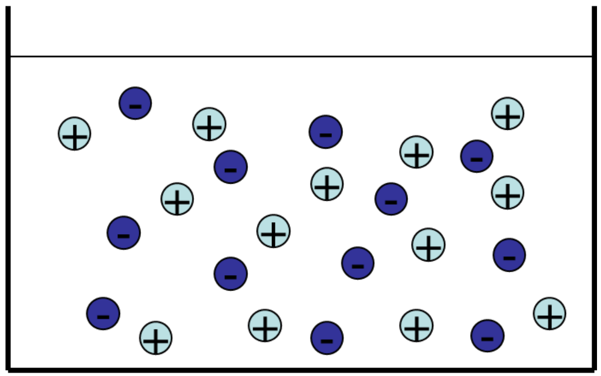
$$K_c = \frac{\alpha^2 c_{\mathrm{tot}}}{1-\alpha}$$

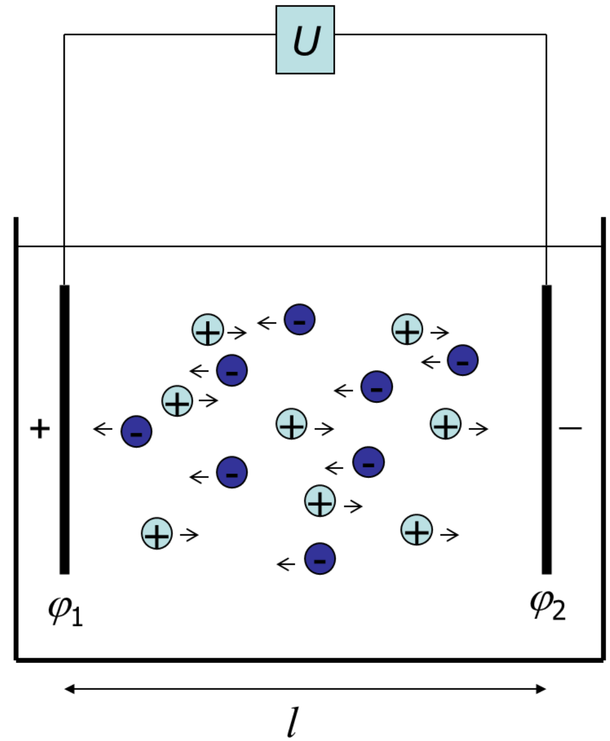


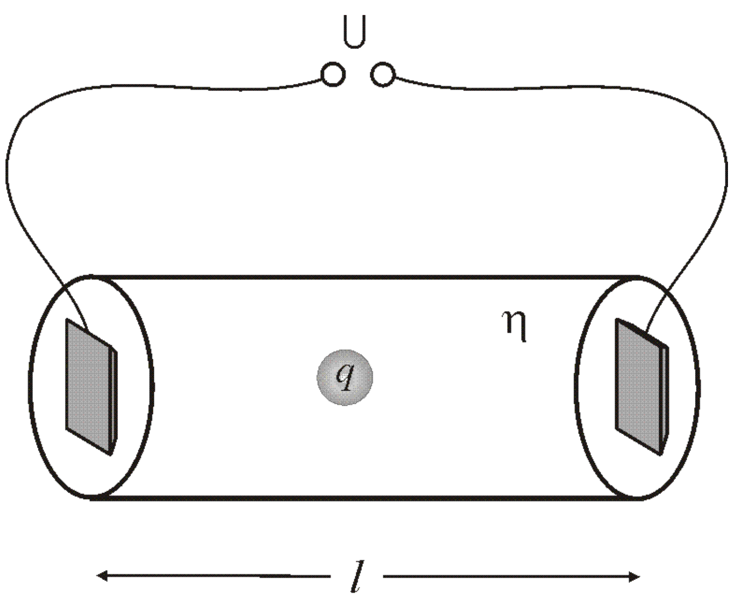
OSTWALDOV ZAKON

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{\Lambda c_{\mathrm{tot}}}{K_c \Lambda_0^{\,2}}$$

Gibanje iona kroz otopinu: O ČEMU OVISI MOLARNA PROVODNOST IONA?





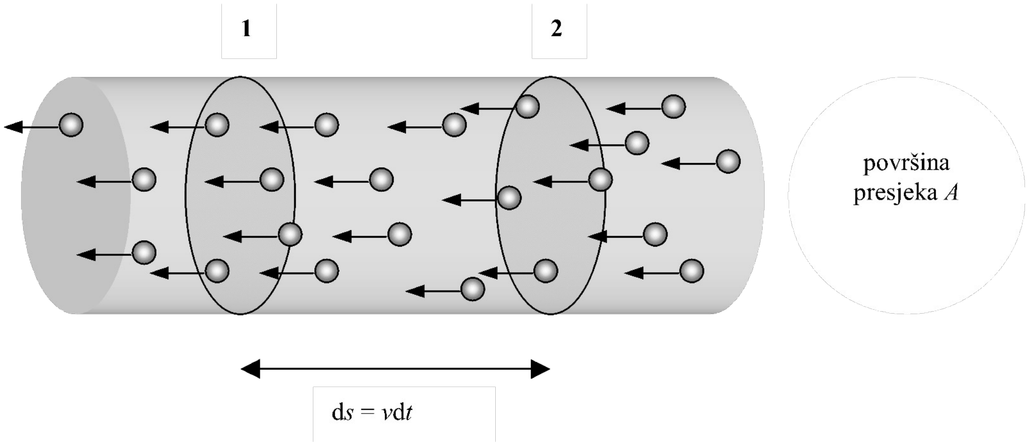


Gibanje iona kroz otopinu: O ČEMU OVISI MOLARNA PROVODNOST IONA?

