

UVOD

Osnovni pojmovi elektrohemije: elektrohemijska ćelija, elektroda i elektrodna reakcija

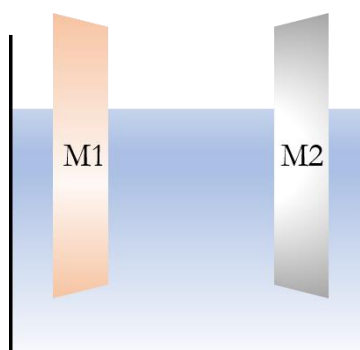
U prirodnim naukama poznato je da su atomi i molekuli uređeni skupovi naelektrisanih (protona i elektrona) i elektroneutralnih (neutrona) čestica. Pri određenim uslovima, pod uticajem spoljašnjih činilaca, elektron može da se izdvoji iz sastava pripadajućeg atoma ili molekula. Tako nastaje par slobodnih naelektrisanja: elektron i ostatak atoma ili molekula, u ovom slučaju pozitivan jon. Pretvaranje neutralnog atoma ili molekula u jon predstavlja **hemijsku promenu**, jer su hemijske i termodinamičke odlike jona i odgovarajućih neutralnih čestica različite. Prostorno razdvajanje naelektrisanja izaziva **fizičku pojavu**: razliku električnih potencijala, odnosno električni napon, dok usmereni tok naelektrisanih čestica, jona ili elektrona, predstavlja fizičku pojavu koja je nazvana električna struja.

Elektrohemija je grana fizičke hemije koja izučava hemijske procese u kondenzovanim sistemima* koji su uslovljeni, ili praćeni, razdvajanjem ili protokom naelektrisanih čestica. Takvi procesi nazivaju se elektrohemijski procesi. Tokom ovakvih procesa električna energija oslobađa se na račun smanjenja hemijske energije reakcionog sistema, ili, obrnuto, električna energija dovedena iz spoljašnjeg izvora akumulira se u vidu porasta hemijske energije reakcionog sistema. Zbog toga elektrohemija može da se definiše i kao oblast fizičke hemije koja se bavi pojavama vezanim za pretvaranje hemijske u električnu energiju i obrnuto.

Za odigravanje hemijskog procesa dovoljno je da se pomešaju reaktanti i da se sačeka da se reakcija odigra do postizanja ravnotežnog stanja, pri čemu vreme do uspostavljanja ravnoteže može biti različito, zavisno od konrektne hemijske reakcije. Pri tome, ne postavljaju se nikakvi preduslovi koji se odnose na električnu provodljivost reaktanata ili sredine u kojoj se reakcija odvija, niti postoje uslovi za

*Pod kondenzovanim sistemima podrazumevaju se tečni i čvrsti sistemi. Gasovi, iako mogu da provode struju posredstvom jona, nisu tema elektrohemije

pojavljivanje slobodnih naelektrisanja. Međutim, za odigravanje elektrohemijskog procesa neophodan je poseban sastav reakcionog sistema. Reakcioni sistem u ovom slučaju uključuje hemijsku supstanciju koja je jonski provodnik, elektrolit, i u nju uronjena dva elektronska (obično metalna) provodnika ([Slika I.1](#)). Metalni provodnici (M_1 i M_2) imaju osnovnu ulogu da se preko njih zatvara električno kolo (na primer, njihovim neposrednim povezivanjem ili pomoću trećeg metalnog provodnika) i time ostvari uslov za kružni tok elektrone, odnosno električne struje. Ovakav sistem, sastavljen od elektrolita i dva metalna izvoda, u kojem je moguće odigravanje elektrohemijskih procesa zove se **elektrohemijska ćelija**.



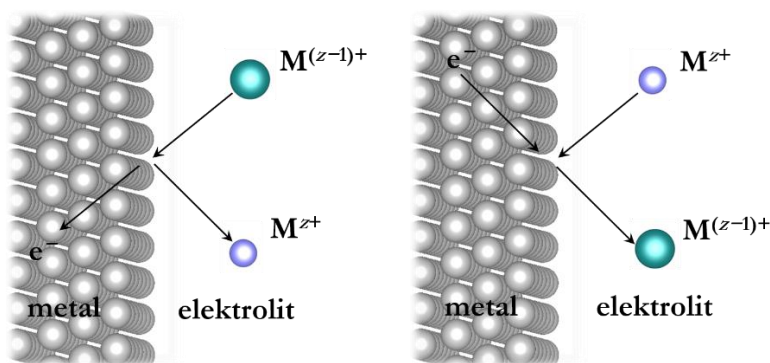
Slika I.1. Shema elektrohemijske ćelije. M_1 i M_2 su metalni provodnici – električni izvodi ćelije

Zbog redne veze metal-elektrolit-metal, elektrohemijska ćelija sadrži **dve fazne granice** metal|elektrolit (vertikalna linija se koristi da označi faznu granicu). Ove fazne granice imaju ključnu ulogu u elektrohemiji. Formalno gledano, kad kroz zatvoreno električno kolo elektrohemijske ćelije teče jednosmerna električna struja, kroz jednu faznu granicu metal|elektrolit elektroni prelaze s metala u elektrolit, a kroz drugu iz elektrolita u metal. Međutim, prelazak elektrona s metala u elektrolit kroz faznu granicu metal|elektrolit moguć je samo ako se u elektrolitu nalaze molekuli ili joni neke hemijske vrste koja može da prihvati elektron, tj. da pretrpi hemijsku promenu redukcije. U elektrohemijskoj literaturi ova vrsta nosi opšti naziv **oksidovana vrsta** i, uopšteno, označava se sa **O**. Istovremeno sa odigravanjem redukcije, na drugoj faznoj granici metal|elektrolit odigrava se suprotni proces – **oksidacija**. Ovim procesom elektroni se oslobađaju iz neke komponente prisutne u elektrohemijskoj ćeliji. Komponenta

