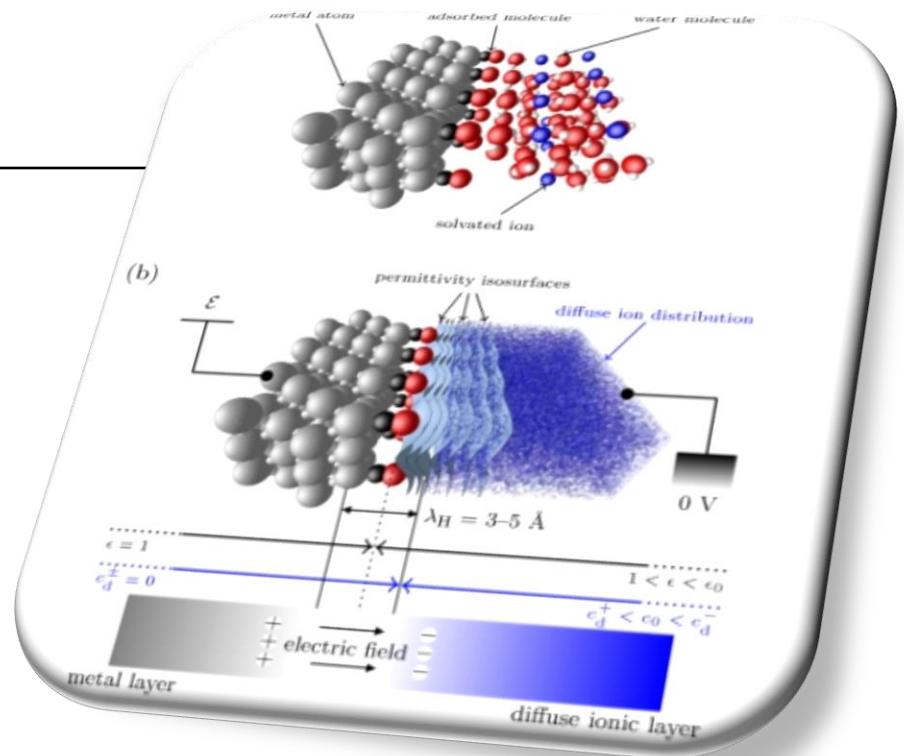


# ELEKTROHEMIJA

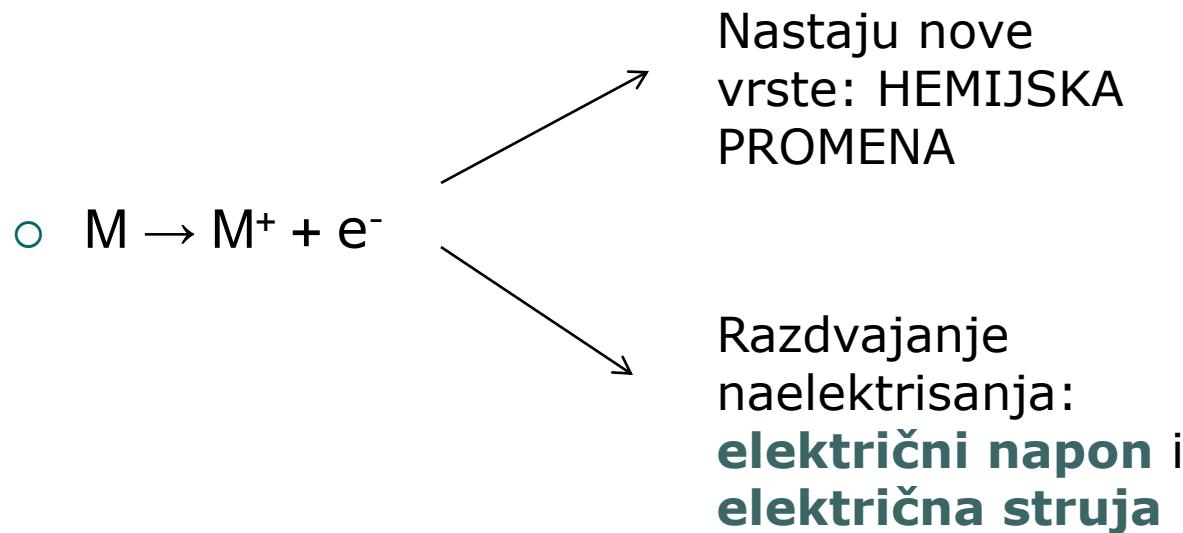
## (šk. god. 2020/21)



# Šta je elektrohemija?

---

- Grana fizičke hemije koja proučava hemijske procese u **kondenzovanim sistemima** koji su uslovjeni ili praćeni razdvajanjem ili protokom naelektrisanja.



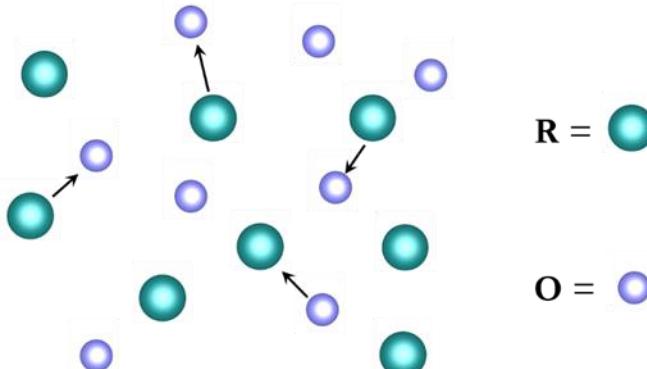
# Razlike elektrohemijskih i hemijskih reakcionih sistema