El. sila $F_{el} = Q\frac{U}{l} = zeE$ $E = \frac{U}{l}$

$v = \frac{zeE}{f}$ $u = \frac{v}{E} = \frac{ze}{f}$

Trenje $F_f = f\,v$ $f = 6\pi\eta r$



Jakost struje:

$$I_i = \frac{dQ_i}{dt} = z_i\,e\,L\,c_i\,A\,v_i$$

Vodljivost:

$$G_i = \frac{I_i}{El} = \frac{z_i^2 e^2 L c_i}{f}\frac{A}{l}$$

$$\lambda_i = \frac{\kappa_i}{c_i} = \frac{z_i^2 e^2 L}{f}$$

$$\boxed{\lambda = \frac{z^2 e^2 L}{6\pi\eta r}}$$

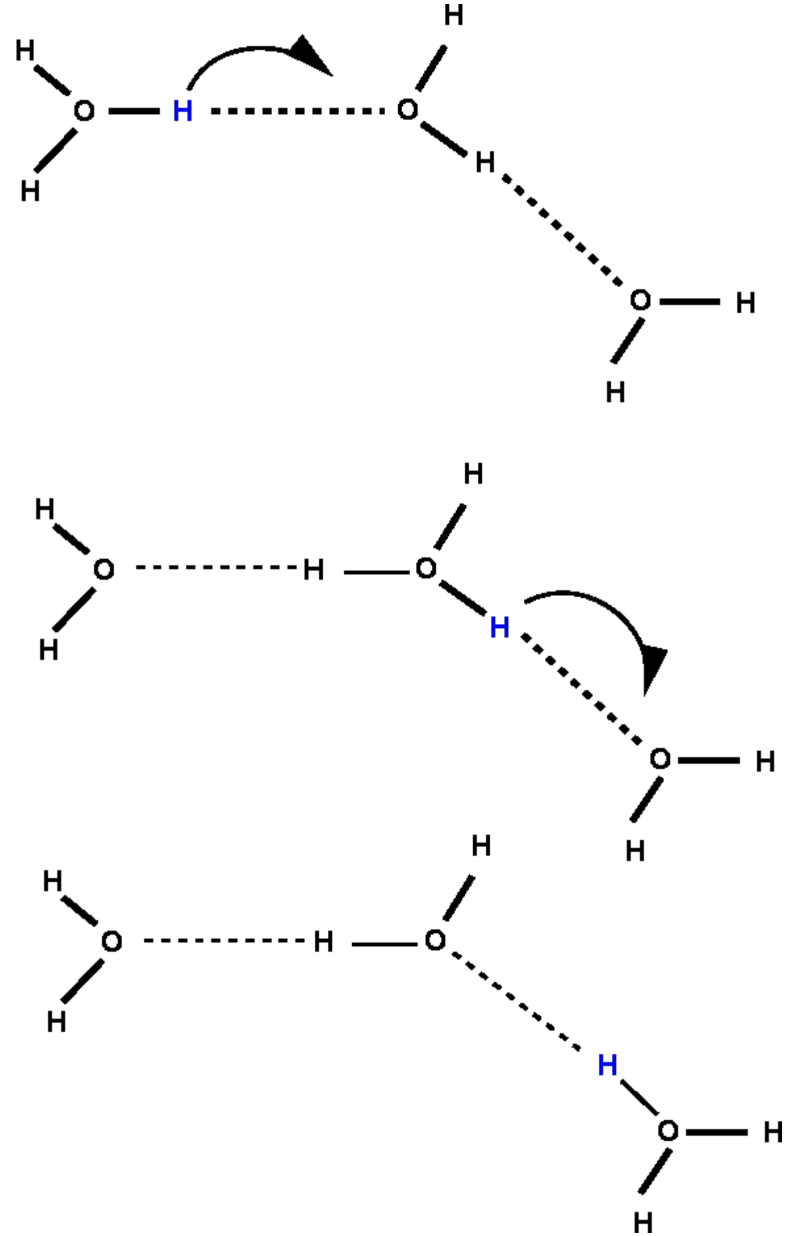
Provodnost:

$$\kappa_i = G_i\frac{l}{A} = \frac{z_i^2 e^2 L c_i}{f}$$

$$\lambda_i = z_i e u_i L = z_i u_i F$$

naboj, radijus, viskoznost
+ temperatura

GROTTHUSSOV MEHANIZAM



Ravnoteže u otopinama elektrolita

Disocijacija slabih elektrolita

Procjena koeficijenta aktiviteta ionskih vrsta u otopini: Debye-Hückelova teorija

RAVNOTEŽE U OTOPINAMA ELEKTROLITA

SLABI ELEKTROLITI

K_a – uobičajena oznaka za
konstantu ravnoteže disocijacije kiseline
(a od engl. *acid*)

$$\mathrm{p}K = -\log K_\mathrm{a}$$

DISOCIJACIJA

$$\mathrm{HA} \rightleftarrows \mathrm{H}^+ + \mathrm{A}^- \qquad K_\mathrm{a}^\circ = \frac{a(\mathrm{H}^+)a(\mathrm{A}^-)}{a(\mathrm{HA})} \qquad K_\mathrm{a} = \frac{c(\mathrm{H}^+)c(\mathrm{A}^-)}{c(\mathrm{HA})}$$

Ovdje su s *a* i *c* označeni ravnotežni aktiviteti odnosno koncentracije!

PROTONACIJA

$$\mathrm{H}^+ + \mathrm{A}^- \rightleftarrows \mathrm{HA} \qquad K^{\mathrm{H}\circ} = \frac{a(\mathrm{HA})}{a(\mathrm{H}^+)a(\mathrm{A}^-)} = \frac{1}{K_\mathrm{a}^\circ} \qquad K^\mathrm{H} = \frac{c(\mathrm{HA})}{c(\mathrm{H}^+)c(\mathrm{A}^-)} = \frac{1}{K_\mathrm{a}}$$

$$a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^\circ}$$

primjer: octena kiselina

$$CH_3COOH(aq) \rightleftarrows H^+(aq) + CH_3COO^-(aq) \qquad K_a^\circ = \frac{a(H^+(aq))a(CH_3COO^-(aq))}{a(CH_3COOH(aq))} = 1,75 \cdot 10^{-5} \qquad pK = 4,76$$

$$H^+(aq) + CH_3COO^-(aq) \rightleftarrows CH_3COOH(aq) \qquad K^{H\circ} = \frac{a(CH_3COOH(aq))}{a(H^+(aq))a(CH_3COO^-(aq))} = 5,71 \cdot 10^{4}$$

primjer: sumporasta kiselina

$$H_2SO_3(aq) \rightleftarrows H^+(aq) + HSO_3^-(aq) \qquad K_{a1}^\circ = \frac{a(H^+(aq))a(HSO_3^-(aq))}{a(H_2SO_3(aq))} = 1,58 \cdot 10^{-2} \qquad pK_1 = 1,80$$

$$HSO_3^-(aq) \rightleftarrows H^+(aq) + SO_3^{2-}(aq) \qquad K_{a2}^\circ = \frac{a(H^+(aq))a(SO_3^{2-}(aq))}{a(HSO_3^-(aq))} = 6,31 \cdot 10^{-8} \qquad pK_2 = 7,20$$

