

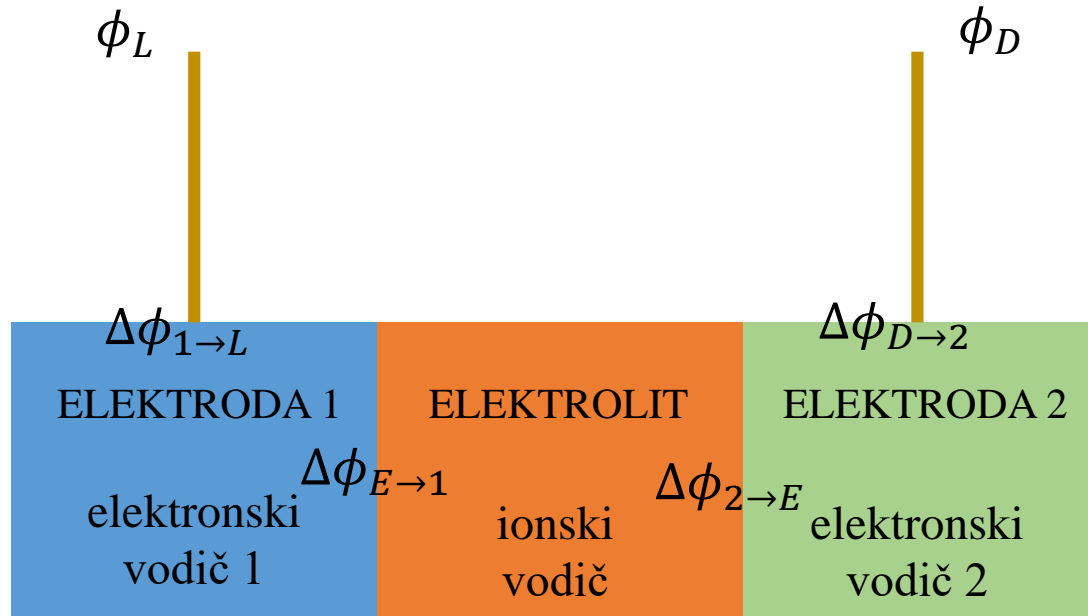
Elektrokemijski članci

Elektrokemijski članci - sustavi u kojima dolazi do pretvorbe kemijske energije u električnu i obrnuto

Vrste članaka

- Galvanski članci
 - Spontana kemijska reakcija kao posljedica razlike potencijala elektroda
- Elektrolitički članci
 - Kemijska reakcija omogućena „vanjskim” izvorom električne energije

Shematski prikaz Galvanskog članka



$$E = \phi_D - \phi_L = \Delta\phi_{D \rightarrow 2} + \Delta\phi_{2 \rightarrow E} + \Delta\phi_{E \rightarrow 1} + \Delta\phi_{1 \rightarrow L}$$

$$\phi_D - \phi_L = (\cancel{\phi_D} - \cancel{\phi_2}) + (\cancel{\phi_2} - \cancel{\phi_E}) + (\cancel{\phi_E} - \cancel{\phi_1}) + (\cancel{\phi_1} - \cancel{\phi_L})$$

- Razlike potencijala na granicama faza posljedica su (re)distribucije naboja
 - Otapanje metala (prijelaz iona metala s elektrode u otopinu)
 - Nakupljanje suviška suprotno nabijenih iona oko metala
 - Polarizacija molekula otapala

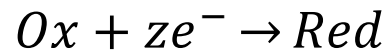
Nernstova jednađba

Definira elektrodni potencijal u „ravnotežnim” uvjetima

Veza razlike potencijala između elektroda u elektrokemijskom članku pri $I = 0$ (elektromotorne sile) i sastava otopine