---

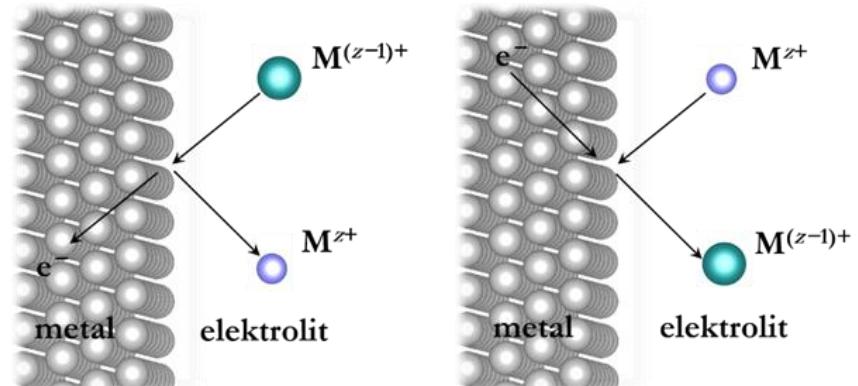
- Hemijski proces – kada se reaktanti pomešaju reakcija se odvija u smeru spontanog toka
- Elektrohemijski proces – poseban sastav sistema (jonski provodnik + 2 elektronska provodnika) – **ELEKTROHEMIJSKA ĆELIJA**
- Granica (elektronski provodnik)/jonski provodnik – **ELEKTRODA**
- Na elektrodi se menja priroda nosilaca nanelektrisanja

# Razlike elektrohemijskih i hemijskih reakcionalih sistema

- Kada će struja proticati kroz elektrohemijsku ćeliju?
- **Elektroaktivne vrste i elektroprovodne vrste**
- *Oksidacija* (anodna reakcija) i *redukcija* (katodna reakcija)