IONSKE INTERAKCIJE

Otapalo	ε_r
voda	78,4
etanol	24,3
metanol	32,6
aceton	20,7
benzen	2,3
cikloheksan	2,0
kloroform	4,8

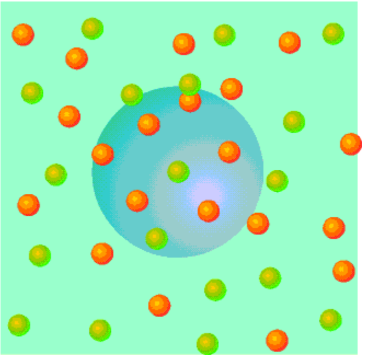
$$E = \frac{1}{4\pi\varepsilon}\frac{Q_1 Q_2}{r} \qquad \varepsilon = \varepsilon_{\mathrm{r}}\varepsilon_0$$

$$\mu_{i,\mathrm{r}} = \mu_{i,\mathrm{id}} + \Delta\mu_i \qquad \mu_{i,\mathrm{id}} = \mu_i^\circ + RT\ln\frac{c_i}{c^\circ}$$

$$\mu_{i,\mathrm{r}} = \mu_i^\circ + RT\ln\frac{c_i}{c^\circ} + RT\ln\gamma_i \quad \Rightarrow \quad \Delta\mu_i = RT\ln\gamma_i$$

$$a_i = \gamma_i\frac{c_i}{c^\circ} \quad \Rightarrow \quad \mu_{i,\mathrm{r}} = \mu_i^\circ + RT\ln a_i$$

DEBYE-HÜCKELOVA TEORIJA



MODEL

1. Ioni su nabijene tvrde kugle koje se kreću u otapalu konstantne permitivnosti.
2. Sve interakcije između iona osim elektrostatskih su zanemarive; $\Delta\mu_i = \Delta\mu_i^{\mathrm{el}}$
3. Svaki ion u otopini (centralni ion) okružen je ionskom atmosferom (statistički raspoređeni anioni i kationi).
4. Ionska atmosfera ima ukupni naboj koji je jednak po iznosu (a obrnutog predznaka) naboju centralnog iona.

REZULTAT:

$$\log \gamma_i = -\frac{A z_i^2 \sqrt{I_c / \mathrm{mol\ dm^{-3}}}}{1 + aB\sqrt{I_c / \mathrm{mol\ dm^{-3}}}}$$

$$A = \frac{eF^2 (\mathrm{mol\ dm^{-3}})^{1/2}}{2\pi \ln 10 (2\varepsilon RT)^{3/2}} \approx 0,51$$

$$B = \sqrt{\frac{2F^2}{\varepsilon RT}} = \frac{\kappa}{\sqrt{I_c}}$$

IONSKA JAKOST OTOPINE $I_c = \frac{1}{2}\sum_i c_i z_i^2$ $\quad I_b = \frac{1}{2}\sum_i b_i z_i^2$

IZRAČUN IONSKE JAKOSTI

$$\begin{aligned}
I_c(\mathrm{NaCl},\ c=1\times10^{-3}\,\mathrm{mol\ dm^{-3}}) &= \frac{1}{2}(c_{\mathrm{Na^+}}z_{\mathrm{Na^+}}^2 + c_{\mathrm{Cl^-}}z_{\mathrm{Cl^-}}^2) \\
&= \frac{1}{2}(c_{\mathrm{NaCl}}z_{\mathrm{Na^+}}^2 + c_{\mathrm{NaCl}}z_{\mathrm{Cl^-}}^2) \\
&= \frac{1}{2}(2c_{\mathrm{NaCl}}) \\
&= c_{\mathrm{NaCl}}
\end{aligned}$$

$$I_c(\mathrm{NaCl},\ c=1\times10^{-3}\,\mathrm{mol\ dm^{-3}}) = 1\times10^{-3}\,\mathrm{mol\ dm^{-3}}$$

$$\begin{aligned}
I_c(\mathrm{Na_2SO_4},\ c=1\times10^{-3}\,\mathrm{mol\ dm^{-3}}) &= \frac{1}{2}(c_{\mathrm{Na^+}}z_{\mathrm{Na^+}}^2 + c_{\mathrm{SO_4{}^{2-}}}z_{\mathrm{SO_4{}^{2-}}}^2) \\
&= \frac{1}{2}(2c_{\mathrm{Na_2SO_4}}z_{\mathrm{Na^+}}^2 + c_{\mathrm{Na_2SO_4}}z_{\mathrm{SO_4{}^{2-}}}^2) \\
&= \frac{1}{2}(2c_{\mathrm{Na_2SO_4}} + 4c_{\mathrm{Na_2SO_4}}) \\
&= 3c_{\mathrm{Na_2SO_4}}
\end{aligned}$$

$$I_c(\mathrm{Na_2SO_4},\ c=1\times10^{-3}\,\mathrm{mol\ dm^{-3}}) = 3\times10^{-3}\,\mathrm{mol\ dm^{-3}}$$

$$\begin{aligned}
I_c(\mathrm{MgSO_4},\ c=1\times10^{-3}\,\mathrm{mol\ dm^{-3}}) &= \frac{1}{2}(c_{\mathrm{Mg^{2+}}}z_{\mathrm{Mg^{2+}}}^2 + c_{\mathrm{SO_4{}^{2-}}}z_{\mathrm{SO_4{}^{2-}}}^2) \\
&= \frac{1}{2}(c_{\mathrm{MgSO_4}}z_{\mathrm{Mg^{2+}}}^2 + c_{\mathrm{MgSO_4}}z_{\mathrm{SO_4{}^{2-}}}^2) \\
&= \frac{1}{2}(4c_{\mathrm{MgSO_4}} + 4c_{\mathrm{MgSO_4}}) \\
&= 4c_{\mathrm{MgSO_4}}
\end{aligned}$$

$$I_c(\mathrm{MgSO_4},\ c=1\times10^{-3}\,\mathrm{mol\ dm^{-3}}) = 4\times10^{-3}\,\mathrm{mol\ dm^{-3}}$$

