

Galvanski članak i elektroliza

Pejić, Anja

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:182:388441>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-30**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište J. J. Strossmayera
Odjel za kemiju
Preddiplomski studij kemije

Anja Pejić

Galvanski članak i elektroliza

Završni rad

Mentorica: doc. dr. sc. Martina Medvidović- Kosanović

Osijek, 2020.

SAŽETAK

Ovaj završni rad temelji se na empirijskom istraživanju ključnih odrednica galvanskog članka i elektrolize. U nastavku rada nastojat će se prikazati osnovni sadržajni elementi elektrolize, galvanskog članka, elektrodnog potencijala, primarnog i sekundarnog galvanskog članka kao i vrste elektroda. Također, u teorijskom su dijelu obrađene karakteristike galvanskog članka ili galvanskog elementa, koji je ujedno primarni električni članak i neobnovljivi izvor električne struje u kojem se primjerice za razliku od sekundarnog članka (akumulatora), kemijska energija nepovratno pretvara u električnu.

Uz samo definiranje i određivanje galvanskog članka vezuju se i neka od utjecajnijih imena koja su imala snažan utjecaj na konstrukciju galvanskog članka, a to su Luigi Galvani, Alessandro Volt, John Frederica Daniell i Georges Leclanché koja će biti spomenuta i obrađena u ovom završnom radu.

Ovim završnim radom se jasno želi ukazati na važnost elektrolize i galvanskog članka te na njihov utjecaj na razvoj daljnjih procesa usko vezanih za elektrokemijske reakcije.

Ključne riječi: elektroliza, galvanski članak, elektrodni potencijal, vrste elektroda.

ABSTRACT

This final work is based on an empirical research of key determinants of galvanic cell and electrolysis. In the continuation of this work, the main elements of electrolysis, galvanic cell, electrode potential, primary and secondary galvanic cell and electrodes will be presented. Also in the theoretical part are described the characteristics of a galvanic cell or a galvanic element, which is also a primary electrical cell and non renewable source of electric current, in which, for example, unlike the secondary cell (battery), the chemical energy turns irretrievably into electrical.

Apart from the definition and designation of a galvanic cell, some of the most influential names that have had a strong influence on the construction of the galvanic cell, like Luigi Galvani, Alessandro Volta, John Frederic Daniell and Georges Leclanché, will be mentioned and discussed in this final work.

This final work clearly seeks to highlight the importance of electrolysis and galvanic cell and their influence on the development of further processes closely related to electrochemical reactions.

Keywords: electrolysis, galvanic cell, electrode potential, electrode types.

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. GALVANSKI ČLANAK.....	2
2.1. Primjena galvanskog članka u akumulatoru i bateriji	3
2.2. Elektrodni potencijal.....	5
2.3. Vrste elektroda.....	7
2.3.1. Elektrode I. reda.....	8
2.3.2. Elektrode II. reda.....	9
2.3.3. Elektrode III. reda	11
2.3.4. Inertne metalne elektrode.....	12
2.3.5. Membranske elektrode	12
3. ELEKTROLIZA.....	14
3.1 Primjeri zadataka i rješenja.....	16
4. ZAKLJUČAK	19
5. LITERATURA.....	20

1. UVOD

Obzirom na zadanu temu završnog rada, kao jedan vid uvertire, naglasit će se temeljne poveznice između galvanskog članka i elektrolize. Naime, od iznimne važnosti je u uvodnom dijelu istaknuti kako je stvarni razvoj elektrokemije i njeno izrastanje u posebnu znanstvenu disciplinu započelo nekada davno krajem 18. stoljeća zahvaljujući eksperimentima Galvanija i Volte o čemu će se više govoriti u narednim stranicama završnog rada.

No valja istaknuti neupitnu povezanost elektrolize i galvanskog članka jer se tijekom elektrolize na obje izlučuju različite tvari i na taj se način stvara galvanski članak. Iz toga proizlazi da se elektroliza može jedino nastaviti ako je napon vanjskog izvora struje suprotan i veći od napona tako nastalog članka. Nadalje, kako bi došlo do izbijanja iona na elektrodama, neophodan je određeni napon točnije napon razlaganja koji je karakterističan za pojedine elektrolite. Stoga se jednostavno može naglasiti kako je elektroliza posebna vrste elektrokemijske reakcije razlaganja elektrolita djelovanjem električne struje.

Kada je u pitanju galvanski članak vežemo ga prvotno uz Galvanija i njegovo otkriće koje se sastojalo od zapažanja kako se žablji kraci trzaju kada se dotaknu s dva različita metala koji su na drugom kraju međusobno spojeni. Takvu pojavu, obzirom na svoju znanstvenu orijentiranost biologa, Galvani je pripisao nekim određenim živčanim osobinama tkiva [1]. No, ono što je uslijedilo godinu kasnije je ukazivanje fizičara Volte da je Galvanijevo otkriće jedan efekt za koji je nužan kontakt dvaju različitih metala.

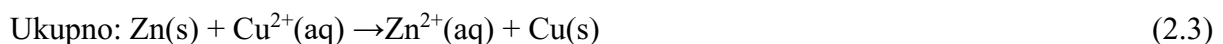
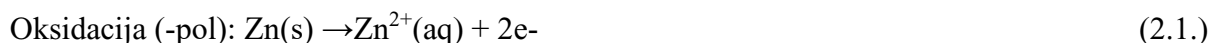
Galvani je tako slučajno napravio prvi galvanski članak, dok je Volta napravio prvi galvanski članak koji je predstavljao stabilan izvor električnog napona daleko većeg kapaciteta od leidske boce (prvog oblika električnog kondenzatora). Voltin stup sastojao se od naizmjenično poslaganih pločica od bakra i od cinka između kojih se nalazila tkanina natopljena kiselinom. Sve bolje poznavanje procesa koji se odvijaju na elektrodama pri elektrolizi i u galvanskim člancima, dovelo je do proizvodnje različitih tipova galvanskih članaka, tzv. kemijskih izvora struje, suhih baterija, akumulatora i gorivnih ćelija o kojima će se govoriti u nastavku ovog završnog rada.