Temelji fenomenološke termodinamike

Primjenjiva isključivo za reverzibilne sustave



$$\phi = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(Red)}{a(Ox)}$$

$$E = E_D - E_L$$

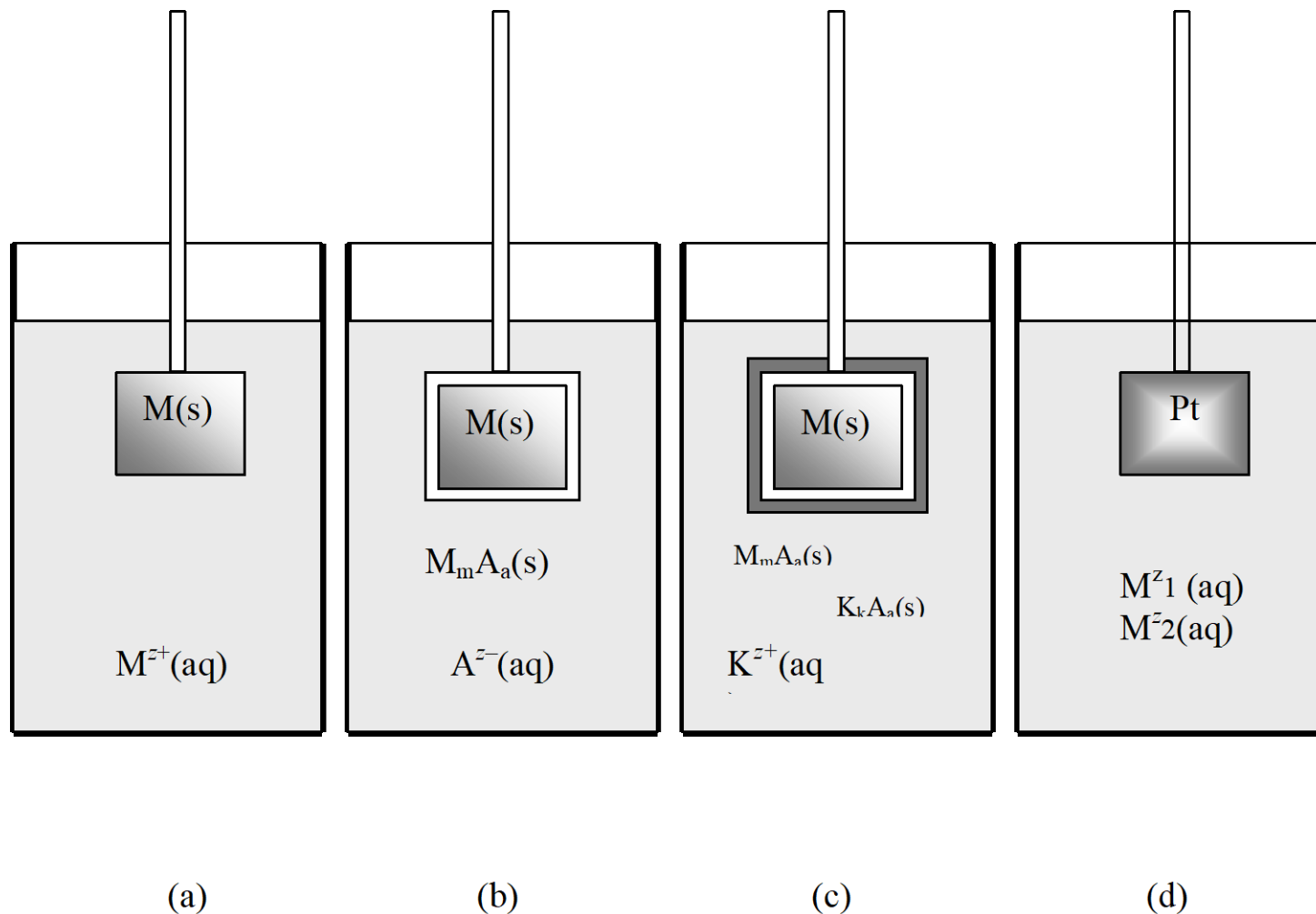
- Popularna „limun-baterija” primjer je kompleksnog, ireverzibilnog sustava za kojeg nije moguće definirati Nernstovu jednadžbu
- Razliku potencijala među elektrodama vrlo je problematično predvidjeti za takav elektrokemijski članak

Table 1. Measured Potentials of Different Lemon Cells Compared with Difference of Reduction Potentials