koja može da se oksiduje služi kao izvor elektrona, predstavlja **redukovanu vrstu** i označava se slovom **R**. Nekađ i sam metal ima ulogu redukovane vrste i tada ima dvostruku ulogu: služi kao reaktant elektrodne reakcije i kao električni izvod ćelije. Komponente koje svojim oksidoredukcionim reakcijama omogućuju prenos naelektrisanja kroz fazne granice metal|elektrolit nazivaju se jedinstvenim imenom **elektroaktivne vrste**. Ako u elektrohemijском sistemu nema elektroaktivnih vrsta, kroz fazne granice metal|elektrolit ne može da teče jednosmerna struja. Drugim rečima, ove fazne granice postaju beskonačno veliki otpori za jednosmernu struju. Potrebno je istaći da je za protok jednosmerne struje kroz elektrohemijску ćeliju neophodno da postoje i oksidovane i redukovane vrste. Drugim rečima, čak i ako je ispunjen uslov za odigravanje redukcije (prisutna oksidovana vrsta) ili redukcije (prisutna oksidovana vrsta) do protoka jednosmerne struje neće doći ako nema vrsta koje će učestvovati u reakciji na drugoj faznoj granici u elektrohemijском sistemu. Pored toga, za trajni tok jednosmerne električne struje kroz elektrohemijскую ćeliju prisustvo elektroaktivnih vrsta potreban, ali ne i dovoljan uslov. Neophodno je i prisustvo jonskih vrsta koje su nosioci struje kroz elektrolit. Joni koji predstavljaju **elektroprovodne vrste** mogu, ali ne moraju, istovremeno da budu i vrste koje učestvuju u elektrodnim reakcijama, a elektroaktivne vrste mogu da budu i neutralni molekuli. Ako se umesto elektrolita nalazi supstancija koja, zbog odsustva elektroprovodnih vrsta, predstavlja beskonačno veliki otpor za protok jednosmerne struje, to onemogućuje tok električne struje kroz elektrohemijскую ćeliju, a time i sve, s njom povezane, elektrodne procese.

Hemijske promene, oksidacija ili redukcija, predstavljaju mehanizme prenosa naelektrisanja kroz faznu granicu metal|elektrolit. Na tim granicama **menja se priroda nosilaca električne struje** – elektronska struja, koja odlikuje metal, prelazi u jonsku struju u elektrolitu. U elektrohemiji fazna granica metal|elektrolit zove se **elektroda**. Oksidoredukционе reakcije na faznim granicama metal|elektrolit su **elektrodne reakcije**. Elektroda na kojoj se odigrava oksidacija zove se **anoda**, pa se zato oksidacija drugačije zove **anodna reakcija**. Elektroda na kojoj se odigrava redukcija zove se **katoda**, a sama redukcija drugačije se zove **katodna reakcija**.

Na [slici 1.2](#) predstavljena je shema razmene naelektrisanja kod opšte elektrodne reakcije $O + e^- \rightleftharpoons R$, kad se reakcija odigrava u katodnom i u anodnom smeru. U njoj kao oksidovana vrsta učestvuje katjon većeg oksidacionog broja, M^{z+} , a kao redukovana vrsta katjon istog elementa nižeg oksidacionog broja, $M^{(z-1)+}$.



Slika 1.2. Shematski prikaz kretanja naelektrisanja na katodi (levo) i na anodi (desno) kod izmene jednog elektrona između redukovane, $M^{(z-1)+}$, i oksidovane, M^{z+} , vrste

U stručnoj literaturi elektroda najčešće označava konstrukcioni deo neke merne ćelije ili uređaja, što je postalo terminološki neizbežno i u elektrohemiji, mada se time zamagljuje stvarni smisao ovog pojma. U konduktometriji je, na primer, uobičajeno da se pod elektrodama podrazumevaju metalni izvodi konduktometrijske ćelije (Sl.II.13), nezavisno od toga da li je u ćeliji prisutan elektrolit. Ovo shvatanje ima poreklo u fizici, gde se pod elektrodom podrazumeva pogodno oblikovan metal čijim se posredstvom električna struja uvodi u ma koju drugu fazu (gas, drugi metal i sl.). U skladu sa ovakvim shvatanjem, za granicu metal|elektrolit koristi se nedekvatan naziv “granica elektroda/elektrolit”. Nadalje, pod refentnom elektrodom (poglavlje 3.10.4) podrazumeva se čitav njen sklop, uključujući čak i posudu. U oba ova slučaja, nesaglasnost sa elektrohemijskim smislom pojma elektrode sastoji se u tome što su elektrodne reakcije vezane isključivo za faznu granicu metal|elektrolit a ne za dubinu faza.

Ukoliko nije moguć protok naelektrisanja u elektrohemijskoj ćeliji (metalni izvodi nisu povezani, odnosno kolo je otvoreno), reakcije oksidacije i redukcije ne mogu da teku. Zbog toga će se uspostaviti ravnotežno stanje na obe fazne granice. Anoda, gde elektronski provodnik prima elektrone od redukovane vrste biće na negativnijem potencijalu od katode, gde elektronski provodnik daje elektrone oksidovanoj vrsti. Pod uslovima otvorenog kola, kada struja ne protiče kroz sistem, može da se izmeri razlika potencijala, odnosno električni napon, koji se naziva **elektromotorna sila**. Električna struja kroz elektrohemijsku ćeliju može da se pokrene na dva načina. Prvi je povezivanje elektroda pomoću metalnog provodnika u zatvoreno električno kolo. Zatvaranjem električnog kola omogućuje da se na obe fazne granice metal|elektrolit spontano odigravaju elektrodne reakcije koje zajedno čine hemijsku reakciju ćelije. Pri tome, energija električne struje oslobađa se na račun energije spontane hemijske reakcije. Ćelija koja radi na ovaj način zove se **galvanska ćelija** ili **galvanski element**. Drugi način jeste da se električno kolo ćelije zatvori rednim vezivanjem spoljašnjeg izvora električne struje nasuprot naponu ćelije, pri čemu je spoljni napon veći od elektromotorne sile ćelije. Njime se kroz ćeliju pokreće struja suprotnog smera od smera spontanog toka. Zbog toga i elektrodne reakcije u ćeliji moraju da se odigravaju suprotno od smera svog spontanog toka. Prinudni procesi u elektrohemijskoj ćeliji pod uticajem spoljašnjeg izvora električne struje zovu se **elektroliza**, a elektrohemijska ćelija u takvom režimu rada zove se **elektrolitička ćelija**.