2. GALVANSKI ČLANAK

Galvanski i elektrolitički članci su dva glavna tipa članaka. U ovom poglavlju završnog rada bit će riječ o galvanskom članku koji proizvodi elektricitet kao rezultat neke spontane reakcije koja se u njemu odvija, dok se u elektrolitičkom članku provodi elektroliza, drugim riječima pokreće se nespontana reakcija električnim radom iz vanjskog izvora napona [2].

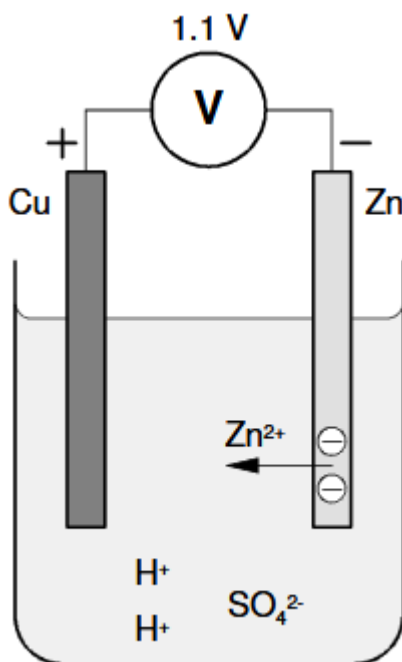
Nadalje, poznato je kako se galvanski članci rabe kao izvor električne struje te ih pod drugi nazivom možemo prepoznati kao baterije ili akumulatore. Postoji ogromna razlika među njima, a iščitava se kroz njihovu potrošnost, naime, baterije su „potrošni materijal“ zbog činjenice da se nakon pražnjenja ne mogu regenerirati ili puniti, a akumulatori su galvanski članci koji se nakon pražnjenja mogu regenerirati, odnosno puniti pomoću vanjskog izvora istosmjernje električne struje te na taj način ponovno postaju izvor električne struje [3].

Galvanski članak je uređaj koji se sastoji od dvije različite elektrode uronjene u otopine svojih iona koje su međusobno odijeljene polupropusnom membranom ili povezane elektrolitskim mostom [4], te je sačinjen od dva polučlanka i shematski se prikazuje tako da se kao lijevi polučlanak prvo navede anoda, tj. elektroda na kojoj se odvija reakcija oksidacije, a kao desni polučlanak katoda, tj. elektroda na kojoj se odvija reakcija redukcije. Pritom jedna vertikalna linija označava granicu faza, a dvije vertikalne linije granicu između elektrolita. Tako se npr. galvanski članak bakar/cink (Daniellov članak) prikazuje shematski kao [5].



Na elektrodi s koje se elektroni oslobađaju (cink) odvija se proces oksidacije i ona je anoda. U galvanskome članku ona je negativni pol članka. Elektroda koja prima elektrone (bakrena), na kojoj se odvija proces redukcije iona bakra iz otopine, jest katoda i pozitivan je pol članka. Kroz vanjski strujni krug elektroni putuju od cinkove negativne elektrode ka bakrenoj pozitivnoj elektrodi. Dakle, vanjskim krugom protječe električna struja, koja je nastala zbog redoks reakcija na elektrodama.

Nadalje, ako u elektrolit uronimo dvije pločice od različitih metala, između njih se javlja razlika potencijala [6]. Kao primjer može se navesti Voltin članak koji je prikazan na slici 1.



Slika 1. Prikaz Voltinog članka [6].

Iz slike je vidljivo da je katoda elektroda prema kojoj se elektroni kreću iz vanjskog kruga (elektroda na kojoj se odvija redukcija). Anoda je elektroda iz koje elektroni kreću u vanjski krug (elektroda na kojoj se odvija oksidacija) [6].

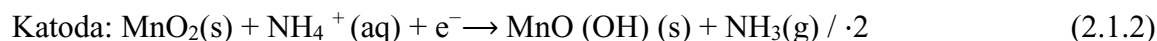
2.1. Primjena galvanskog članka u akumulatoru i bateriji

Primarni galvanski članci su baterije koje nisu punjive zbog čega se mogu smatrati neobnovljivim izvorima električne struje. Kemijska energija se u primarnim galvanskim člancima nepovratno pretvara u električnu, pri čemu se odvijaju ireverzibilne kemijske reakcije. [7]

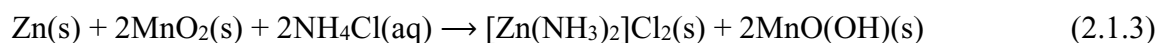
Sekundarni galvanski članci su punjive baterije i akumulatori zbog čega se mogu smatrati obnovljivim izvorima električne struje. Kemijske reakcije u sekundarnim galvanskim člancima su reverzibilne. [7]

Najpoznatiji primarni galvanski članak je i danas Leclanchéov članak. Izumio ga je 1866.godine Georges Leclanché (1839 – 1882) francuski elektroinženjer. Leclanchéov članak je građen od cinkove posudice koja je negativna elektroda (anoda) zaštićena metalnim plaštom. Atomi cinka iz cinkove posudice oksidacijom prelaze u cinkove ione, zbog čega stijenke posudice postaju sve tanje. Pozitivna elektroda (katoda) je grafitni štapić uronjen u smjesu manganova (IV) oksida, i čađe, C. [7]

Leclanchéov članak se naziva suhi članak jer je elektrolit gusta vlažna higroskopna smjesa amonijeva klorida, cinkova klorida i želatine ili škroba koji služi za geliranje. Pojednostavljeno, na elektrodama pri radu članka dolazi do ovih reakcija: [7]



Ukupnu kemijsku reakciju baterije uključene u strujni krug prikazuje jednačica:



Napon Leclanchéovog članka iznosi 1,5 V. Veći napon može se postići serijskim povezivanjem članaka. Današnje baterije imaju niz prednosti u odnosu na prvi Leclanchéov članak. One imaju veći napon, trajnije su i mogu se koristiti pri nižim temperaturama.