DEBYE-HÜCKELOV ZAKON – prošireni i granični (DHLL)

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^{\,2}\sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}}}{1+aB\sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}}}$$

Razrijeđene otopine:

$$I_c \le 5\times10^{-2}\,\text{mol dm}^{-3}$$

$$aB \approx 1$$

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^{\,2}\sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}}}{1+\sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}}}$$

PROŠIRENI

$$I_c < 1\times10^{-3}\,\text{mol dm}^{-3}$$

$$aB\sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}} \ll 1$$

$$\log \gamma_i = -Az_i^{\,2}\sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}}$$

GRANIČNI (DHLL)

Analogni izrazi vrijede na molalnosnoj skali (I_b umjesto I_c)

DEBYE-HÜCKELOV ZAKON (prosječni aktivitet i koeficijent aktiviteta)

ELEKTROLIT MX

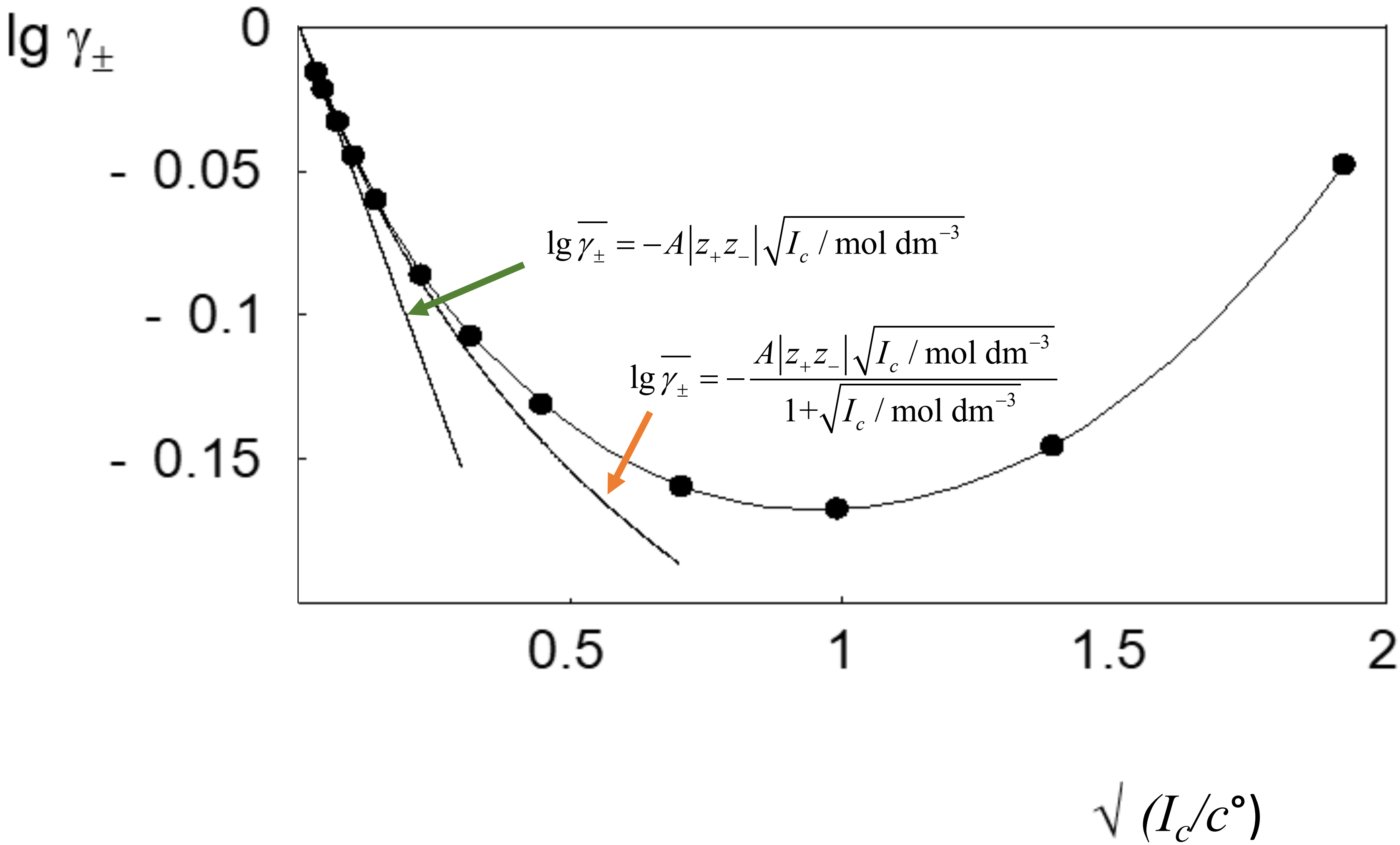
$$\overline{a_{\pm}} = \sqrt{a_{\mathrm{M}^+} a_{\mathrm{X}^-}} = \sqrt{a_{\mathrm{MX}}} \qquad \overline{\gamma_{\pm}} = \sqrt{\gamma_{\mathrm{M}^+} \gamma_{\mathrm{X}^-}}$$

ELEKTROLIT $M_m X_x$

$$\overline{a_{\pm}} = \left(a^{m}_{\mathrm{M}^{z_\mathrm{M}}} a^{x}_{\mathrm{X}^{z_\mathrm{X}}} \right)^{\frac{1}{m+x}} \qquad \overline{\gamma_{\pm}} = \left(\gamma^{m}_{\mathrm{M}^{z_\mathrm{M}}} \gamma^{x}_{\mathrm{X}^{z_\mathrm{X}}} \right)^{\frac{1}{m+x}}$$

$$\log \overline{\gamma_{\pm}} = -\frac{A\left|z_{+}z_{-}\right|\sqrt{I_c / \mathrm{mol\ dm^{-3}}}}{1+\sqrt{I_c / \mathrm{mol\ dm^{-3}}}} \qquad \log \overline{\gamma_{\pm}} = -A\left|z_{+}z_{-}\right|\sqrt{I_c / \mathrm{mol\ dm^{-3}}}$$