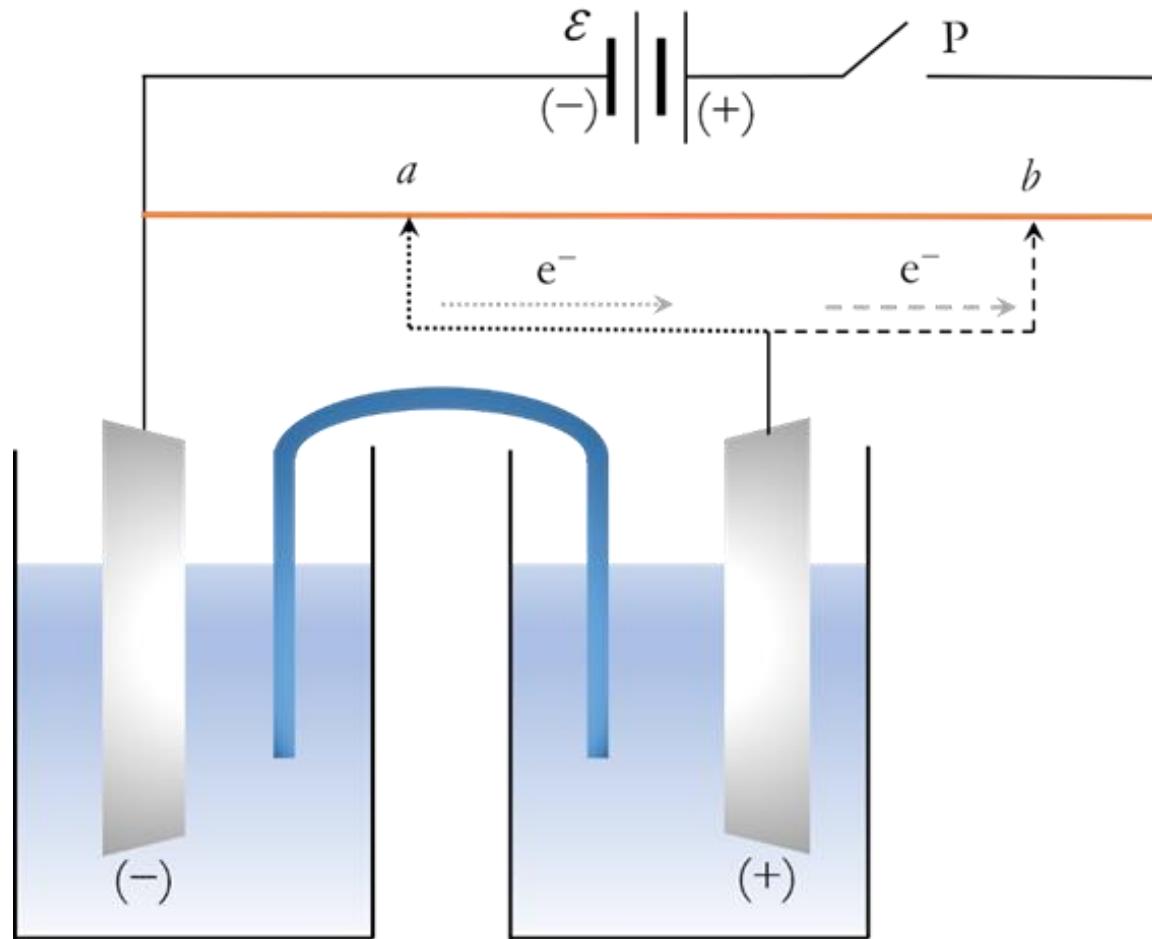
Hemijski reakcionali sistemi



Elektrohemijski reakcionali sistemi

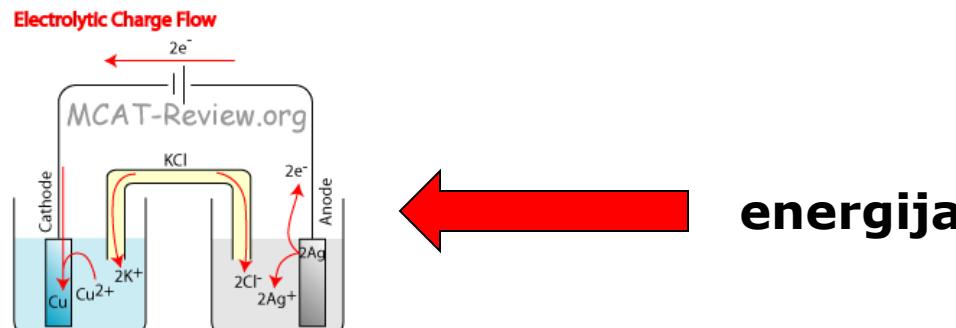
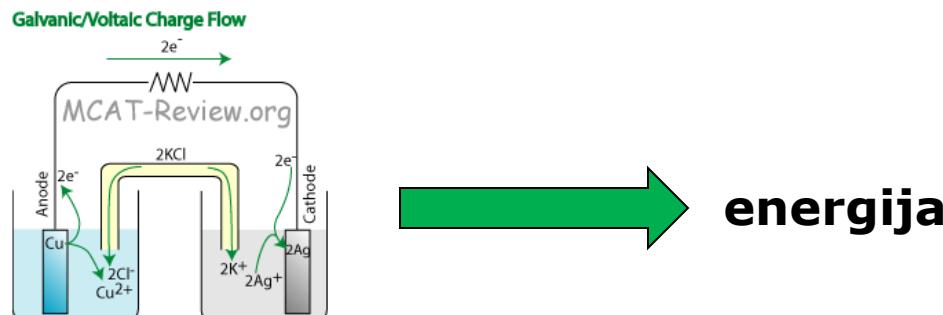
# Elektrohemijska ćelija

---

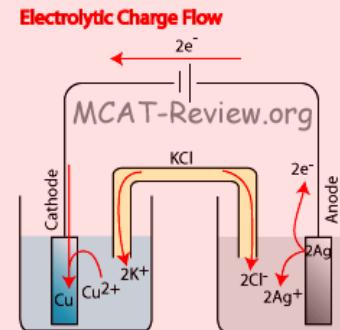
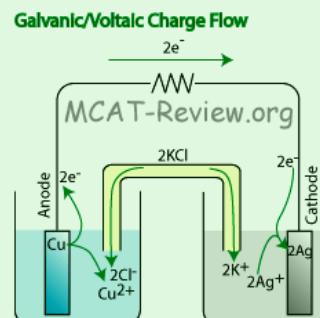


# Elektrohemijska ćelija

- Hemijska reakcija može da teče u oba smera
  - Spontan tok reakcije – **galvanski element**
  - Nasuprot spontanog toka – **elektrolitička ćelija**



# Elektrohemijske čelije



## GALVANSKI ELEMENT

ANODA

OKSIDACIJA

ANODA +/-

-

KATODA

REDUKCIJA

KATODA +/-

+

SPONTAN TOK

DA

ENERGIJA SE:

DOBIJA

## ELEKTROLITIČKA ĆELIJA

OKSIDACIJA

+

REDUKCIJA

-

NE

TROŠI

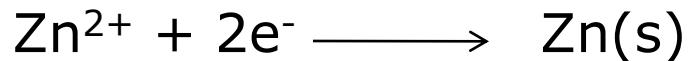
# Razlike elektrohemijskih i hemijskih reakcionih sistema

|                                       | <b>Homogeni (hemijski) reakcioni sistem</b> | <b>Elektrohemijski reakcioni sistem</b>  |
|---------------------------------------|---|--|
| <b>oksidoredukcija se odigrava</b>    | U celoj zapremini                           | Na granici elektrolit/metal (elektrodi)  |
| <b>Tok naelektrisanja</b>             | Nije usmeren                                | Usmeren (električna struja)  |
| <b>Energija se dobija* kao</b>        | Toplota, svetlost                           | Električna energija  |
| <b>Energija može da se iskoristi?</b> | NE  | DA* (bar delimično)  |
| <b>Smer reakcije</b>                  | U smeru spontanog toka                      | Možemo kontrolisati  |
| <b>Na brzinu utičemo sa</b>           | T, P, c<br><b>(velike promene)</b>          | T, P, c ( <b>velike promene</b> ) + spoljašnji izvor napona ( <b>fina kontrola</b> ) |
| <b>Ravnoteža</b>                      | Hemijska ravnoteža                          | Elektrohemijska ravnoteža  |

# Elektroda

---

- Fazna granica metal/elektrolit na kojoj se odigrava elektrodna reakcija
- Elektrodni proces – rezultat dva suprotno usmerena dela procesa (katodni deo i anodni deo).
- Označavanje: obično polureakcija u smeru reducije.



Elektrodni procesi mogu biti **JEDNOSTAVNI** i **SLOŽENI**

# Vrste elektroda

---

## 1. METALNE ELEKTRODE



### 1a. Elektrode II vrste



## 2. ELEKTRODE SA NEMETALNIM REAKTANTIMA

### 2a. Oksidoredukcione elektrode



### 2b. Gasne elektrode



### 2c. Elektrode sa učešćem čvrstih elektroizolacionih supstancija



# Formalno predstavljanje (zapis) galvanskog elementa

---

Elektrodu formiranu uranjanjem Pt žice u 0,1 M vodenim rastvor HCl koji je zasićen sa H<sub>2</sub> prođuvavanjem gasa pod jednom atmosferom označavamo kao Pt|H<sup>+</sup>(aq)(0,1 M)|H<sub>2</sub> (1 atm).