Slika 2. Alkalna baterija [7].

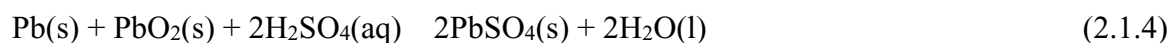
Sekundarni galvanski članci su akumulatori, reverzibilni galvanski članci koji se nakon pražnjenja mogu ponovo puniti. Pri punjenju akumulatora električna se energija pretvara u kemijsku, a pri pražnjenju se kemijska energija pretvara u električnu.

U olovnom akumulatoru negativni pol, anoda, je elektroda od olova, a pozitivan pol, katoda, je elektroda od olovnog (IV) oksida. Elektrolit je 20 %-tna sumporna kiselina. [7]



Slika 3. Olovni akumulator [7].

Svaki članak olovnog akumulatora ima napon od 2 volta. Olovni akumulator koji se koristi u osobnim automobilima ima napon 12 volti. Prema tome, serijski je spojeno 6 članaka. Reakcija punjenja i pražnjenja akumulatora može se prikazati jednadžbom kemijske reakcije:[7]



2.2. Elektroдни potencijal

Elektrodni potencijal je potencijal elektrokemijske ćelije u kojoj je ispitivana elektroda spojena kao katoda, a standardna vodikova elektroda ($E = 0.000 \text{ V}$) kao anoda. Na katodi se uvijek odvija redukcija, a na anodi oksidacija. [8]

Elektrodni potencijal je po definiciji redukcijski potencijal. Prema IUPAC-ovu dogovoru, izraz elektrodni potencijal namijenjen je isključivo za polureakcije napisane kao redukcije. Predznak elektrodnog potencijala određen je predznakom dotičnog polučlanka spojenog sa standardnom vodikovom elektrodom.[8] Pozitivni predznak upućuje na to da je reakcija spontana u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu, tj. da se polučlanak spontano ponaša kao katoda.

Članak za mjerenje elektrodnog potencijala sastoji se od standardne vodikove elektrode (dogovorno se piše lijevo)



i elektrode ispitivanog redoks-sustava (dogovorno se piše desno)



i može se shematski napisati kao



Elektromotorna sila (E_{MF}) ispitivanog redoks sustava jednaka je.

$$E_{\text{MF}} = E_{\text{desna}} - E_{\text{lijeva}} \quad (2.2.4)$$

pri čemu je E_{desna} elektrodni potencijal katode, a E_{lijeva} elektrodni potencijal anode. Dogovorno je uzeto da je pri $p(\text{H}_2) = 101325 \text{ Pa}$ i $a(\text{H}^{+}) = 1.00$, potencijal vodikove elektrode jednak je 0.000 V pri svim temperaturama. Posljedica takve definicije je da se ukupni potencijal svakoga galvanskog članka koji sadrži standardnu vodikovu elektrodu pripisuje drugoj elektrodi. [8]

$$E_{\text{MF}} = E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) \quad (2.2.5)$$

Mjeri li se standardni elektrodni potencijal bakrove elektrode, standardna vodikova elektroda je negativni pol, a bakrova elektroda pozitivan pol članka, zato što je bakar slabije redukcijsko sredstvo od vodika. Ako se mjeri standardni redukcijski potencijal cinkove elektrode, tada će cinkova elektroda biti negativan pol, a vodikova elektroda pozitivan pol, jer je vodik slabije redukcijsko sredstvo. Standardni elektrodni potencijali svrstani prema njihovoj rastućoj vrijednosti čine Voltin niz ili elektrokemijski niz elemenata.

Au	Ag	Cu	H	Pb	Sn	Ni	Cd	Fe	Cr	Zn	Al	Na	Li (6)
+1.36	+0.80	+0.34	0	-0.13	-0.14	-0.23	-0.40	-0.44	-0.56	-0.76	-1.28	-2.71	-3.05

U Tablici 1 prikazan je standardni elektrodni potencijali nekih elektroda u vodenim otopinama pri $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tablica 1. Standardni elektrodni potencijali određeni u vodenim otopinama pri 25 °C [8].

elektrodna reakcija	E° /V
$K^+ (aq) + e^- \rightarrow K(s)$	-2,93
$Na^+ (aq) + e^- \rightarrow Na(s)$	-2,71
$Mg^{2+} (aq) + 2 e^- \rightarrow Mg(s)$	-2,37
$Al^{3+} (aq) + 3 e^- \rightarrow Al(s)$	-1,66
$2 H_2O(l) + 2 e^- \rightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0,83
$Zn^{2+} (aq) + 2 e^- \rightarrow Zn(s)$	-0,76
$Cr^{3+} (aq) + 3 e^- \rightarrow Cr(s)$	-0,74
$Fe^{2+} (aq) + 2 e^- \rightarrow Fe(s)$	-0,44
$Cd^{2+} (aq) + 2 e^- \rightarrow Cd(s)$	-0,35
$Co^{2+} (aq) + 2 e^- \rightarrow Co(s)$	-0,28
$Ni^{2+} (aq) + 2 e^- \rightarrow Ni(s)$	-0,25
$Sn^{2+} (aq) + 2 e^- \rightarrow Sn(s)$	-0,14
$Pb^{2+} (aq) + 2 e^- \rightarrow Pb(s)$	-0,13
$Fe^{3+} (aq) + 3 e^- \rightarrow Fe(s)$	-0,04
$2 H^+ (aq) + 2 e^- \rightarrow H_2(g)$	0,00
$Cu^{2+} (aq) + 2 e^- \rightarrow Cu(s)$	0,34
$Ag^+ (aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	0,80

2.3. Vrste elektroda

U ovom podpoglavlju rada biti će opisane metalne kovinske elektrode koje mogu biti načinjene od raznih materijala, pa tako imamo metalne elektrode načinjene od bakra, grafita, titana, srebra, platine itd. Općenito, razlika potencijala na dodirnoj površini elektroda/otopina posljedica je elektrokemijske reakcije na površini elektroda. Pritom dolazi do razdvajanja naboja na dodirnoj površini, a time i do razlike potencijala između elektrode i otopine s kojom je u kontaktu [9]. Kao što je već napisao, u kovinskim elektrodama razlika potencijala na dodirnoj površini elektroda otopina posljedica je redoks reakcije na elektrodi.