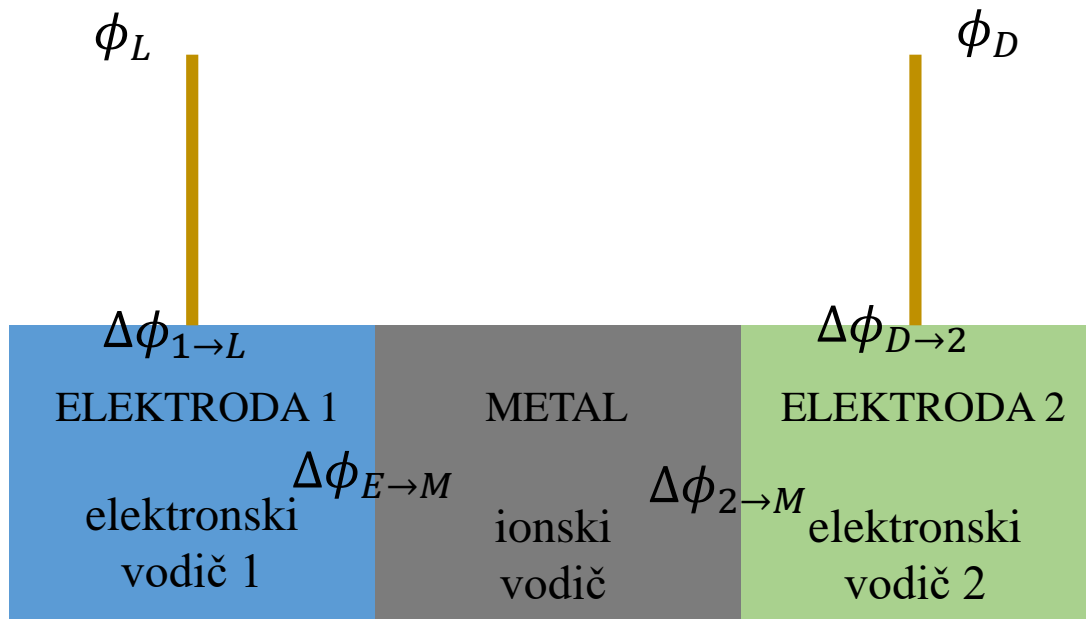
Metal on Right	Metal on Left	$(V_{\text{right}} - V_{\text{left}}) / V$	$(E_{1/2}^{\circ}(r) - E_{1/2}^{\circ}(l)) / V^{\circ}$
Cu ²⁺ /Cu	Pb ²⁺ /Pb	0.433	0.461
Cu ²⁺ /Cu	Zn ²⁺ /Zn	0.914	1.103
Cu ²⁺ /Cu	Ni ²⁺ /Ni	0.182	0.570
Cu ²⁺ /Cu	Fe ²⁺ /Fe	0.398	0.749
Pb ²⁺ /Pb	Zn ²⁺ /Zn	0.528	0.637
Pb ²⁺ /Pb	Ni ²⁺ /Ni	-0.417	0.104
Pb ²⁺ /Pb	Fe ²⁺ /Fe	-0.007	0.283
Ni ²⁺ /Ni	Zn ²⁺ /Zn	0.933	0.533
Fe ²⁺ /Fe	Zn ²⁺ /Zn	0.517	0.354
Ni ²⁺ /Ni	Fe ²⁺ /Fe	0.429	0.179

^aStandard half-cell reduction potentials from Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods*; Wiley: New York, 1980. These values are for 25 °C, whereas our measurements were made at 21 °C.

Osnovna podjela elektroda



vrste elektroda: (a) elektroda prve vrste; (b) elektroda druge vrste; (c) elektroda treće vrste; (d) redoks elektroda



Elektrokemijski potencijal

$$dU = TdS - pdV + \mu_i dn_i$$

$$dU = TdS - pdV + \mu_i dn_i + dQ_i \phi$$

$$dU = TdS - pdV + (\mu_i + \phi zF) dn_i$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_i (\mu_i + \phi zF) dn_i$$