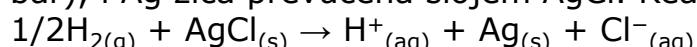
Ako želimo da zapišemo kompletnu elektrohemiju ćeliju koristimo isti zapis, s tim da prvo pišemo anodu, a nakon toga katodu. Kod katode, invertujemo redosled zapisa tako da je poslednja faza elektronskog provodnika. Kako rastvor uz anodu (anolit) i rastvor uz katodu (katolit) najčešće odvajamo sonim mostom, ovakav kontakt označavamo sa dve vertikalne crte (što zapravo znači da je uklonjen difuzioni potencijal).

# Formalno predstavljanje (zapis) galvanskog elementa

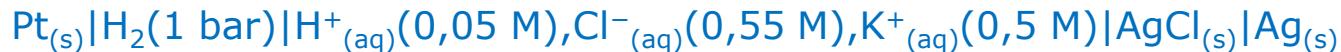
---



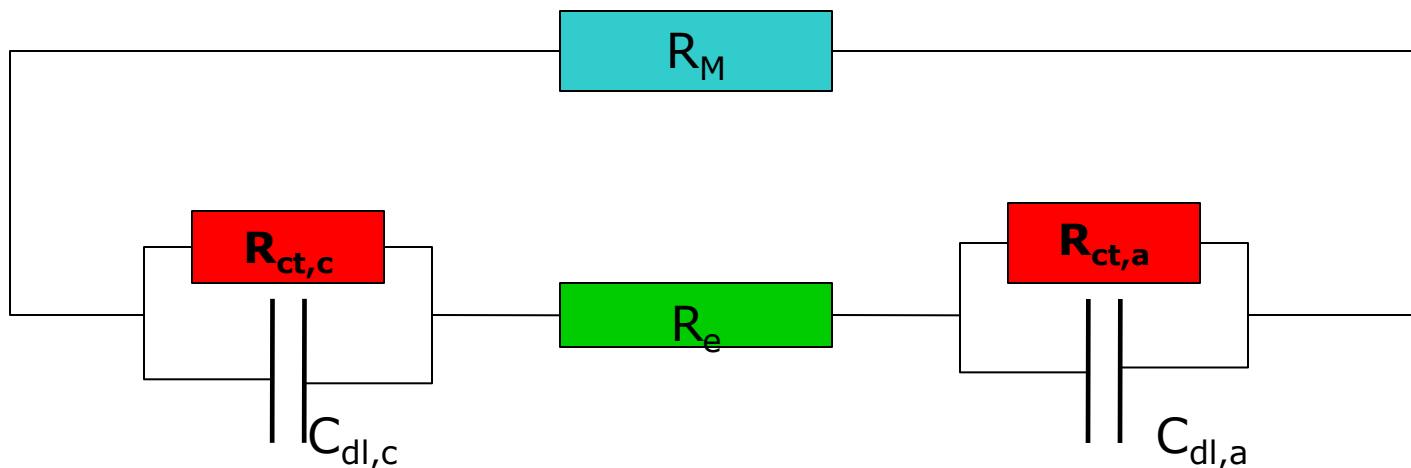
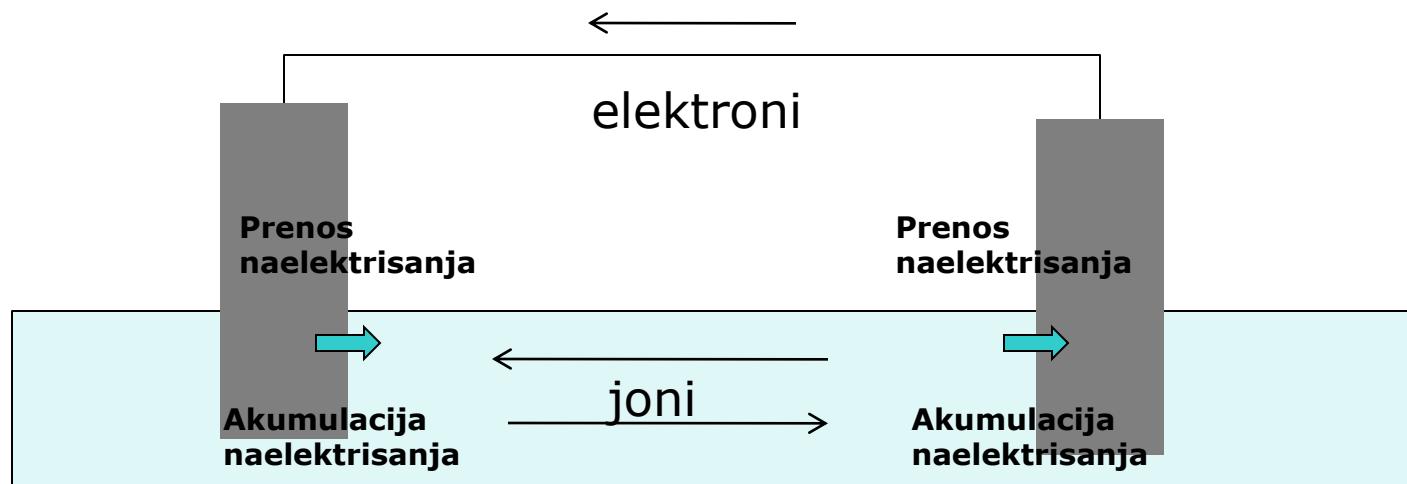
Kao drugi primer možemo postmatrati galvanski element koji je formiran tako što su u 0,05 M rastvor HCl uronjeni platinska živa koja se obliva strujom vodonika (pod pritiskom od 1 bar), i Ag žica prevučena slojem AgCl. Reakcija koja se odigrava je