Razlike između hemijskih i elektrohemijskih reakcionih sistema

Oksidoredukcione, ili skraćeno, **redoks** reakcije, su hemijske reakcije u kojima dolazi do prelaska elektrona sa atoma (molekula, jona) redukcionog sredstva na atom (molekul, jon) oksidacionog sredstva. Na primer, takva reakcija je oksidacija gvožđe(II)-hlorida cerijum(IV)-hloridom u vodenom rastvoru:



ili, s obzirom na to da samo katjoni učestvuju u reakcijama oksidoredukcije:



Znak ravnoteže, $\rightleftharpoons$, označava da reakcija zavisno od uslova može da teče u oba smera. Kao drugi primer može da posluži reakcija istiskivanja srebra cinkom iz teško rastvornog srebro-hlorida. Ona se odigrava kad se smeša praškastog cinka i srebro hlorida pokvasi vodom:



U ovoj reakciji, Zn je redukciono sredstvo i on se oksiduje. Joni Ag^+ u AgCl su oksidaciono sredstvo (oksidovana vrsta) i oni se redukuju

Usmerena oksidoredukciona reakcija može da se prikaže kao kombinacija dve spregnute **polureakcije**: polureakcije redukcije i polureakcije oksidacije:



ili u drugom primeru:

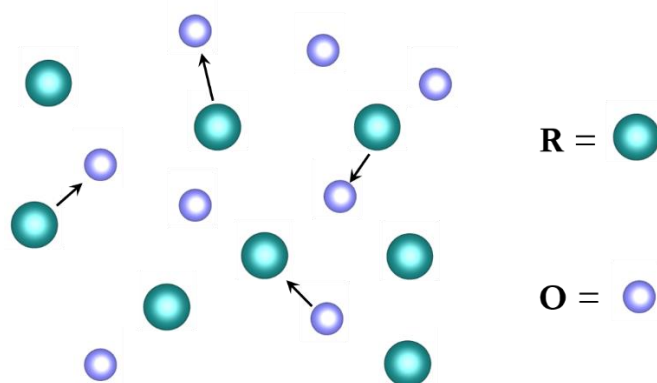


Treba imati na umu da jedna polureakcija ne može da se jednosmerno odigrava, ako se istovremeno ne odigrava i druga, njoj dopunjujuća polureakcija. Posmatrajmo, na primer, rastvor smeše gvožđe(II)- i gvožđe(III)- soli. U toj smeši nalaze se i reaktant i proizvod polureakcije (a'). Prelazak elektrona sa jona Fe^{2+} na jon Fe^{3+} jeste akt oksidoredukcije i stalno se odigrava u međujonskim sudarima, ali ne proizvodi ukupan hemijski efekat (nema promene hemijskog sastava sistema). Promena odnosa koncentracija gvožđe(II)- i gvožđe(III)-soli, tj. promena hemijskog sastava, moguća je samo u sprezi sa istovremenom promenom odnosa koncentracija učesnika neke druge polureakcije, na primer polureakcije (a), tj. samo pod uslovom da se odigava ukupna hemijska reakcija (A').

Tok oksidoredukcione hemijske reakcije (A) ili (B), kao i svake druge hemijske reakcije, prati odgovarajuća promena termodinamičkih funkcija: entalpije (H), entropije (S) i Gibsove slobodne energije (G). Reakcije koje u datim uslovima teku spontano odlikuje pad slobodne energije ($\Delta G < 0$). Reakcije u

slobodna energija raste mogu da se odigravaju samo prinudno, dovođenjem energije iz nekog spoljašnjeg izvora.

U slučaju **hemijskog reakcionog sistema** oksidoredukciona reakcija može da se pokrene ako se zasebno napravljeni rastvori oksidacionog (npr. CeCl_4) i redukcionog (npr. FeCl_2) sredstva međusobno pomešaju. Tada u rastvoru dolazi do međujonskih sudara pri kojima se elektroni razmenjuju između čestica redukcionog i oksidacionog sredstva. Reakcija se odigrava u čitavoj raspoloživoj zapremini, a putanje elektrona pri razmeni su kratke i statistički usmerene u svim pravcima podjednako ([slika I.3](#)). Pošto nema uredenog kretanja naelektrisanih čestica, nema uslova ni da se bar deo smanjenja slobodne energije sistema iskoristi kao rad.

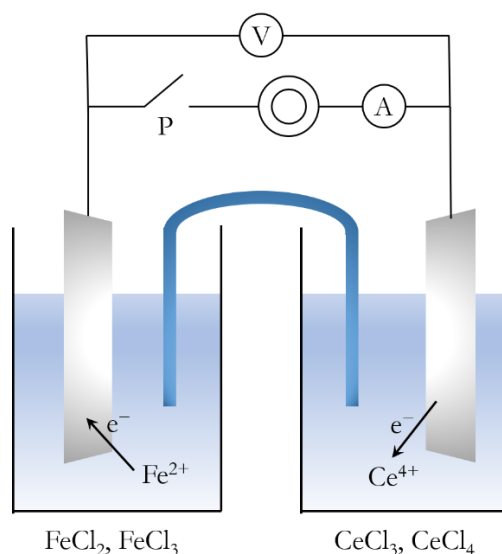


Slika I.3. Šema skokova elektrona tokom hemijske reakcije. O-redukovana vrsta, o- oksidovana vrsta

Razmotrimo sada **elektrohemijski reakcioni sistem**. Neka se rastvori smeše FeCl_2 i FeCl_3 i smeše CeCl_3 i CeCl_4 nalaze u zasebnim laboratorijskim čašama. Sa ovim rastvorima može da se načini elektrohemijska ćelija, kao na [slici I.4](#). U čaše se urone krajevi platinske žice (metalni deo kola) i krajevi elektrolitičkog mosta* kojim se obezbeđuje električni kontakt, a sprečava se mešanje elektrolita difuzijom. U metalni deo kola redno se vežu elektromotor, kao potrošač, i ampermetar. Paralelno elektromotoru vezuje se voltmetar. Potrošač i merni instrumenti nisu od bitnog značaja za sam elektrohemijski sistem, već služe za proveru njegovog rada. Ako se, pomoću prekidača (P), električno kolo ćelije drži otvorenim,

*Elektrolitički most je staklena cev ispunjena hemijski inertnom vlažnom želatinoznom masom u kojoj je rastvorena neka jonska so (NaCl , KCl , KNO_3 i sl.).

voltmetar pokazuje elektromotornu silu ćelije (EMS), odnosno napon otvorenog kola. Kad se kolo zatvori, uspostavlja se tok struje koji se utvrđuje na osnovu otklona igle ampermetra i rada elektromotora.