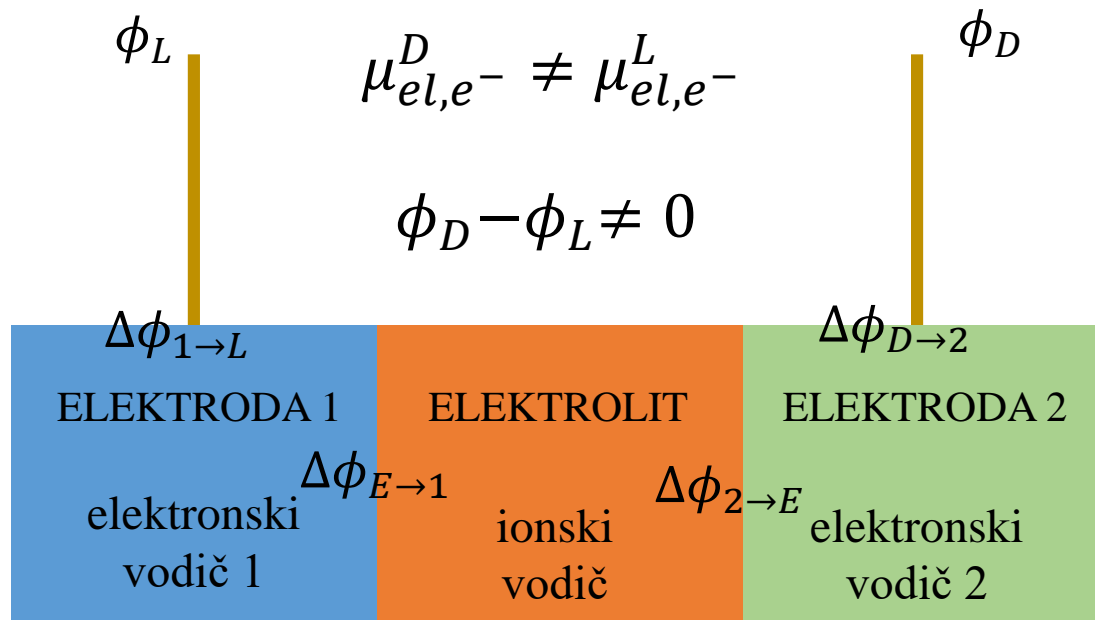
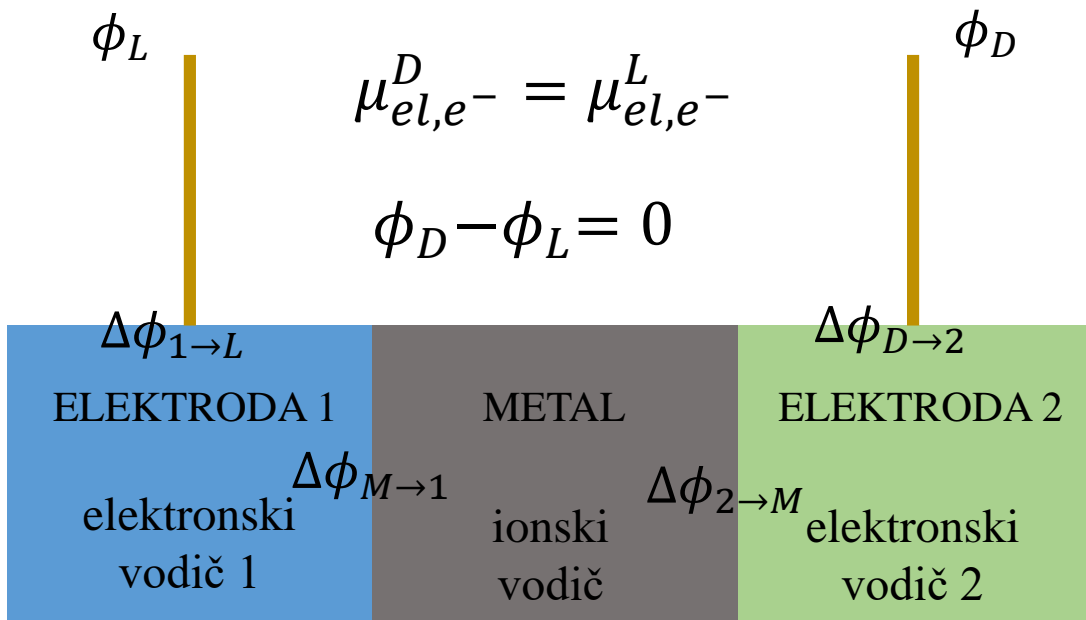
$$\mu_{el,i}^\alpha = \mu_i^\alpha + zF\phi^\alpha$$

Uvjet za međufaznu ravnotežu

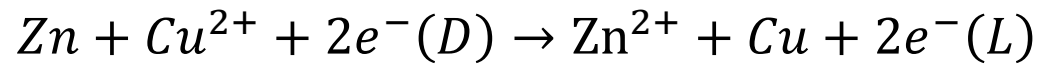
$$\mu_{el,i}^\alpha = \mu_{el,i}^\beta$$

Uvjet za **elektrokemijsku** reakcijsku ravnotežu

$$\sum_i \nu_i \mu_{el,i} = 0$$



Elektrokemijski potencijal u kontekstu Nernstove jednačbe



$$\sum_i \nu_i \mu_{el,i} = 0$$

$$0 = \sum_i \nu_i \mu_{el,i} = \sum_{e^{-}} \nu_e \mu_{el,e} + \sum_{i-e} \nu_i \mu_{el,i}$$