Ukoliko bi u isti elektrolit bio dodat KCl koncentracije 0,5 M zapis bi bio:



# Električni otpor elektrohemijske ćelije

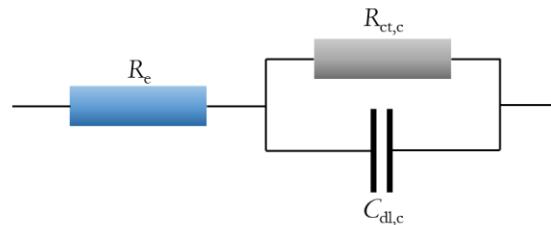


# Električni otpor elektrohemijske ćelije

---

## Kako da pojednostavimo merenje?

1. Svodimo ekvivalentno kolo na jednu elektrodu
2. Kontrolisemo sastav sistema

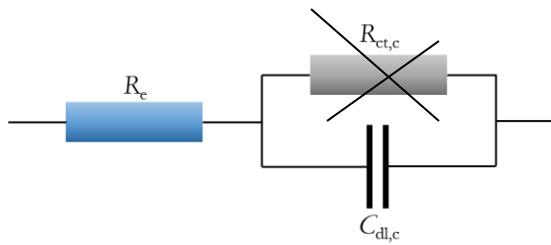


Slika I.9. Ekvivalentno kolo jedne elektrode

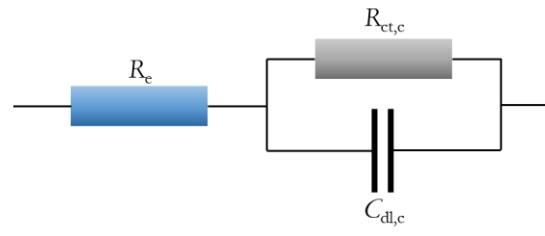
# Električni otpor elektrohemijske ćelije

**Kako da pojednostavimo merenje?**

1. Ako je  $R_{ct} \rightarrow \infty$



2.  $R_{ct}$  je konačan



$$Z = R_e + \frac{1}{i\omega C_{dl}} = R_e - i \frac{1}{i\omega C_{dl}}$$

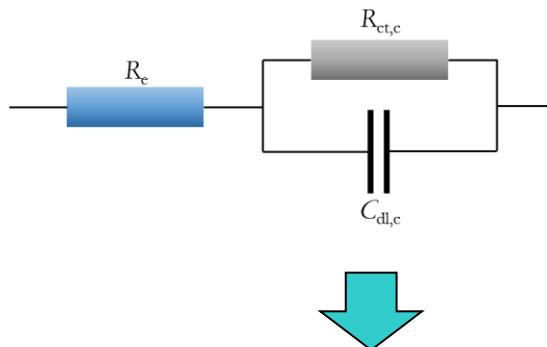
$$Y = \frac{1}{R_{ct}} + i\omega C_{dl} = \frac{1 + i\omega R_{ct} C_{dl}}{R_{ct}}$$

$$Z = \frac{R_{ct}}{1 + i\omega R_{ct} C_{dl}} = \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2} - \frac{i\omega R_{ct}^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2}$$

# Električni otpor elektrohemijske ćelije

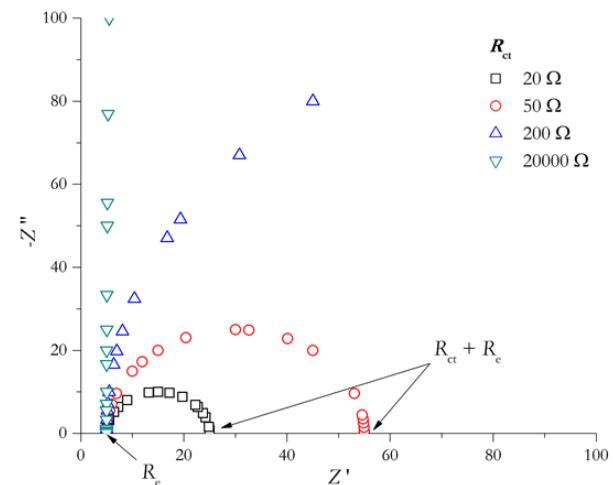
**Kako da pojednostavimo merenje?**

2.  $R_{ct}$  je konačan



$$Z = \frac{R_{ct}}{1 + i\omega R_{ct} C_{dl}} = \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2} - \frac{i\omega R_{ct}^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2}$$

$$Z = R_e + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2} - i \frac{\omega R_{ct}^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2}$$