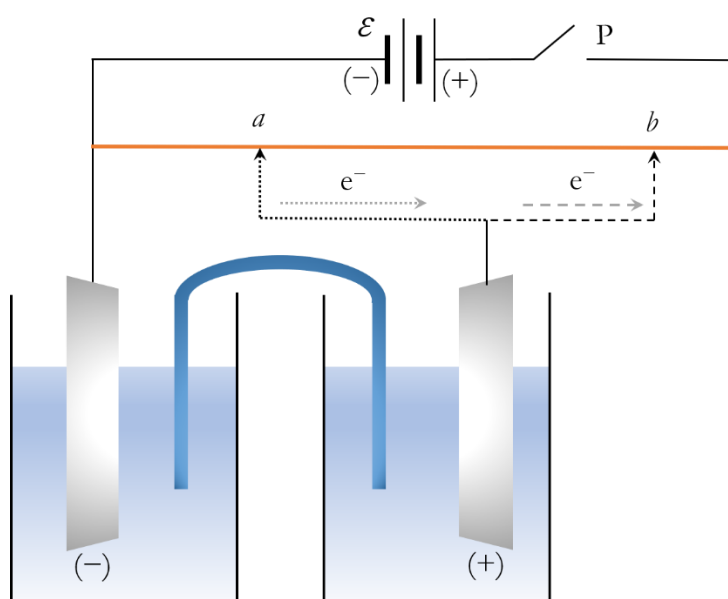


Slika I.4. Elektrohemijaska ćelija sa dve redoks elektrode kao izvor električne struje. Cev koja spaja dva rastvora predstavlja elektrolitički most. Dvostruki krug u metalnom delu kola predstavlja elektromotor, A – ampermetar i V – voltmetar.

Posle određenog vremena rada ćelije, u čaši s leve strane hemijskom analizom može da se utvrdi porast koncentracije FeCl_3 i odgovarajuće smanjenje koncentracije FeCl_2 . U drugoj čaši može da se dokaže porast koncentracije CeCl_3 uz odgovarajuće smanjenje koncentracije CeCl_4 . Očigledno je da se u ovom uređaju odigravala oksidoredukciona reakcija (A), iako reaktanti nisu bili u neposrednom dodiru. Logično objašnjenje procesa jeste da su, kao na [slici I.2](#), u rastvoru soli cerijuma, joni Ce^{4+} u sudaru s površinom Pt-žice primali elektrone i prelazili u jone Ce^{3+} (katodna reakcija). U čaši sa solima gvožđa, joni Fe^{2+} u sudarima s površinom Pt žice predavali su elektrone i prelazili Fe^{3+} joni (anodna reakcija). Za to vreme struja elektrona kretala se kroz metalni deo kola od anode ka katodi. Energija njihovog uređenog kretanja pokazuje se kao rad elektromotora. Na taj način veći deo entalpije reakcije A može da se iskoristi kao rad (energija uređenog kretanja). Njen manji deo, čija je veličina određena II zakonom termodinamike, oslobađa se kao toplota (energija neuređenog kretanja). Međutim, potrebno je napomenuti da su promene termodinamičkih veličina (ΔG , ΔH , ΔS) za reakciju koja se odigrava u elektrohemijaskom reakcionom

sistemu identične onima kada se ista reakcija odigrava u hemijskom reakcionom sistemu. Kada ovo ne bi bio slučaj, bio bi narušen prvi princip termodinamike.

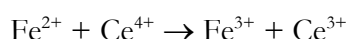
Reakcijama koje se spontano odigravaju u hemijskim reakcionim sistemima, u smeru kojem odgovara smanjenje slobodne energije, promena smera može da se ostvari samo velikim promenama parametara stanja: temperature, pritiska ili koncentracija reaktanata. Međutim, reakcijama koje se odigravaju u elektrohemijskoj ćeliji smer može da se menja bez izmene bilo kojeg od pomenutih parametara. Za to je neophodan samo spoljašnji izvor napona. Smer reakcije može da se podešava vezivanjem jedne elektrode u elektrohemijskoj ćeliji za jedan izvod, a druge za klizač potenciometra, prema šemi na [slici I.5](#). Izvor napajanja potenciometra treba da ima veći napon od napona otvorenog kola ćelije i da je vezan nasuprot naponu ćelije. Drugi od ova dva uslova ispunjen je ako se, kao na [slici I.5](#), za jedan kraj potenciometra vežu istoimeni polovi izvora napajanja potenciometra i ispitivane ćelije.



Slika I.5. Elektrohemijška ćelija vezana preko potenciometra nasuprot spoljašnjem izvoru jednosmernog napona $\mathcal{E}$. Pri zatvorenom prekidaču P klizni kontakt može da se postavi tako da je napon koji se uzima sa potenciometra manji (a) i veći (b) od napona otvorenog kola ćelije.

Pomeranjem klizača potenciometra iz početnog, krajnjeg levog položaja, do krajnjeg desnog položaja, može da se ćeliji nameće napon U u intervalu od 0 do ε , tj. punog iznosa napona napajanja potenciometra, u skladu sa jednačinom razdelnika napona. Taj opseg obuhvata napone koji su manji ili veći od napona otvorenog kola ćelije. Pri tome mogu da se razlikuju tri slučaja:

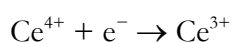
U **prvom slučaju**, kad je napon koji se dovodi sa potenciometra **manji** od napona otvorenog kola ćelije, hemijska reakcija u ćeliji teče spontano. Kod spontanijh reakcija smanjuje se slobodna energija i ćelija radi kao izvor električne energije odnosno galvanski element:



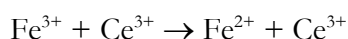
Leva elektroda („-“ pol) tada je anoda i elektroni sa Fe^{2+} jona iz rastvora prelaze u metalnu fazu:



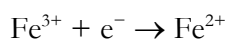
Desna elektroda („+“ pol) je katoda i na njoj elektroni prelaze sa metala na jone Ce^{4+} u elektrolitu:



U **drugom slučaju**, kada je napon U koji se uzima sa potenciometra **veći** od napona otvorenog kola ćelije, smer reakcije u ćeliji suprotan je od smera spontanog toka:



Ćelija tada radi kao elektrolitička ćelija. Ona troši električnu energiju spoljašnjeg izvora da bi se hemijska reakcija u njoj odigravala prinudno, odnosno teku elektrolitički procesi. Kod prinudno izvedenih reakcija slobodna energija sistema raste. Leva elektroda („-“ pol) tada postaje katoda, jer se na njoj odigrava redukcija:



dok desna elektroda („+“ pol) postaje anoda, jer se na njoj odigrava oksidacija:



Ako je klizač potenciometra u blizini nultog položaja, napon U koji se uzima sa potenciometra nedovoljan je da bi mogao da utiče na smer reakcije. Zbog toga se reakcija odigrava spontano i to je režim rada galvanskog elementa. Ako se pomeranjem klizača udesno, spoljašnji napon učini većim od napona

otvorenog kola elektrohemijske ćelije, elektroni će biti prisiljeni da teku suprotno od smera pri spontanom toku reakcije. Zbog toga obe polureakcije, odnosno ukupna hemijska reakcija, prinudno teku u smeru suprotnom od smera svog spontanog toka, što predstavlja režim elektrolize. Pri toj promeni režima katoda i anoda izmenjuju mesta, ali se ne menja znak pola ćelije.

Činjenica da jedna ista elektroda može da radi i kao katoda i kao anoda, ukazuje da elektrodni proces može da se posmatra kao rezultat **dva suprotno usmerena dela procesa, katodnog i anodnog**. U zavisnosti od veličine nametnutog napona, na posmatranoj elektrodi preovlađuje jedan ili drugi smer procesa. U **trećem mogućem slučaju**, kad je spolja nametnuti napon U **jednak** naponu otvorenog kola ćelije, struja, kao i s njom vezana hemijska reakcija, prestaju da teku, što znači da su **brzine katodne i anodne komponente** elektrodne reakcije na obe elektrode **izjednačene**. Tada su elektrodne reakcije u stanju ravnoteže. Pošto je reč o ravnotežnom stanju elektrohemijskog sistema, ovo stanje se zove **elektrohemijska ravnoteža**. Sumirajući izneseno, jasno je da je u elektrohemijskim reakcionim sistemima moguće kontrolisati smer odigravanja hemijske reakcije, odnosno da elektrohemijska ćelija može da prelazi iz režima galvanskog elementa u režim rada elektrolitičke ćelije. Galvanski element i elektrolitička ćelija upoređeni su u [tabeli I.1](#).

Tabela I.1. Poređenje karakteristika galvanskog elementa i elektrolitičke ćelije

Karakteristika	Galvanski element	Elektrolitička ćelija
Reakcija na anodi	Oksidacija	Oksidacija
Znak anode	–	+
Reakcija na katodi	Redukcija	Redukcija
Znak katode	+	–
Spontan tok reakcije	Da	Ne
Energija se:	Dobija	Troši

Kad je elektrohemijski sistem u stanju ravnoteže, hemijska reakcija u njemu, iako zaustavljena, u opštem slučaju je daleko od svog ravnotežnog stanja. Naime, ako se reaktanti elektrohemijske ćelije dovedu u neposredni dodir, hemijska reakcija, u opštem slučaju, nastavila bi da se odigrava spontano sve do uspostavljanja svoga ravnotežnog stanja. Stoga, jasno je da postoji suštinska razlika između pojmova hemijske i elektrohemijske ravnoteže. Ovo pitanje je obrađeno u odeljcima 3.1-3.4. Međutim, na osnovu svega iznesenog, jasno je da postoji i velika razlika između hemijskih homogenih reakcionih sistema, gde se redoks reakcija odigrava u celoj zapremini, i elektrohemijskih reakcionih sistema gde se reakcija odigrava na faznim granicama metal|elektrolit. Ova dva tipa reakcionih sistema upoređeni su u [tabeli I.2.](#)

Tabela I.2. Poređenje homogenih hemijskih reakcionih sistema i elektrohemijskih reakcionih sistema

	Homogeni hemijski reakcioni sistem	Elektrohemijski reakcioni sistem
Oksidoredukcija se odigrava:	U celoj zapremini	Na granici elektrolit/metal (elektrodi)
Tok naelektrisanja:	Nije usmeren	Usmeren (električna struja)
Energija se dobija kao	Toplota, svetlost, ...	Električna energija, toplota
Energija može da se iskoristi za vršenje rada?	Ne	Da (bar delimično)
Smer reakcije	U smeru spontanog toka	Možemo kontrolisati
Na brzinu utičemo sa	T, P, c (velike promene)	T, P, c (velike promene) + spoljašnji izvor napona (fina kontrola)
Ravnoteža	Hemijska ravnoteža	Elektrohemijska ravnoteža

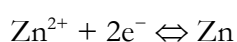
Vrste elektroda

Podsetimo se da je elektroda fazna granica između elektronskog i jonskog provodnika, kroz koju je, zahvaljujući elektrodnoj reakciji oksidacije ili redukcije, moguć prenos elektrona iz metala u elektrolit ili obrnuto. Treba da se ima na umu da je elektrodna reakcija u hemijskom smislu samo jedna od dve

uzajamno spregnute polureakcije. Zbog toga jedna elektroda ne može samostalno da se koristi za bilo kakve elektrohemijske eksperimente, već isključivo u paru s drugom elektrodom. Naime, dok se na prvoj elektrodi odigrava katodna, na drugoj se odigrava anodna reakcija. Elektrode mogu da se označavaju na dva načina. Jedan način je korišćenje hemijskih simbola vrsta koje učestvuju u elektrodnoj reakciji, oksidovane i redukovane, razdvojene vertikalnom crtom. Drugi način je pomoću jednačine elektrodne reakcije, napisane u smeru redukcije. U zavisnosti od toga da li je metalna faza elektrode jedan od reaktanata ili ne, elektrode mogu da se podele na (1) **elektrode sa učešćem metala kao reaktanta** (metalne elektrode) i (2) **elektrode u čijim elektrodnim reakcijama učestvuju samo nemetalne komponente**. Unutar ove opšte podele, opet u zavisnosti od prirode reaktanata, elektrode se dalje dele na podvrste, od kojih će neki primeri biti opisani u daljem tekstu.