Metalne (kovinske) elektrode dijelimo na:

- Elektrode I. reda
- Elektrode II. reda
- Elektrode III. Reda

2.3.1. Elektrode I. reda

Za elektrode I. reda karakteristično je to da potencijal takve elektrode ovisi samo o aktivitetu iona metala u otopini. Primjer elektrode prvog reda bila bi kovina u neposrednoj ravnoteži s kationom te kovine kao što je elektroda od cinka uronjena u otopinu cinkovih iona tj. Zn^{2+} iona. [7]

Elektrodni potencijal može se opisati Nernstovom jednačbom (jednačba 2.3.1.2) koja nam daje informacije o odnosu elektrodnih potencijala redoks-reakcija (jednačba 2.3.1.1) o aktivitetu oksidiranog i reduciranog oblika redoks sustava u otopini, a ona glasi:



$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O^n}{a_R^m} \quad (2.3.1.2)$$

gdje je n stehiometrijski koeficijent oksidiranog, a m reduciranog oblika, a_O i a_R su aktivietii oksidiranog i reduciranog oblika, a z je broj izmijenjenih elektrona.. Jednačbe (2.3.1.1.) i (2.3.1.2.) prikazuju opći izraz za Nernstovu jednačbu. Kako je već rečeno, za elektrodu prvog reda (npr. cink uronjen u otopinu vlastitih iona), navedenu jednačbu možemo zapisati na sljedeći način: [7]



Za ovakav izraz Nernstova jednačba glasi:

$$E_{ind} = E_{Zn^{2+}}^0 + \frac{0.0592}{2} \log a_{Zn^{2+}} \quad (2.3.1.4)$$

gdje je:

E_{ind} = elektrodni potencijal indikatorske elektrode

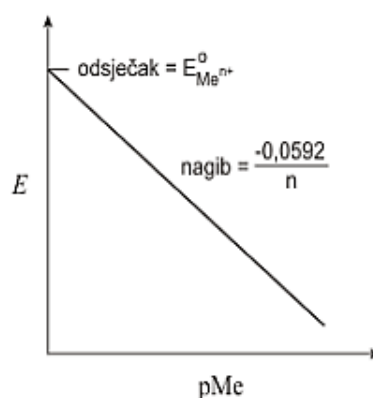
E^0 = standardni elektrodni potencijal redoks-sustava, određuje se mjerenjem relativnih elektrodnih potencijala pri standardnim uvjetima ($a = 1$, $p = 101325$ Pa, temperatura prema standardnoj vodikovoj elektrodi.)

R = opća plinska konstanta, $R = 8,314$ J K⁻¹ mol⁻¹

T = termodinamička temperatura

F = Faradayeva konstanta, $F = 96485$ C mol⁻¹

pMe = negativan logaritam aktiviteta metalnih iona



Slika 4. Ovisnost potencijala elektrode I. reda o negativnom logaritmu aktiviteta metalnih iona [7].

2.3.2. Elektrode II. reda

Kod elektroda prvoga reda ravnotežni potencijal ovisi o aktivitetu metalnih iona u otopini, dok kod elektroda drugog reda ravnotežni potencijal ovisi o koncentraciji aniona u otopini. Razlog tome je što elektrode II. reda pokazuju odziv i na koncentracije aniona, koji zajedno s kationima metala u otopini, stvaraju slabo topljive taloge ili stabilne komplekse. Primjer za elektrode II. reda je srebro/srebro klorid (Ag/AgCl) elektroda uronjena u otopinu kloridnih iona. [7]

Elektrodnu reakciju redukcije srebra vezanu za kemijsku reakciju taloženja teško topljivog srebrovog klorida, AgCl možemo prikazati jednačbom: [7]

$$E_{ind} = E_{AgCl/Ag}^0 - 0.059 \log a_{Cl^-} \quad (2.3.2.1)$$

Potencijal Ag/AgCl elektrode posljedica je složene reakcije u kojoj sudjeluje više molekulskih vrsti. Ako primijenimo Nernstovu jednadžbu za ovaj redoks sustav uz određene uvjete, primjerice da je aktivitet čvrstog srebrovog klorida i čistog srebra jednak 1, dobiva se sljedeća jednadžba [10]:



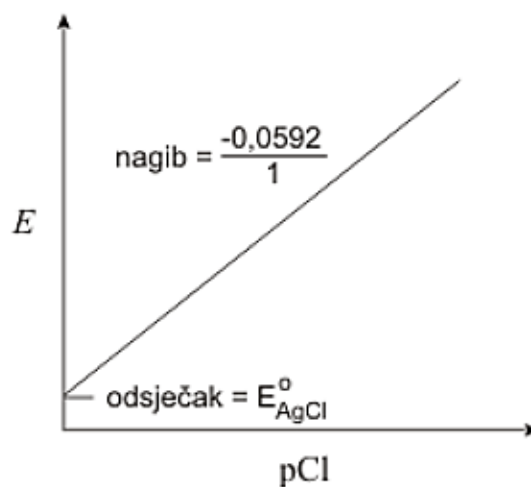
gdje je:

$E_{AgCl/Ag}^0$ = standardni elektrodni potencijal Ag/AgCl elektrode (potencijal srebrne elektrode uronjene u zasićenu otopinu srebrovog klorida u kojoj je aktivitet kloridnih iona jednak jedan.)

a_{Cl^-} = aktivitet kloridnih iona

pCl = negativan logaritam aktiviteta kloridnih iona

Dakle, u otopini zasićenoj srebrom kloridom, Ag/AgCl elektroda može poslužiti kao indikatorska elektroda drugog reda za kloridne ione.