OVISNOST KOEFICIJENTA AKTIVITETA O IONSKOJ JAKOSTI



IZRAČUN KOEFICIJENTA AKTIVITETA

$$c(\mathrm{NaCl}) = 1\times10^{-3}\,\mathrm{mol\ dm^{-3}} \qquad I_c(\mathrm{NaCl},\ c = 1\times10^{-3}\,\mathrm{mol\ dm^{-3}}) = 1\times10^{-3}\,\mathrm{mol\ dm^{-3}}$$

IONSKI:

$$\begin{aligned}\log\gamma_i = \log\gamma_{\mathrm{Cl^-}} &= -Az_i^2\sqrt{I_c\,/\,\mathrm{mol\ dm^{-3}}}\\ &= -0,509\sqrt{1\times10^{-3}\,\mathrm{mol\ dm^{-3}}\,/\,\mathrm{mol\ dm^{-3}}}\\ &= -0,0161\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\gamma_{\mathrm{Na^+}} = \gamma_{\mathrm{Cl^-}} &= 10^{-0,0161}\\ &= 0,964\end{aligned}$$

PROSJEČNI:

$$\begin{aligned}\log\overline{\gamma_\pm} &= -A|z_+z_-|\sqrt{I_c\,/\,\mathrm{mol\ dm^{-3}}}\\ &= -0,509\sqrt{1\times10^{-3}\,\mathrm{mol\ dm^{-3}}\,/\,\mathrm{mol\ dm^{-3}}}\\ &= -0,0161\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\overline{\gamma_\pm} &= 10^{-0,0161}\\ &= 0,964\end{aligned}$$

IZRAČUN KOEFICIJENTA AKTIVITETA

$$c(\mathrm{Na_2SO_4}) = 1\times10^{-3}\,\mathrm{mol\ dm^{-3}}$$

$$I_c(\mathrm{Na_2SO_4},\ c = 1\times10^{-3}\,\mathrm{mol\ dm^{-3}}) = 3\times10^{-3}\,\mathrm{mol\ dm^{-3}}$$

IONSKI:

$$\begin{aligned}\log\gamma_{\mathrm{Na^+}} &= -Az_i^{\,2}\sqrt{I_c\,/\,\mathrm{mol\ dm^{-3}}}\\ &= -0,509\sqrt{3\times10^{-3}\,\mathrm{mol\ dm^{-3}}\,/\,\mathrm{mol\ dm^{-3}}}\\ &= -0,0279\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\gamma_{\mathrm{Na^+}} &= 10^{-0,0279}\\ &= 0,938\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\log\gamma_{\mathrm{SO_4{}^{2-}}} &= -Az_i^{\,2}\sqrt{I_c\,/\,\mathrm{mol\ dm^{-3}}}\\ &= -0,509\times4\sqrt{3\times10^{-3}\,\mathrm{mol\ dm^{-3}}\,/\,\mathrm{mol\ dm^{-3}}}\\ &= -0,112\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\gamma_{\mathrm{SO_4{}^{2-}}} &= 10^{-0,112}\\ &= 0,773\end{aligned}$$

PROSJEČNI:

$$\begin{aligned}\log\overline{\gamma_\pm} &= -A\left|z_+z_-\right|\sqrt{I_c\,/\,\mathrm{mol\ dm^{-3}}}\\ &= -0,509\times2\sqrt{3\times10^{-3}\,\mathrm{mol\ dm^{-3}}\,/\,\mathrm{mol\ dm^{-3}}}\\ &= -0,0558\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\overline{\gamma_\pm} &= 10^{-0,0558}\\ &= 0,879\end{aligned}$$

IONSKO SPARIVANJE

- Doseg procesa ionske asocijacije pri određenoj temperaturi ovisi o koncentraciji elektrolitne otopine, naboju iona i permitivnosti otapala.

$$\mathrm{Mg^{2+}(aq) + SO_4{}^{2-}(aq) \rightleftarrows MgSO_4(aq)} \qquad K_\mathrm{a}^\circ = \frac{a(\mathrm{MgSO_4(aq)})}{a(\mathrm{Mg^{2+}(aq)})\,a(\mathrm{SO_4{}^{2-}(aq)})} = 174$$

$$\mathrm{La^{3+}(aq) + SO_4{}^{2-}(aq) \rightleftarrows LaSO_4{}^{+}(aq)} \qquad K_\mathrm{a}^\circ = \frac{a(\mathrm{LaSO_4{}^{+}(aq)})}{a(\mathrm{La^{3+}(aq)})\,a(\mathrm{SO_4{}^{2-}(aq)})} = 4{,}5 \times 10^3$$

Pitanja za ponavljanje

1. Objasnite što je vodljivost, provodnost i molarna provodnost.
2. Kako vodljivost ovisi o koncentraciji elektrolita.
3. Što je to molarna provodnost pri beskonačnom razrijeđenju?
4. Kohlraushov zakon za jake elektrolite.
5. Ostwaldov zakon za slabe elektrolite.
6. Kako se mjeri provodnost otopine?
7. Kada vrijedi zakon o neovisnom putovanju iona kroz otopinu?
8. Što je električna pokretljivost iona?
9. Kako molarna provodnost ovisi o veličini iona?
10. Kako možete objasniti temperaturnu ovisnost električne vodljivosti iona?

Pitanja za ponavljanje

11. Kako se objašnjava visoka molarna provodnost vodikovog iona?
12. Što je prijenosni broj iona?
13. Kako se određuje provodnost pojedinog iona?
14. Kako se računa ionska jakost otopine?
15. Što je prosječna relativna aktivnost iona u otopini?
16. Što je prosječni aktivnosni koeficient iona u otopini?
17. Navedite osnovne pretpostavke Debye-a i Hückela u njihovom modelu ionskih interakcija.
18. Kako se može izračunati aktivnosni koeficijent iona u otopini?