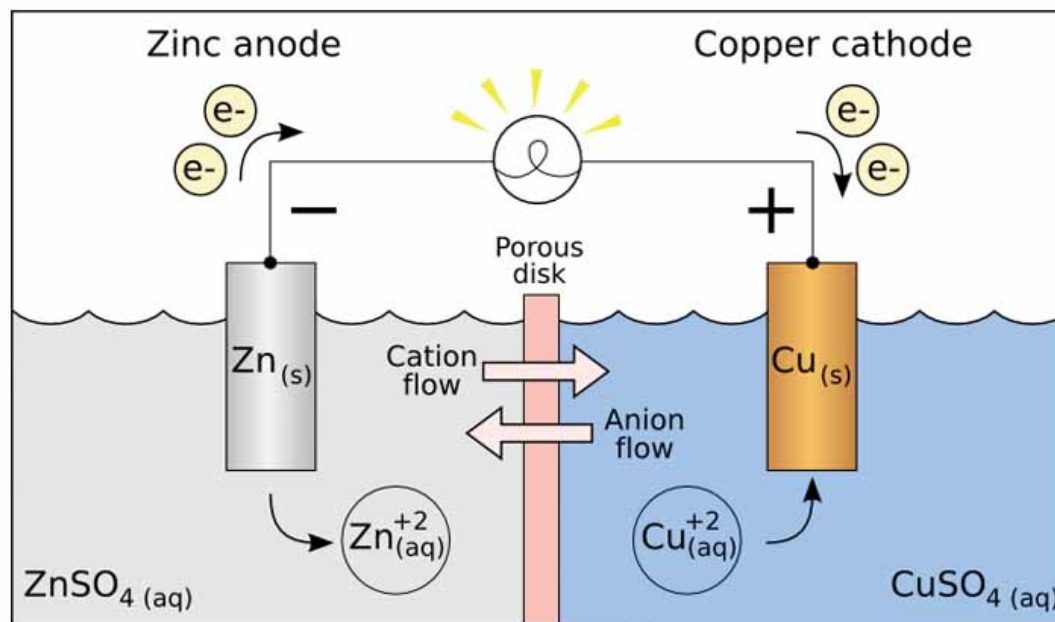
$$\sum_{i-e} \nu_i \mu_{el,i} = - \sum_{e^{-}} \nu_e \mu_{el,e}$$

$$\sum_{e^{-}} \nu_e \mu_{el,e} = n \mu_{el,e}(L) - n \mu_{el,e}(D)$$

$$\sum_e \nu_i \mu_{el,e} = n \mu_e(L) - n \mu_e(D) + nF(\phi_D - \phi_L) = nF(\phi_D - \phi_L)$$

$$\sum_{i-e} \nu_i \mu_{el,i} = -nF(\phi_D - \phi_L)$$

Reverzibilnost Daniellovog članka?



Daniellov članak nije u termodinamičkoj ravnoteži u slučaju otvorenog strujnog kruga - difuzija iona iz elektrolita

$$E = E(\text{Nernst}) + E_J$$

$$E_J = \phi_{\text{CuSO}_4} - \phi_{\text{ZnSO}_4}$$



$$E = E_J$$

M1	M2	E_J / mV
Li ⁺	Na ⁺	-2,6
Li ⁺	Cs ⁺	-7,8
H ⁺	NH ₄ ⁺	27
H ⁺	Li ⁺	33,8

Korištenjem solnog mosta drastično se smanjuje E_J zbog približno jednake mobilnosti K⁺ i Cl⁻ iona u vodenim otopinama i visoke koncentracije KCl zbog čega migracija drugih iona postaje zanemariva

Definicija i određivanje standardnog redukcijskog (elektrodnog) potencijala

- Standardna elektromotivnost članka u kojem je lijeva elektroda vodikova elektroda.
- Određuje se ekstrapolacijom na nultu ionsku jakost

- U slučaju reverzibilnih članaka te onih u kojima je E_J sveden na minimum (<1 mV) na temelju potenciometrijskih mjerenja može se odrediti standardna reakcijska Gibbsova energija i konstanta ravnoteže reakcije
- Nije ograničeno na redoks reakcije

Određivanje drugih termodinamičkih funkcija
reakcija pomoću potenciometrijskih mjerenja

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = -S_i^\circ$$

$$\frac{\partial \Delta_r G^\circ}{\partial T} = -\Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r S^\circ = nF \frac{\partial E}{\partial T}$$

$$\Delta_r C_p = nFT \frac{\partial^2 E}{\partial T^2}$$