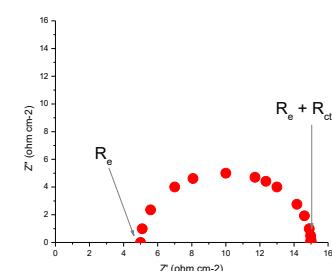
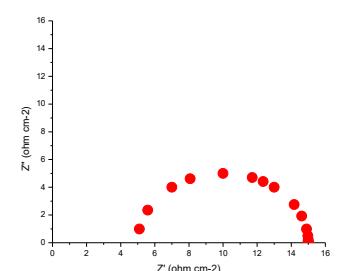
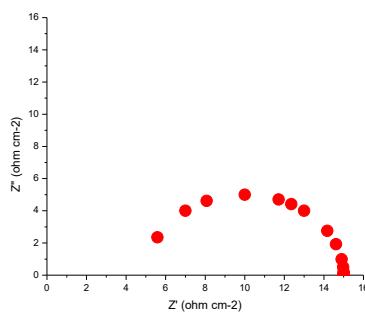
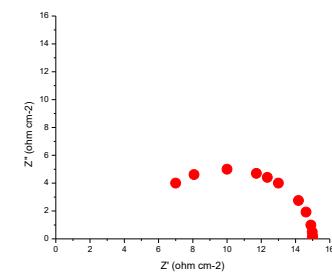
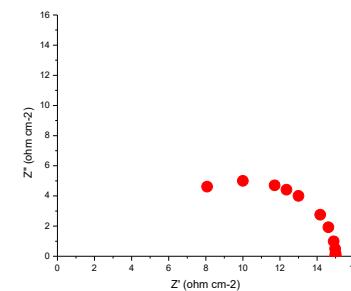
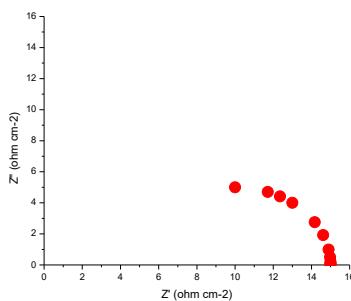
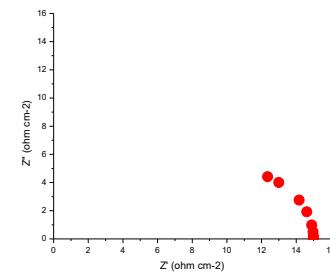
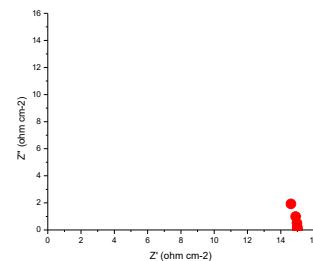
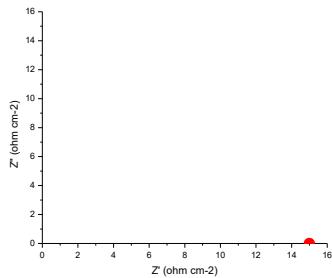
## Električni otpor elektrohemejske čelije (slučaj 2)

- $C_{dl} = 20 \mu F cm^{-2}$
- $R_{ct} = 10 \Omega cm^{-2}$
- $R_e = 5 \Omega cm^{-2}$

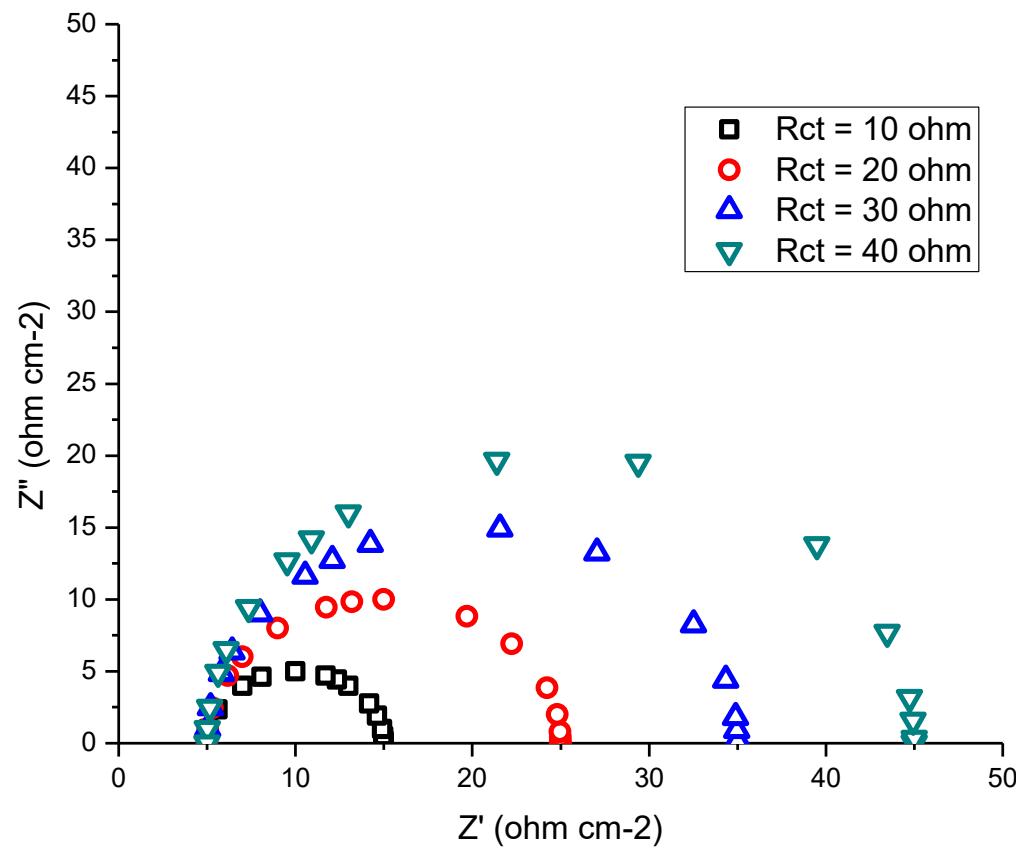
| omega  | Z'       | Z''      |
|--------|----------|----------|
| 1      | 15       | 0.002    |
| 10     | 14.99996 | 0.02     |
| 50     | 14.999   | 0.09999  |
| 100    | 14.996   | 0.19992  |
| 250    | 14.97506 | 0.498753 |
| 500    | 14.90099 | 0.990099 |
| 1000   | 14.61538 | 1.923077 |
| 1500   | 14.17431 | 2.752294 |
| 2500   | 13       | 4        |
| 3000   | 12.35294 | 4.411765 |
| 3500   | 11.71141 | 4.697987 |
| 5000   | 10       | 5        |
| 7500   | 8.076923 | 4.615385 |
| 10000  | 7        | 4        |
| 20000  | 5.588235 | 2.352941 |
| 50000  | 5.09901  | 0.990099 |
| 100000 | 5        | 1E-05    |