ELEKTROKEMIJSKI ČLANCI

Elektrolizni i galvanski članci

Nernstova jednadžba

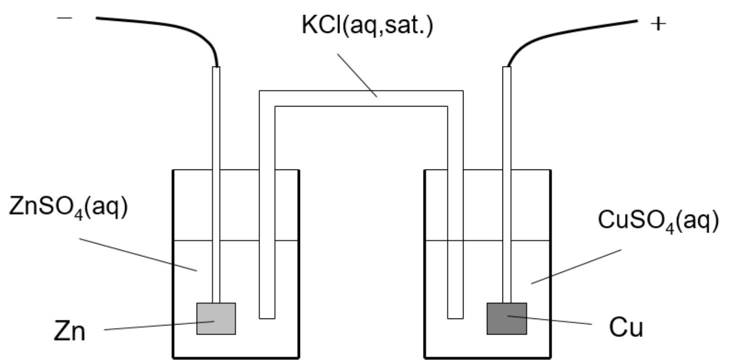
Mjerenje pH

ELEKTROKEMIJSKI ČLANCI

- ELEKTROLIZNI ČLANCI
- GALVANSKI ČLANCI

DANIELLOV ČLANAK: Zn anoda uronjena u otopinu Zn^{2+} iona, Cu katoda uronjena u otopinu Cu^{2+} iona, pri čemu anodni i katodni prostor mogu biti odvojeni ...

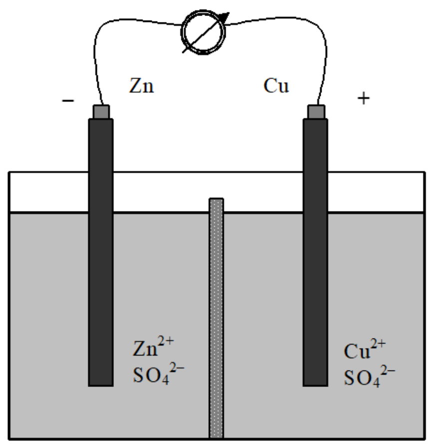
a) SOLNIM MOSTOM



$$\mathrm{Zn(s)} \mid \mathrm{Zn^{2+}(aq)} \parallel \mathrm{Cu^{2+}(aq)} \mid \mathrm{Cu(s)}$$

SOLNI MOST

b) POLUPROPUSNOM MEMBRANOM



$$\mathrm{Zn(s)} \mid \mathrm{Zn^{2+}(aq)} \,\vdots\, \mathrm{Cu^{2+}(aq)} \mid \mathrm{Cu(s)}$$

POLUPROPUSNA MEMBRANA

L, anoda (oksidacija):	$\mathrm{Zn(s)} \rightarrow \mathrm{Zn^{2+}(aq)} + 2e^-$
D, katoda (redukcija):	$\mathrm{Cu^{2+}(aq)} + 2e^- \rightarrow \mathrm{Cu(s)}$

Ukupno: $\mathrm{Zn(s)} + \mathrm{Cu^{2+}(aq)} \rightarrow \mathrm{Zn^{2+}(aq)} + \mathrm{Cu(s)}$

ELEKTROMOTIVNOST ČLANKA

$$E = U + ir$$

Člankom teče zanemariva struja:

$$E = \Delta\varphi = \varphi_D - \varphi_L$$

NERNSTOVA JEDNADŽBA

$$\mathrm{d}w_\mathrm{e} = \Delta\varphi\, \mathrm{d}Q = E\mathrm{d}Q$$

Promjena Gibbsove energije jednaka je maksimalnom nevolumnom radu – u ovom slučaju električki rad!
(podsjetnik – predavanje vezano uz Gibbsovu energiju!)

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}w_\mathrm{e}$$

$$\begin{aligned}\mathrm{d}G &= -E\, i\, \mathrm{d}t \\ &= -E\, \mathrm{d}Q \qquad \left(\mathrm{d}Q = e\, \mathrm{d}N_\mathrm{e} = F\, z\, \mathrm{d}n_\mathrm{e} = F\, z\, \mathrm{d}\xi\right) \\ &= -F\, z\, \mathrm{d}\xi\, E \qquad \Big/ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi} \qquad \left(\Delta_\mathrm{r} G \equiv \frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}\xi}\right)\end{aligned}$$

$$\boxed{\Delta_\mathrm{r} G = -z\, F\, E} \quad \Rightarrow \quad \boxed{E = -\frac{\Delta_\mathrm{r} G}{z\, F}}$$

NERNSTOVA JEDNADŽBA

$$\Delta_\mathrm{r} G = \sum_i \nu_i\, \mu_i$$

$$= \sum_i (\nu_i\, \mu_i^\circ + \nu_i\, R\,T\, \ln a_i)$$

$$= \sum_i (\nu_i\, \mu_i^\circ) + R\,T \sum_i (\nu_i \ln a_i)$$

$$\Delta_\mathrm{r} G = \Delta_\mathrm{r} G^\circ + R\,T\, \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \Big/ \left(-\frac{1}{z\,F}\right)$$

$$E = -\frac{\Delta_\mathrm{r} G^\circ}{z\,F} - \frac{R\,T}{z\,F} \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \qquad E^\circ = -\frac{\Delta_\mathrm{r} G^\circ}{zF}$$

$$\boxed{E = E^\circ - \frac{R\,T}{z\,F} \ln \prod_i a_i^{\nu_i}}$$

E° = E°(katoda) − E°(anoda) = **stand. pot. članka**

Čemu odgovaraju E° katode i anode?

Daniellov članak:

$$E = E^\circ - \frac{R\,T}{2F} \ln \frac{a(\mathrm{Cu})\; a(\mathrm{Zn}^{2+})}{a(\mathrm{Zn})\; a(\mathrm{Cu}^{2+})} =$$

$$= E^\circ - \frac{R\,T}{2F} \ln \frac{\gamma_{\mathrm{Zn}^{2+}}\; c(\mathrm{Zn}^{2+})}{\gamma_{\mathrm{Cu}^{2+}}\; c(\mathrm{Cu}^{2+})}$$

ELEKTRODNI POTENCIJAL

= elektromotivnost članka u kojem je elektroda čiji se elektrodni potencijal definira spojena kao katoda, a anoda je standardna vodikova elektroda.