Slika 5: Ovisnost potencijala elektrode II. reda o negativnom logaritmu aktiviteta kloridnih iona [7].

2.3.3. Elektrode III. reda

Elektrode trećeg reda su metalne elektrode kojima je elektrodni potencijal funkcija koncentracije nekog drugog kationa, ali ne kationa metala od kojeg je građena elektroda. U ovom slučaju, metal je u kontaktu s dvije teško topljive soli (jedna sol sadrži kation metala od kojeg je građena elektroda, druga sol sadrži kation kojemu treba odrediti koncentraciju, dok je anion isti u obje soli) i uronjen je u otopinu soli drugog metala (npr. cink--cinkov oksalat--kalcijev oksalat--otopina kalcijeve soli).[10]

Potencijal elektrode III. reda ovisi o koncentraciji njenog kationa u otopini, dok je koncentracija navedenog kationa kontrolirana koncentracijom aniona preko produkta topljivosti. Koncentracija zajedničkog aniona teško topljivih soli ovisi o koncentraciji kationa druge teško topljive soli. Ove su elektrode vrlo trome i nestabilne što je posljedica serije ravnoteža koje se moraju uspostaviti prije nego što se dobije stabilni elektrodni potencijal.[10]



$$K_{CaY^{2-}} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][Y^{4-}]} \Rightarrow [Y^{4-}] = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]K_{CaY^{2-}}} \quad (2.3.3.3.)$$

$$E = E_{HgY^{2-}}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[CaY^{2-}]}{[HgY^{2-}][Ca^{2+}]K_{CaY^{2-}}} \quad (2.3.3.4.)$$

Živina elektroda može poslužiti i kao elektroda trećeg reda za mjerenje aktiviteta (koncentracije) kationa koji s Y^{4-} anionom tvore stabilne komplekse, no manje stabilne od HgY^{2-} kompleksa. U gornjim jednadžbama E je elektrodni potencijal, E^0 je standardni elektrodni potencijal, a K je termodinamička konstanta ravnoteže.

2.3.4. Inertne metalne elektrode

U uvodnom poglavlju Metalne (kovinske) elektrode, vidi se da materijal od kojeg je elektroda izgrađena može sudjelovati u elektrokemijskog procesu, ali i ne mora tj. može biti inertan. Takve metalne elektrode, koje služe samo kao izvor elektrona, nazivaju se inertne metalne elektrode. Primjer inertnih metalnih elektroda su neki plemeniti metali poput zlata, platine ili paladija.

Primjerice, potencijal platinske elektrode uronjene u otopinu koja sadrži ione cerija (Ce^{3+} i Ce^{4+}) prikazana je relacijom:

(2.3.4.1.)

$$E_{ind} = E_{Ce(IV)}^0 - 0.0592 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

Iz navedenog slijedi da je platinska elektroda pogodna indikatorska elektroda za titracije sa standardnim otopinama Ce^{4+} iona. Inertne kovinske elektrode uglavnom se rabe pri izvođenju redoks–potenciometrijske titracije [10]

2.3.5. Membranske elektrode

Selektivne membranske elektrode imaju vrlo široku primjenu u potenciometriji. Dizajnirane su tako da njihov potencijal ovisi o aktivitetu jedne ionske vrste prisutne u potenciometrijskoj ćeliji. Pretpostavi li se granična površina između dviju elektrolitnih faza kroz koju može prolaziti jedna ionska vrsta, tada se ovisno o aktivitetu aktivnih iona s jedne odnosno druge strane na graničnoj površini pojavljuje razlika potencijala. Ako se pretpostavi da je selektivno ponašanje granične površine ostvareno pomoću idealne membrane, razlika potencijala na membrani (E_m) pri kojoj se uspostavlja dinamička ravnoteža na graničnoj površini može se prikazati relacijom: [11]

(2.3.5.1.)

$$E_m = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i}{a_{ir}}$$

gdje je a_j -aktivitet iona na jednoj strani, a a_{ir} je aktivitet iona na drugoj strani. Ako se pretpostavi da je a_{ir} konstantan E_m se može prikazati jednačicom: [11]

$$E_m = K + \frac{RT}{z_j F} \ln a_j \quad (2.3.1.5.2)$$

$$K = -\frac{RT}{z_j F} \ln a_j \quad (2.3.1.5.3)$$

gdje je:

K - redoks kovina

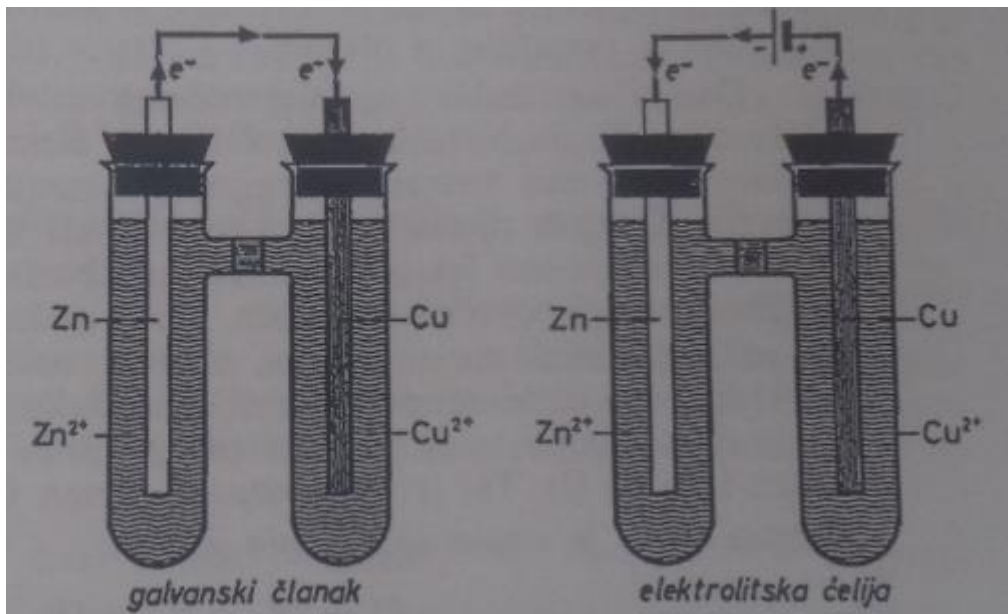
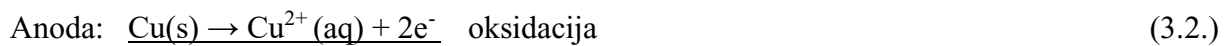
z_j - naboj iona

RT/F -konstanta ($R = 8,315 \text{ J/mol K}$, $T = 298,1 \text{ K}$ i $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$); prilikom prelaska sa prirodnog na dekadni logaritam, konstanta ima vrijednost 0,059 V;

Razlika potencijala na membrani, E_m prikazuje se istom relacijom kao i za redoks-sustav iako je način uspostavljanja razlike potencijala različit (na membrani je to izmjena iona, a na kovini redoks-reakcija). Obzirom na sastav membrane, membranske elektrode mogu se podijeliti na: elektrode s kristalnom membranom (mogu imati homogene i heterogene membrane) i elektrode s nekristalnom membranom (staklene elektrode i elektrode s mobilnim prenosiocem) [11].

3. ELEKTROLIZA

Ukoliko želimo da se u galvanskom članku odvija obrnuti proces tj. na jednoj elektrodi izlučivanje, npr. cinka, a na drugoj otapanje bakra, moramo izvana dovesti energiju sustavu ($\Delta G > 0$) u obliku električne energije. To znači da moramo izvana narinuti veći i suprotan napon ($E < 0$), nego što je napon samog članka. Na taj će način cinkova elektroda primiti elektrone iz izvora električne energije, a bakrena elektroda će davati elektrone. Drugim riječima tim izvana narinutim suprotnim naponom cinkova elektroda će postati katoda, a bakrena elektroda anoda. Elektrokemijski proces možemo u tom slučaju prikazati sljedećim jednadžbama: [12]



Slika

6.

Tok elektrona u galvanskom članku i elektrolitskoj ćeliji [12].

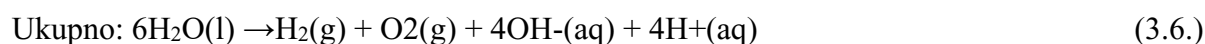
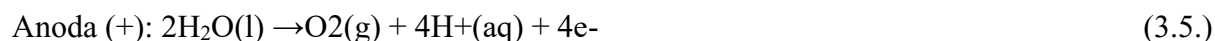
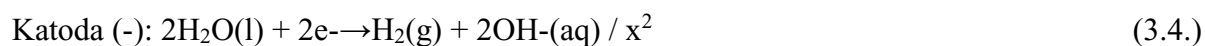
Takav obrnuti elektrokemijski proces koji se ne odvija spontano, već dovođenjem električne energije nekom sustavu pomoću elektroda, nazivamo elektrolizom jer se prilikom tog procesa rastvara elektrolit pomoću električne struje.

Za elektrolizu je potrebno: [12]

- izvor istosmjerne struje,
- elektrolit,
- elektrode (na njima se odvijaju redoks reakcije),
- spojne žice (omogućavaju protok elektrona).

U procesu elektrolize negativno nabijeni ioni (anioni) gibaju se usmjerenom prema anodi (pozitivan pol), a pozitivno nabijeni ioni (kationi) prema katodi (negativan pol). Anioni otpuštaju elektrone anodi (oksidiraju se), a kationi primaju elektrone od katode (reduciraju se). Metali i grafit provode električnu struju, zato što u njihovoj građi ima slobodnih, lako pokretljivih elektrona. Pri prolasku električne struje njihova se svojstva ne mijenjaju. U svim elektrolitima, a to su taline i vodene otopine ionskih spojeva, te vodene otopine polarnih kovalentnih spojeva, struju provode anioni i kationi. Rezultat elektrolize taline natrijeva klorida jest izlučivanje elementarnog natrija na katodi i elementarnog klora na anodi. [12]

Zbog malog broja vodikovih i hidroksidnih iona u čistoj vodi, ona je vrlo slab elektrolit. Vodljivost se povećava dodatkom nekog jakog elektrolita, koji ne sudjeluje u reakcijama na elektrodama (npr. sumporna kiselina). Tijekom elektrolize vode na katodi se molekule vode reduciraju, a na anodi se oksidiraju: [12]



Elektrolizom vode nastaju vodik i kisik u volumnom omjeru 2:1 (plin praskavac). [12]

U vodenim otopinama soli, osim iona soli, prisutne su i molekule vode. Budući da molekule vode mogu biti uključene u proces elektrolize, može se dogoditi da se na elektrodama umjesto iona soli reduciraju ili oksidiraju molekule vode. Postoji li mogućnost da se pri elektrolizi zbiva više reakcija na elektrodi, prednost ima ona reakcija koja zahtijeva manju energiju. Iz zasićene vodene otopine natrijeva klorida ne može se na katodi izlučiti natrij, nego se iz molekule razvija plinoviti vodik (manji potrošak električne energije). [13]

Iz vodenih otopina soli reaktivnih metala (metali 1. i 2 skupine periodnog sustava elemenata), na katodi se razvija vodik, a ne metal, jer je za razvijanje vodika potrebna znatno manja energija. Elektroliza zasićene otopine natrijeva klorida važan je industrijski proces jer se pomoću njega dobiva niz korisnih tvari: plinoviti vodik i klor te natrijeva lužina [13].