Metalne elektrode

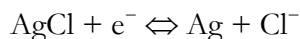
Metalnim elektrodama nazivaju se elektrode u čijim elektrodnim reakcijama učestvuje metal kao reaktant. Obično taj isti metal ima i ulogu električnog izvoda elektrode. Primer metalne elektrode je cink uronjen u rastvor neke soli cinka, na primer cink-sulfata:



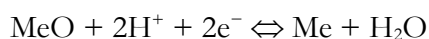
Oznaka za ovu elektrodu je Zn^{2+}/Zn . Oksidovanu vrstu predstavljaju joni u rastvoru (tečna faza), a redukovanu vrstu neutralni atomi u sastavu metala (čvrsta faza). Znak ravnoteže obično se koristi u uslovima otvorenog električnog kola (elektrohemijska ravnoteža), a jednosmerna strelica ako je reakcija usmerena katodno ili anodno. Kad struja elektrona teče iz metalne faze ka elektrolitu, katjoni se redukuju i talože u obliku metala. Redukcijom katjoni cinka napuštaju tečnu elektrolitičku fazu i prelaze u čvrstu, metalnu fazu. Prateća pojava redukcije je u ovom slučaju rast kristala metalne faze, kao poseban slučaj **elektrokristalizacije**[†]. Ako je struja elektrona usmerena od elektrolita ka metalnoj fazi, atomi metala raspoređeni na površini se oksiduju i odlaze u elektrolit kao katjoni.

[†] Pojava čvrste faze kao posledica elektrodne reakcije zove se elektrokristalizacija. Ove pojave su tema poglavlja 5.2.7. Ako se redukcija metalnih katjona odigrava na površini žive, elektrokristalizacija metala može da izostane, pod uslovom da je metal rastvoran u živi i s njom gradi tečan amalgam.

Poseban slučaj metalnih elektroda javlja se kad elektrolit sadrži anjone s kojima katjoni metala grade teško rastvorno jedinjenje. Na primer, elektrodna reakcija srebrne elektrode u rastvoru koji sadrži hloridne anjone data je jednačinom:



Anodna reakcija je u ovom slučaju praćena elektrokristalizacijom AgCl, a katodna elektrokristalizacijom Ag uz oslobađanje Cl^- jona u tečnu fazu. Ovakve metalne elektrode u literaturi se nazivaju i **elektrodama II vrste**. Drugi primer učešća teško rastvornog jedinjenja u elektrodnoj reakciji metalne elektrode javlja se kad katjoni metala, reakcijom s vodom, grade teško rastvorni oksid:



Elektrode sa nemetalnim reaktantima

U mnogim elektrodnim reakcijama ne učestvuju metalne faze. U tom slučaju kao posrednik u razmeni elektrona između redukovanog i oksidovanog oblika reaktanata a takođe i kao električni izvod, obavezno mora da se koristi neki hemijski inertan metal (platina, zlato) ili drugi dobar elektronski provodnik (grafit).

Oksidoredukzione elektrode

Neka su oksidovani i redukovani oblik učesnika elektrodne reakcije sastojci elektrolitičkog rastvora, kao što su na primer joni Fe^{3+} i Fe^{2+} , dobijeni rastvaranjem njihovih soli. Ako se u rastvor uroni kraj platinske žice, na površini platine odigrava se elektrodna reakcija:

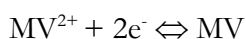


pri čemu platina predstavlja posrednika u izmeni elektrona kao i električni izvod elektrode, ali nije reaktant. Za ovakvu elektrodu čiji su svi reaktanti rastvorni u elektrolitu i ne izdvajaju se tokom elektrolize kao nova faza, odomaćen je naziv **oksidoredukciona elektroda[‡]**. Kad elektroni teku od metala ka

[‡] Mana ovog naziva je neselektivnost, jer se procesi oksidacije ili redukcije odigravaju na svakoj elektrodi.

elektrolitu, preuzimaju ih joni većeg oksidacionog broja (Fe^{3+} joni) pri čemu im se oksidacioni broj smanjuje. Kad je struja elektrona usmerena ka metalu, elektroni se oslobađaju iz jona nižeg oksidacionog broja (Fe^{2+}) koji se na taj način oksiduju.

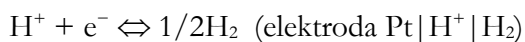
Reaktant oksidoredukcione reakcije može da bude i rastvorna elektroneutralna vrsta. Na primer metilviologen (MV^{2+}) je ciklični diamin čija so (hlorid, sulfat) u rastvoru disocijacijom daje dvovalentne katjone, $\text{CH}_3\text{--NC}_5\text{H}_4\text{--C}_5\text{H}_4\text{N--CH}_3^{2+}$. Katjon se može redukovati do, takođe rastvorne, elektroneutralne forme:



Pošto ovaj pregled elektrodnih reakcija pokazuje da elektroaktivne vrste nisu obavezno joni, očigledno je da elektroaktivne vrste ne omogućuju uvek provodljivost elektrolita. Neophodna provodljivost elektrolitičke faze se u praksi obično obezbeđuje prisustvom nekog inertnog elektrolita, čiji joni ne učestvuju u elektrodnim reakcijama, pa im se stoga tokom elektrodnih reakcija koncentracija ne menja. Ova pitanja će biti detaljno razrađena kasnije.

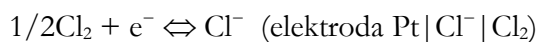
Gasne elektrode

Gasne elektrode prave se tako što se inertni metal, obično platina, uronjen u elektrolitički rastvor, obliva strujom gasa čiji su joni sastojci rastvora. Molekuli gasa obično se adsorbuju na površini metala uz disocijaciju na atome. Adsorbovani atomi, posredstvom metala, učestvuju u izmeni elektrona sa svojim jonima u rastvoru. Na primer, pri oblivanju platine u rastvoru HCl strujom gasovitog vodonika, uspostavlja se elektrodna reakcija:



Ravnoteža se uspostavlja kroz dva koraka. Prvo, atomski vodonik nastaje disocijacijom molekulskog vodonika ($1/2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_{\text{ads}}$), a nakon toga se uspostavlja ravnoteža između H_{ads} i jona H^+ u rastvoru ($\text{H}_{\text{ads}} - \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}^+$).