Vodikova elektroda: $H^+(aq)\,|\,H_2(g)\,|\,Pt$ $H^+(aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\, H_2(g)$

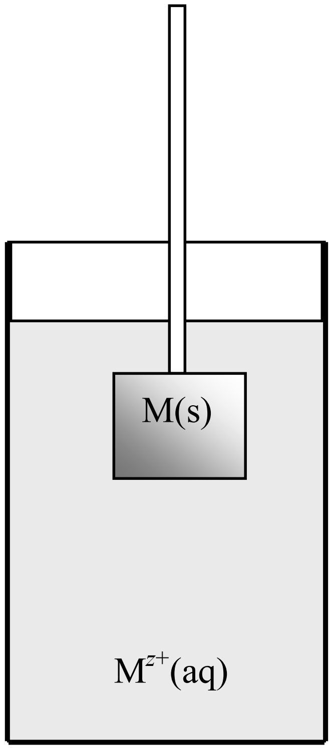
Standardna vodikova elektroda: $p(H_2(g)) = p^\circ = 10^5$ Pa; $a(H^+(aq)) = 1$

$E = E^\circ = 0$; dogovorno, pri svim temperaturama

Elektromotivnost članka: $E = E_K - E_A$

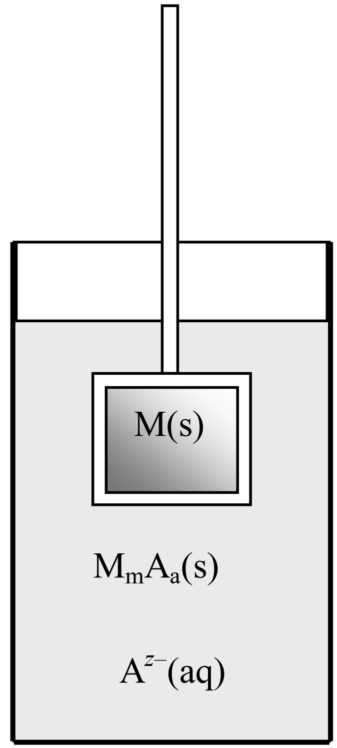
Standardna elektromotivnost članka: $E^\circ = E_K^\circ - E_A^\circ$

VRSTE ELEKTRODA



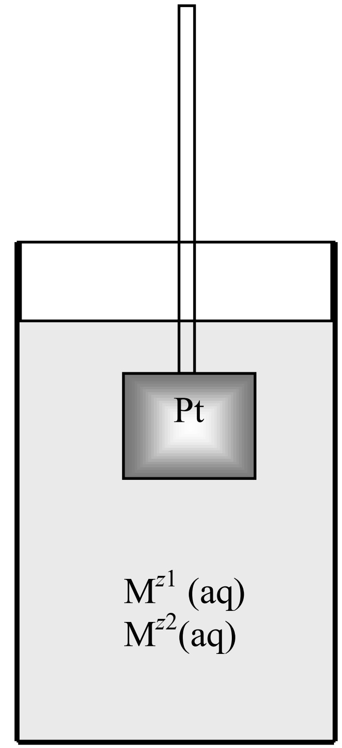
ELEKTRODA
PRVE VRSTE

metal M uronjen u
otopinu soli iona M^{z+}



ELEKTRODA
DRUGE VRSTE

metal M obložen slojem
slabo topljive soli
metala M_mA_a uronjen u
otopinu soli iona A^{z-}



REDOKS
ELEKTRODA

inertan metal
(npr. Pt) u otopini iona
različitih oks. stanja

ELEKTRODA 1. VRSTE:

Bakar uronjen u otopinu Cu^{2+} iona: $Cu^{2+}(aq) \mid Cu(s)$

Elektrodna reakcija: $Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$

Potencijal polučlanka na kojem se odvija redukcija:

$$E(Cu^{2+}(aq)/Cu(s)) = E^{\circ}(Cu^{2+}(aq)/Cu(s)) - \frac{RT}{2F} \ln[a(Cu(s)/a(Cu^{2+}(aq))]$$

$$E(Cu^{2+}(aq)/Cu(s)) = E^{\circ}(Cu^{2+}(aq)/Cu(s)) + \frac{RT}{2F} \ln a(Cu^{2+}(aq))$$

Potencijal-odredbeni ion:
Cu^{2+}

ELEKTRODA 2. VRSTE:

Srebro prekriveno srebrovim kloridom i uronjeno u otopinu Cl^{-} iona:

$Cl^{-}(aq) \mid AgCl(s) \mid Ag(s)$

Elektrodna reakcija: $AgCl(s) + e^{-} \rightarrow Ag(s) + Cl^{-}(aq)$

Potencijal polučlanka na kojem se odvija redukcija:

$$E = E^{\circ}(AgCl(s)/Ag(s)/Cl^{-}(aq)) - \frac{RT}{F} \ln \frac{a(Cl^{-}(aq))a(Ag(s))}{a(AgCl(s))}$$

$$E = E^{\circ}(AgCl(s)/Ag(s)/Cl^{-}(aq)) - \frac{RT}{F} \ln a(Cl^{-}(aq))$$

Potencijal-odredbeni ion:
Cl^{-}

REDOKS ELEKTRODA:

Platina uronjena u otopinu u kojoj se nalaze Sn^{2+} i Sn^{4+} ioni:

$$Sn^{2+}(aq), Sn^{4+}(aq) \mid Pt(s)$$

Redukcijska reakcija: $Sn^{4+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Sn^{2+}(aq)$

Potencijal polučlanka na kojem se odvija redukcija:

$$E(\mathrm{Sn^{4+}, Sn^{2+}/Pt(s)}) = E^{\circ}(\mathrm{Sn^{4+}, Sn^{2+}/Pt(s)}) - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a(\mathrm{Sn^{2+}(aq)})}{a(\mathrm{Sn^{4+}(aq)})}$$

Potencijal-odredbeni ioni:
Sn^{2+} i Sn^{4+}

Indikatorske elektrode

- potencijal im je određen koncentracijom pojedinih vrsta prisutnih u analiziranom sustavu koju želimo odrediti
- u članku s referentnom elektrodom