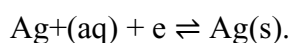
3.1 Primjeri zadataka i rješenja

Primjer 1. [21]

Izračunati vrijednost ravnotežnog elektrodnog potencijala redukcije Ag⁺-iona, $E(\text{Ag}^+/\text{Ag})$, koja se odigrava na srebrovoj elektrodi: Ag/Ag^+ ($c = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$).

Podatak: $E^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$

Polureakcija redukcije Ag⁺-iona:



Rješenje

$$E\left(\frac{\text{Ox}}{\text{Red}}\right) = E^\theta\left(\frac{\text{Ox}}{\text{Red}}\right) - \frac{0,0059}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 0,059 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

$$E = E^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \log [\text{Ag}^+] = 0,800 + 0,059 \log (2,00 \cdot 10^{-2}) = 0,699 \text{ V}$$

U ovom primjeru zadatka koristili smo jednadžbu 2.3.1.4., odnosno Nernstovu jednadžbu za elektrodu I. reda pri sobnoj temperaturi, u koju smo uvrstili podatke dane u tekstu zadatka gdje je :

E_{ind} = elektrodni potencijal indikatorske elektrode

E^θ = standardni elektrodni potencijal redoks-sustava, određuje se mjerenjem relativnih elektrodnih potencijala pri standardnim uvjetima ($a = 1$, $p = 101325 \text{ Pa}$, temperatura prema standardnoj vodikovoj elektrodi.)

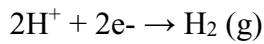
R = opća plinska konstanta, $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T = termodinamička temperatura

F = Faradayeva konstanta, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$

Primjer 2. [21]

Ako se razrijeđena otopina sulfatne kiseline sa bakrenim elektrodama podvrgne elektrolizi, na katodi se odvija reakcija



a na anodi



Utvrđeno je da se na katodi izdvojilo 27,4 cm³ vlažnog vodika pri barometarskom tlaku 751 mm Hg i 22,3 °C. Kolika je promjena težine anode?

Rješenje

Korištenjem I Faradayevog zakona broj molova izlučenog H₂ ekvivalentan je molovima Cu₂O, pa je

$$n(\text{H}_2) = \frac{p \times V}{R \times T}$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{\frac{751}{760} \text{ atm} \cdot 27,4 \times 10^{-3} \text{ dm}^{-3}}{0,08362 \text{ dm}^{-3} \text{ K}^{-1} \text{ atm mol}^{-1} \times (22,3 + 273,15) \text{ K}}$$

$$n(\text{H}_2) = 1,096 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Masa izlučenog Cu₂O

$$m(\text{Cu}_2\text{O}) = n(\text{H}_2) \times M(\text{Cu}_2\text{O})$$

$$m(\text{Cu}_2\text{O}) = 1,22 \times 10^{-3} \times 143 \text{ gmol}^{-1}$$

$$m(\text{Cu}_2\text{O}) = 157 \text{ mg}$$

Faradayev zakon (masa izlučene tvari na elektrodi, pri procesu elektrolize, u izravnom je odnosu s količinom naboja, Q koji se izmjenjuje kroz međupovršinu elektroda-otopina. Uz 100 %-tno iskorištenje struje tijekom elektrolize, relaciju koja iskazuje odnos između mase izlučene tvari i količine naboja nazivamo Faradayev zakon)

gdje je: m - masa tvari koja se elektrolizira, izdvaja na elektrodama ili stvara u ektrolitu

pri elektrolizi, mol.

z - broj elektrona izmjenjenih u reakciji na elektrodi.

I - jakost struje, A

t - vrijeme elektrolize, s

F - Faraday, C mol⁻¹

U sljedećem primjeru broj 3 izračunati će se standardna elektromotorna sila članka, kao i EMS kod 25°C kada je aktivitet živinih iona $a(\text{Hg}^{2+}) = 0,15$; a aktivitet talijevih iona $a(\text{Tl}^+) = 0,93$.

Primjer 3. [21]

Izračunajte standardnu elektromotornu silu članka: $\text{Hg(l)} \mid \text{HgCl}_2(\text{aq}) \mid \text{TlNO}_3(\text{aq}) \mid \text{Tl}$, kod 25°C. Izračunajte i EMS kod 25°C kada je aktivitet živinih iona $a(\text{Hg}^{2+}) = 0,15$; a aktivitet talijevih iona $a(\text{Tl}^+) = 0,93$.

Standardni potencijali $E^\circ(\text{Tl}^+/\text{Tl}) = -0,34 \text{ V}$ i $E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = 0,86 \text{ V}$ kod 25°C.

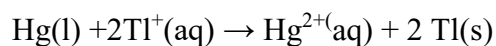
Rješenje

$$EMS = E_K - E_A$$

$$E^\circ = E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) - E^\circ(\text{Tl}^+/\text{Tl})$$

$$E^\circ = 0,86 \text{ V} - 0,34 \text{ V}$$

$$E^\circ = 1,20 \text{ V}$$



$$E^\circ = E^\circ - \left(\frac{RT}{zF} \right) \ln \frac{a(\text{Hg}^{2+})}{a(\text{Tl}^+)^2}$$

$$E^\circ = 1,20 \text{ V} - \left(\frac{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{2 \times 96500 \text{ C mol}^{-1}} \right) \ln \frac{0,15}{0,93^2}$$

$$E^\circ = 1,22 \text{ V}$$

4. ZAKLJUČAK

Kao zaključnu misao ovog završnog rada možemo navesti da postoje dva tipa članaka, a to su galvanski i elektrolitički. Naime, kada je u pitanju galvanski članak, on proizvodi elektricitet kao rezultat neke spontane reakcije koja se u njemu odvija i ujedno se sastoji od dvije različite elektrode uronjene u otopine svojih iona koje su međusobno odvojene polupropusnom membranom ili povezane elektrolitskim mostom. Za razliku od prethodno navedenog u elektrolitičkom članku provodi se elektroliza, odnosno nespontana reakcija pokrenuta električnim radom izvanjskog izvora napona.