# Električni otpor elektrohemidske čelije (slučaj 2)

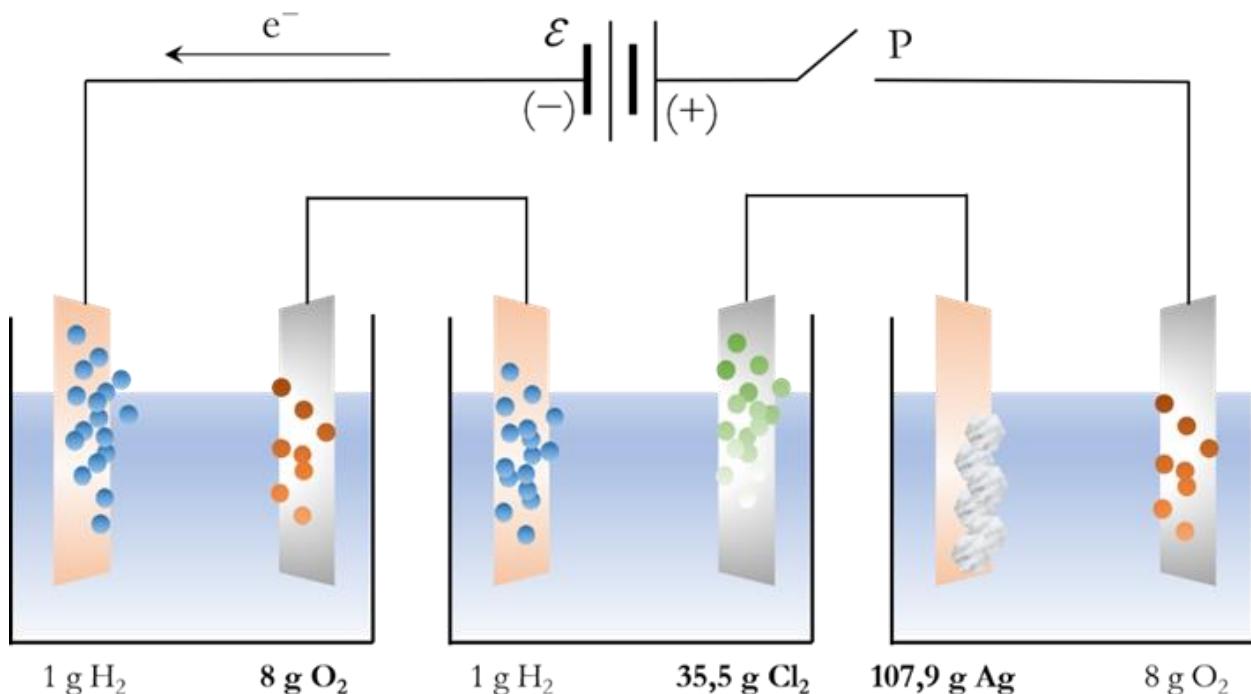
- $C_{dl} = 20 \mu\text{F cm}^{-2}$
- $R_{ct} = 10 \Omega \text{ cm}^{-2}$
- $R_e = 5 \Omega \text{ cm}^{-2}$



# Električni otpor elektrohemejske čelije (slučaj 2)



# Faradejevi zakoni elektrolize



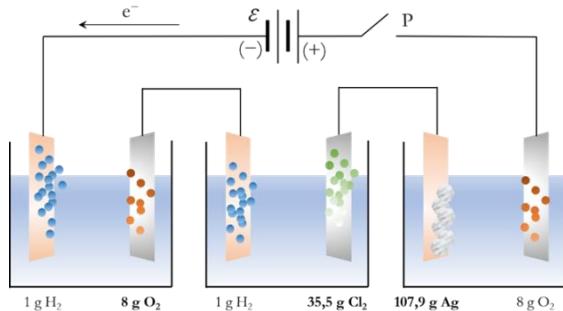
Prvi zakon elektrolize

$$m = kq$$

Drugi zakon elektrolize

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{e,1}}{M_{e,2}}$$

# Faradejevi zakoni elektrolize



$$\frac{M}{z} = kF \quad \text{Faradejeva konstanta}$$

$$m = \frac{Mq}{zF}$$

$$m = \frac{Mit}{zF} \rightarrow n = \frac{It}{zF} \rightarrow \frac{dn}{dt} = v = \frac{I}{zF} \rightarrow \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = \frac{j}{zF}$$

## Iskorišćenje struje

---

$$\eta = \frac{(It)_1}{(It)_2} = \frac{q_1}{q_2}$$

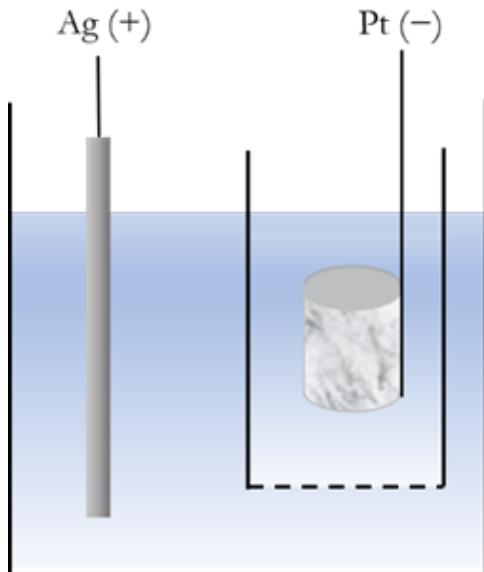
Faradejski procesi

Nefaradejski procesi

Razlozi odstupanja od faradejskih procesa

- trivijalni
- netrivijalni

# Kulometrija



Srebrni kulometar. Pt-katoda je u zasebnom odjeljku s poroznim dnom

## Primer upotrebe kulometra

Srebrni kulometar bio je uključen u električno kolo kroz koje je tekla nestabilisana jednosmerna struja. Tokom vremenskog intervala od 96,5 s, na katodi se izdvojilo 53,93 mg srebra ( $\zeta = 1$ ). Potrebno je izračunati srednju vrednost jačine struje tokom ovog eksperimenta.