REFERENTNE ELEKTRODE

Elektroda srebro/srebrov klorid:

$$Cl^-(aq) \,|\, AgCl(s) \,|\, Ag(s)$$

$$E = E^\circ(AgCl(s)/Ag(s)/Cl^-(aq)) - \frac{RT}{F} \ln a(Cl^-(aq))$$

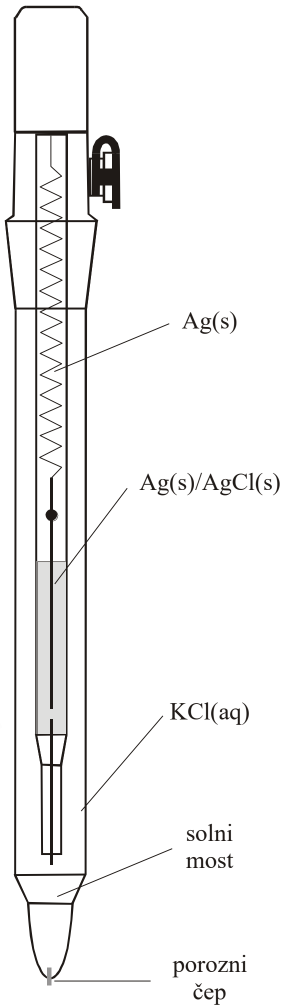
Kalomelova elektroda: (kalomel = živin(I) klorid, Hg_2Cl_2)

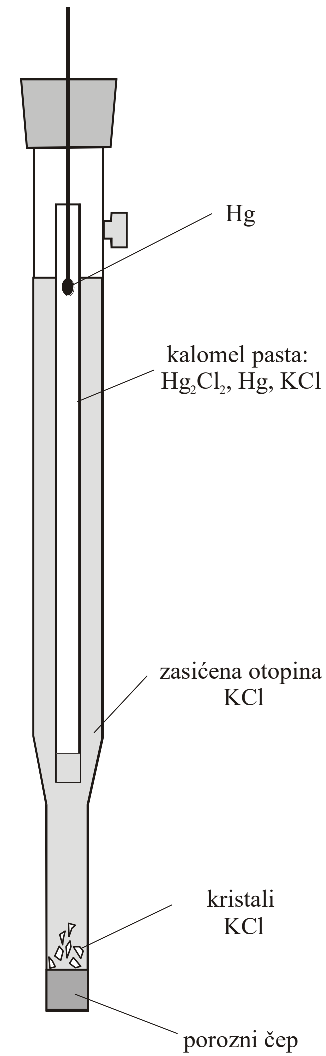
$$Hg(l), Hg_2Cl_2\,(s) \,|\, KCl(aq)$$

$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-(aq)$$

$$E = E^\circ(Hg_2Cl_2(s)/Hg(l)/Cl^-(aq)) - \frac{RT}{F} \ln a(Cl^-(aq))$$


Metrohm
6.0733.100
Ag, AgCl / 3M KCl
0 ... 80°C

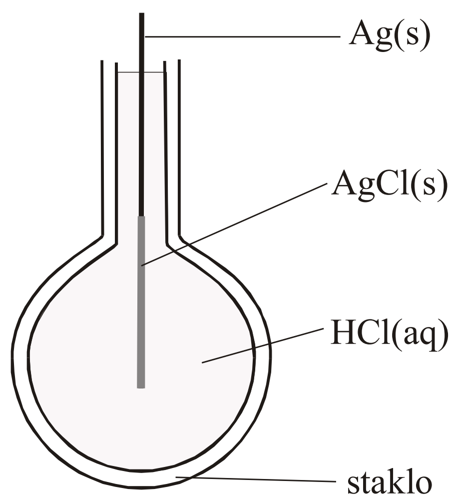

Ag(s)
Ag(s)/AgCl(s)
KCl(aq)
solni
most
porozni
čep


Hg
kalomel pasta:
Hg_2Cl_2, Hg, KCl
zasićena otopina
KCl
kristali
KCl
porozni čep

Ion-selektivne elektrode

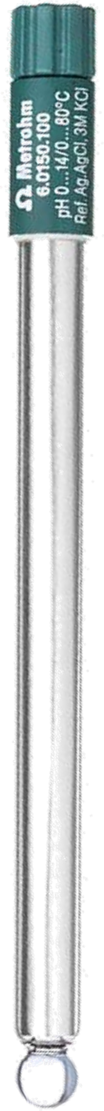
- Membranske elektrode; na membrani se uspostavlja ravnoteža reakcije izmjene iona između otopine i čvrste faze u membrani
- Osjetljive su na ione sadržane u membrani (npr. ione vodika, natrija, kalija, bakra, željeza, cinka, kalcija, olova, kloridne, fluoridne, cianidne ione, ...), koji su prisutni i u analiziranoj otopini (**potencijal-odredbeni ioni**)

Staklena elektroda osjetljiva na vodikove ione



$$\equiv SiOH + H^+ \rightarrow \equiv SiOH_2^+$$

$$\equiv SiOH \rightarrow \equiv SiO^- + H^+$$


Metrohm
6.0150.100
pH 0...14/0...80°C
Ref. Ag,AgCl, 3M KCl


Metrohm
6.0233.100
pH 0...14/0...80°C
3M KCl


913 pH Meter
Metrohm
Menu
7.693
25.0 °C
Pt1000
ID1
ID2
User
swiss made
CAL
BACK
OK

- određivanje vrijednosti pH

$$\mathrm{pH} = -\lg a(\mathrm{H}^+)$$

- elektromotivnost članka sastavljenog od staklene i referentne elektrode:

$$\boxed{E = E_0 - \alpha \frac{RT \ln 10}{F} \mathrm{pH}}$$

$$\boxed{E = E_0 - s\,\mathrm{pH}}$$

Padajući pravac!

Baždarenje ili **kalibracija** (određivanje parametara E_0 i s) članka staklena elektroda-referentna elektroda provodi se **mjerenjem *E* za dva ili više standardnih pufera** (otopina poznatih vrijednosti pH)

Pitanja za ponavljanje

1. Što je galvanski članak?
2. Shematski prikaz galvanskog članka?
3. Što je elektromotivnost, a što elektrodni potencijal?
4. Što je standardna elektromotivnost, a što standardni elektrodni potencijal?
5. Čemu je jednaka Gibbsova energija reakcije članka?
6. Nernstova jednadžba.
7. Kako temperatura utječe na elektromotivnost članka?
8. Što je standardna vodikova elektroda?
9. Opišite plinske elektrode.
10. Opišite elektrode prve vrste.
11. Opišite elektrode druge vrste.
12. Opišite redoks elektrode.
13. Čemu služe referentne elektrode?
14. Staklena elektroda.
15. Što je pH i kako se mjeri?