Elektroliza je elektrokemijska reakcija razlaganja ili razgradnje elektrolita djelovanjem istosmjerne električne struje, i to kad se u otopinu ili talinu elektrolita urone elektrode spojene s izvorom istosmjerne električne struje. Tako nastali ioni elektrolitskom disocijacijom bit će privučeni elektrodom suprotna naboja. Zbog prolaska struje kroz elektrolit, negativno nabijeni ioni (anioni) iz otopine ili taline, putovat će prema pozitivnoj elektrodi (anodi), a pozitivno nabijeni ioni (kationi) prema negativnoj elektrodi (katodi), tj. od plusa (+) prema minusu (-). Iz toga slijedi da katione (pozitivne čestice) privlači katoda (negativna elektroda), a anione (negativne čestice) anoda (pozitivna elektroda). Na elektrodama se ioni izbijaju i izlučuju kao atomi ili kao molekule. Pritom anioni predaju anodi višak elektrona (odvija se proces oksidacije), a istodobno na katodi kationi primaju jednaku količinu elektrona (odvija se proces redukcije)-jer se na elektrodama počinju odvijati elektrodne reakcije. Tako se posredovanjem iona elektricitet prenosi s jedne elektrode na drugu, pa kroz otopinu ili talinu teče električna struja.

Elektrodni potencijal je potencijal galvanskog članka u kojem je ispitivana elektroda spojena kao katoda, a standardna vodikova elektroda kao anoda. Na katodi se uvijek odvija redukcija, a na anodi oksidacija. Standardni elektrodni potencijal ili standardni redukcijski potencijal je mjera za sposobnost oksidiranog oblika redoks sustava, da primi elektron i prijeđe u reducirani oblik. Postoje razne vrste elektroda: elektrode prvog reda, elektrode drugog reda, ionske elektrode, redoks elektrode i sl. koje se razlikuju po svojoj građi i procesima koji definiraju potencijal navedenih elektroda.

5. LITERATURA

1. http://www.kemija.unios.hr/wp-content/uploads/2015/04/Op%C4%87a-i-anorganska-kemija_Elektrokemija-Compatibility-Mode.pdf, (07.07.2019.)
2. <https://www.scribd.com/doc/91401443/fizikalna-kemija-2>, (07.07.2019.)
3. <http://www.andragosko-uciliste.hr/Portals/0/Users/2%20NP%20KEMIJA%20ekonomija%202Np%201.god.pdf>, (07.07.2019.)
4. [http://zoak.fkit.hr/nastava/pred_oiak/elektrokemija3%20\(1\).pdf](http://zoak.fkit.hr/nastava/pred_oiak/elektrokemija3%20(1).pdf), (07.07.2019.)
5. <https://www.simet.unizg.hr/nastava/predavanja/preddiplomski-sveucilisni-studij-metalurgija/2-godina-preddiplomskog/fizikalna-kemija-predavanja>, (07.07.2019.)
6. https://www.fer.unizg.hr/_download/repository/INEU-2014-01-Dodatak.pdf, (07.07.2019.)
7. (Slika 1.) https://www.fer.unizg.hr/_download/repository/INEU-2014-01-Dodatak.pdf, (07.07.2019.)
8. <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/ee15a65f-2692-4509-a46b-657427659336/kemija-2/m05/j02/index.html>, (08.07.2019.)
9. (Slika 2.) https://www.fer.unizg.hr/_download/repository/INEU-2014-01-Dodatak.pdf, (07.07.2019.)
10. (Slika 3.) https://www.fer.unizg.hr/_download/repository/INEU-2014-01-Dodatak.pdf, (07.07.2019.)
11. Vukadin, J., *Primjena ionsko-selektivnih membrana na bazi BaSo₄: Ag₂S: PTFE = (2:1:2) (1:1:2) za određivanje barijevih i sulfatnih iona*, Kemijsko tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, rujan 2016.
12. (Tablica 1.) Vukadin, J., *Primjena ionsko-selektivnih membrana na bazi BaSo₄: Ag₂S: PTFE = (2:1:2) (1:1:2) za određivanje barijevih i sulfatnih iona*, Kemijsko tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, rujan 2016.
13. (Slika 4.) https://www.fer.unizg.hr/_download/repository/INEU-2014-01-Dodatak.pdf, (07.07.2019.)

14. (Slika 5.) https://www.fer.unizg.hr/_download/repository/INEU-2014-01-Dodatak.pdf, (07.07.2019.)
15. Filipović I., Lipanović S.: *Opća i anorganska kemija, I. i II*, Školska knjiga Zagreb, 1995. (str. 512.)
16. Skoog, D., West, D.M., Holler, J.F., *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
17. https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html, (08.07.2019.)
18. Brdička, R.: *Osnove fizikalne kemije*, Školska knjiga Zagreb, 1969.
19. (Slika 6.) Brdička, R.: *Osnove fizikalne kemije*, Školska knjiga Zagreb, 1969.
20. Scholtz F., (Edition), *Electroanalytical Methodes*, 2nd Edition, Springer, Berlin, 2010.
21. Metiko-Huković, M., (2002.): Zbirka zadataka iz elektrokemije (interna skripta), Sveučilište u Zagrebu, fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije zavod za elektrokemiju, Zagreb.