**Rešenje:** Na osnovu jednačine

$$m = \frac{Mq}{zF}$$

Sledi da je količina nanelektrisanja protekla kroz sistem:

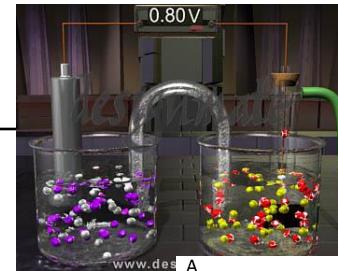
$$q = \frac{mzF}{M}$$

Srednja jačina struje dobija se deljenje ukupne količine nanelektrisanja proteklog kroz sistem sa vremenom trajanja eksperimenta:

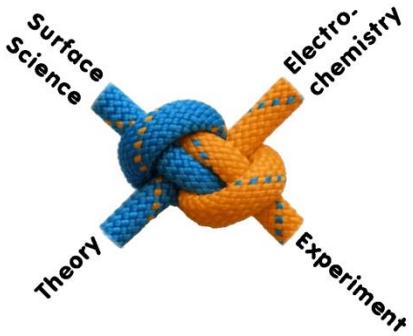
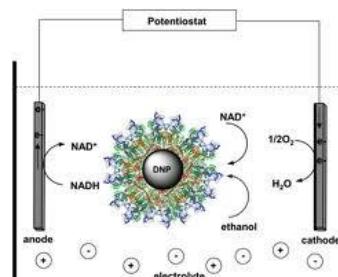
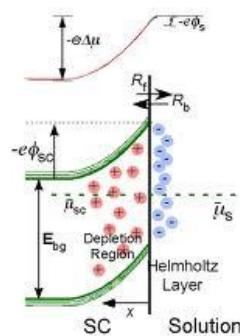
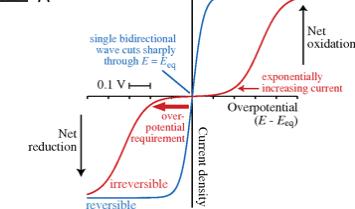
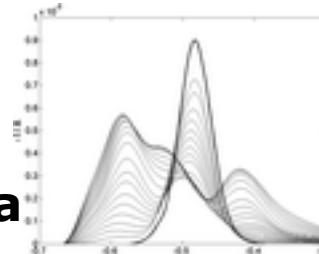
$$\langle I \rangle = \frac{q}{t} = \frac{mzF}{tM} = 0,500 \text{ A}$$

Kulometrijska analiza, kulometrijska titracija (eksperimentalna vežba)

# Podjela elektrohemije



- Elektrohemijska termodinamika
- Elektrohemijska kinetika
- Elektroanalitička hemija
- Primjenjena elektrohemija
- Spektroelektrohemija
- Fotoelektrohemija
- Bioelektrohemija



# Zadatak 1

- ◎ Napisati reakcije koje se odvijaju u elektrohemijskoj ćeliji i elektrodne polureakcije za sledeće ćelije (zapis **anoda||katoda**) i navesti kom tipu elektroda pripada svaka od njih:
  1.  $\text{Zn}_{(\text{s})}|\text{ZnSO}_4||\text{AgNO}_{3(\text{aq})}|\text{Ag}$
  2.  $\text{Cd}_{(\text{s})}|\text{CdCl}_2||\text{HNO}_3_{(\text{aq})}|\text{H}_2|\text{Pt}$
  3.  $\text{Pt}|\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(\text{aq})}, \text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(\text{aq})}||\text{CrCl}_{3(\text{aq})}|\text{Cr}_{(\text{s})}$
  4.  $\text{Pt}|\text{H}_{2(\text{g})}|\text{HCl}_{(\text{aq})}||\text{AgCl}_{(\text{s})}|\text{Ag}$
  5.  $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}||\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}, \text{H}^+_{(\text{aq})}|\text{MnO}_2|\text{Pt}$

## Zadatak 2

- ◎ U strujnom kolu redno su vezana tri suda za elektrolizu. U prvom sudu je rastvor  $\text{AgNO}_3$ , u drugom  $\text{CuSO}_4$ , a u trećem  $\text{AuCl}_3$ . Izračunati koliko će se mase pojedinih metala izdvojiti na katodama ako kroz kolo prođe  $10^4 \text{ C}$ .

# Zadatak 3

- ◎ Koliko se metalnog Zn potroši u Danijelovom elementu za 30 min rada pri jačini struje od 0.8 A ako je:
  - 1) Iskorišćenje struje 100%
  - 2) Iskorišćenje struje 95%

# Zadatak 4

- ◎ Kojom jačinom struje treba vršiti elektrolizu rastvora  $\text{AuNO}_3$  da bi se za 30h na katodi površine  $1.5 \text{ dm}^2$  izdvojio sloj zlata debljine  $0.1 \text{ mm}$ ? Gustina zlata je  $19.320 \text{ g cm}^{-3}$ .

Da li je za ovaj eksperiment bolje izabrati so  $\text{Au(I)}$  ili so  $\text{Au(III)}$ ?