Ako se radi o hlornoj elektrodi, elektrodna reakcija predstavlja se izrazom:

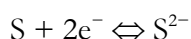


U ovoj reakciji adsorbovani atomi hlora nastaju na isti način kao u slučaju vodonične elektrode, hemijskom reakcijom disocijacije ($1/2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Cl}_{\text{ads}}$) nakon čega se uspostavlja ravnoteža između Cl_{ads} i Cl^- jona koju su u elektrolitu.

Elektrodne reakcije navedenih gasnih elektroda su očigledno dvostepene, sastavljene iz hemijskog stupnja disocijacije i stupnja izmene elektrona. Reaktanti tokom elektrodne reakcije menjaju fazu, tj. prelaze iz gasne u tečnu fazu ili obrnuto[§], a pojavljuje se i reakcioni intermedijer u vidu adsorbovanih atoma.

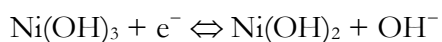
Elektrode sa učešćem čvrstih elektroizolacionih supstancija

Učesnici elektrodnih reakcija na nemetalnim elektrodama mogu da budu i čvrsti reaktanti elektroizolacione prirode. Takav je slučaj sa sumpornom elektrodom:

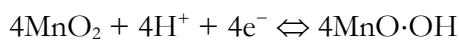


Sumporna elektroda može da se načini ako se na platini, uronjenoj u vodeni rastvor nekog alkalnog sulfida, anodnim procesom izdvaja elementarni sumpor, ali pod uslovom da se metalna podloga ne prekrije potpuno elektroizolacionim slojem sumpora. Naime, mora da se obezbedi električni kontakt sve tri faze koje učestvuju u razmeni elektrona: metal kao posrednik u razmeni elektrona, elementarni sumpor kao oksidovani oblik, i rastvor koji sadrži redukovani oblik (S^{2-}). Skraćeni (linijski) zapis ovakve elektrode, slično prethodnim, bio bi $\text{Pt} | \text{S} | \text{S}^{2-}$, gde razdvajanje vertikalnim crtama označava različite faze u kojima su prisutne date vrste.

U ovaj tip elektroda mogu da se uvrste i neke oksidne elektrode, kao što su nikl-oksida ili mangan-oksida elektroda. One su značajne jer se koriste u hemijskim izvorima struje. Njihove elektrodne reakcije su sledeće:



[§] Ako koncentracija gasa ne prevazilazi granicu rastvorljivosti, svi reaktanti ostaju u rastvoru, pa se gasna elektroda tada u suštini ne razlikuje od oksidoredukcione elektrode.



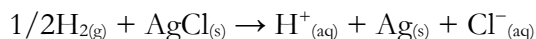
Oksidi višeg oksidacionog stanja su elektronski provodnici velike provodljivosti. Međutim, niževalentni oksidi su izolatori, pa je za normalno odigravanje elektrodne reakcije potrebno da su reaktanti dispergovani na metalnom provodniku.

Formalno predstavljanje (zapis) galvanskog elementa

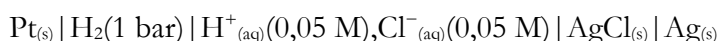
Kao što je već napomenuto, elektrodne polureakcije se po pravilu pišu u smeru redukcije, uz korišćenje povratne strelice ($\rightleftharpoons$) ako je uspostavljeno stanje ravnoteže. Međutim, kao i u opštem slučaju hemijskih reakcija, promene termodinamičkih funkcija reakcije koje se odigrava u galvanskom elementu zavise od agregatnog stanja i koncentracije reaktanata. Stoga, prilikom zapisa sastava neke elektrohemijske ćelije potrebno je navesti sve ove podatke. Pored toga, u elektrohemiji je opšta pojava (o kojoj će kasnije biti reči) da brzina neke elektrodne reakcije zavisi od materijala elektronskog provodnika na kom dolazi do izmene elektrona, pa je poželjno navesti i taj podatak. Ukoliko imamo u vidu činjenicu da se za označavanje fazne granice koristi vertikalna crta, onda bismo vodoničnu elektrodu formiranu uranjanjem Pt žice u 0,1 M vodeni rastvor HCl koji je zasićen sa H_2 produvanjem gasa pod jednom atmosferom označili kao $\text{Pt} | \text{H}^+_{(\text{aq})}(0,1 \text{ M}) | \text{H}_2 (1 \text{ atm})$. Ako želimo da zapišemo kompletnu elektrohemijsku 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). Na primer, za galvanski element u kom se odigrava reakcija A', pri čemu imamo vodene rastvore Fe^{2+} i Fe^{3+} jona (oba u koncentraciji 0,1 M), odnosno Ce^{3+} i Ce^{4+} jona (oba u koncentraciji 0,01 M), pri čemu se obe reakcije odigravaju na platinskim izvodima, a rastvori su spojeni sonim mostom, pišemo:



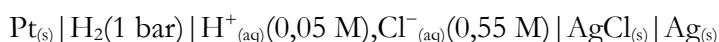
Kao drugi primer možemo postmatrati galvanski element koji je formiran tako što su u 0,05 M rastvor HCl uronjeni platinska živa koja se obliva strujom vodonika (pod pritiskom od 1 bar), i Ag žica prevučena slojem AgCl. Reakcija koja se odigrava je



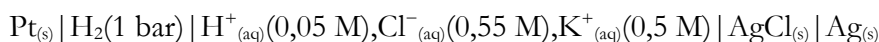
Anoda je vodonična, H^+/H_2 elektroda, a katoda je AgCl/Ag elektroda. U ovom slučaju imamo samo jedan elektrolitički rastvor, a zapis galvanskog elementa je:



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



Kako jon K^+ ne učestvuje u elektrodnim reakcijama, on nije od značaja ako se razmatra samo termodinamika ovog galvanskog elementa. Međutim, prisustvo jona K^+ svakako utiče na provodljivost elektrolita, pa se i on može uzeti u obzir prilikom zapisa:



Podela elektrohemijskih proces, šira definicija elektrodne reakcije

Jasno je da se proces razmene naelektrisanja dešava na faznim granicama elektronski provodnik | jonski provodnik, a ovaj proces može da se odigra na dva načina. Kako je elektron laka čestica, mnogo lakša od jona, on može da tuneluje na faznoj granici i na rastojanjima do $10 \text{ \AA}$. U ovom slučaju vrsta koja prima ili otpušta elektron ne mora da interaguje sa površinom elektronskog provodnika, a ovakve reakcije se nazivaju **elektron-transfer reakcije**. Primeri ovakvih reakcije su najčešće redoks procesi na oksidoredukcionim elektrodama gde su i oksidovana i redukovana vrsta prisutne u rastvoru. Ukoliko elektroaktivna vrsta stupa u interakciju sa površinom elektronskog provodnika prilikom procesa prenosa naelektrisanja govori se o **jon-transfer reakcijama**. Ovaj tip reakcija je opštiji, a s obzirom da postoji interakcija između elektroaktivne vrste i površine elektronskog provodnika, jasno je da stanje površine značajno utiče na sam elektrodni proces. Zapravo, u elektrohemiji je pre pravilo nego izuzetak da brzine elektrodnih procesa zavise od materijala i stanja površine elektronskog provodnika na kom se reakcija

odigrava. Posmatrajući iz drugog ugla, iz prethodnog pregleda vrsta elektroda uočljivo je da oksidovanu i redukovanu vrstu mogu da sačinjavaju pojedinačni joni ili molekuli ili skupovi hemijskih vrsta. U procesima oksidacije ili redukcije mogu da učestvuju jedan ili više elektrona, a reaktanti i produkti elektrodne reakcije mogu da menjaju fazu i trpe hemijske promene pre ili posle izmene elektrona. Tokom elektrodnog procesa reaktanti se troše, što može da izazove izmenu koncentracije oko elektrode i difuziono kretanje reaktanata. Neki od procesa koji prethode, prate ili slede osnovni akt elektrodne reakcije - izmenu elektrona, može svojom sporošću da ograničava brzinu elektrodne reakcije. U vezi sa brojem i tipom stupnjeva koji mogu da utiču na brzinu elektrodnih procesa ovi se dele na **jednostavne i složene**. Jednostavni elektrodni procesi, ili elektrodni procesi u užem smislu, su oni čija je brzina određena isključivo brzinom izmene jednog ili više elektrona, pod uslovom da se izmena odigrava u jednom stupnju, ili čija je brzina određena brzinom difuzije elektroaktivnih vrsta. Ako u elektrodnoj reakciji učestvuju dva ili više elektrona, ali se oni ne razmenjuju u jednom nego u više stupnjeva, već je reč o **složenoj elektrodnoj reakciji**. Elektrodna reakcija je takođe složena ako prelasku elektrona prethodi ili sledi hemijska promena, adsorpcija ili fazna promena elektroaktivnih vrsta.

Iz navedene definicije sledi da se jednostavni elektrodni procesi mogu sresti najpre kod oksidoredukcionih elektroda. U slučaju metalne elektrode, elektrodni procesi mogu biti jednostavni ako se radi o jednostepenoj izmeni elektrona između jona metala u rastvoru i atoma tog istog metala u tečnom amalgamu. Međutim, ako se metal izdvaja kao čvrsta faza, atomi metala nastali redukcijom katjona, čak i ako je redukcija jednostepena, učestvuju u procesu rasta kristala metalne faze, pa se radi o složenom procesu.

Pojam elektrodnog procesa, osim elementarnog akta prenosa elektrona kroz granicu metal|elektrolit kao elektrodnog procesa u užem smislu, očigledno mora da obuhvati i sve prethodne, prateće i naknadne procese u kojima učestvuju elektroaktivne vrste, s obzirom da se svaki od tih stupnjeva može pojaviti kao onaj koji određuje brzinu celokupnog procesa. Kod složenih elektrodnih procesa uvek se postavlja pitanje mehanizma po kojem se ukupni elektrodni proces odigrava, sa osnovnim ciljem da se

odredi njegov najsporiji stupanj, koji kao takav određuje brzinu ukupnog procesa. O ovim pitanjima biće više reči u poglavlju V, koje se bavi neravnotežnim procesima na elektrodama.

Navedena definicija elektrodnog procesa uključuje promene koje se odigravaju samo neposredno na granici metal|elektrolit, a ne uključuje prenos struje kroz dubinu elektrolita. Međutim, treba da se ima u vidu da električni otpor elektrolita, kao serijski element otpora elektrohemijske ćelije ([slika I.8](#)), može takođe da se pojavi kao ograničavajući faktor brzine elektrodnog procesa. Stoga, iako nisu obavezno i učesnici elektrodnih procesa, elektroliti su takođe tema elektrohemije.

Oblici električnog otpora elektrohemijske ćelije

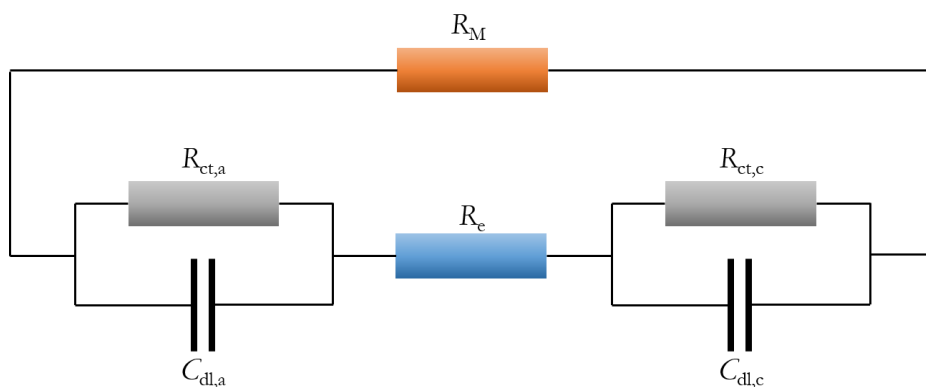
U elektrohemijskoj ćeliji, pri zatvorenom električnom kolu, električna struja teče tako što se kroz metalni deo kola kreću elektroni, a kroz elektrolit joni. Metalni deo kola ima svoj električni otpor R_M , uslovljen sporošću kretanja elektrona. Taj otpor je obično zanemarljivo mali u poređenju sa ostalim prisutnim otporima. Otpor elektrolita, R_e , koji potiče od sporosti kretanja jona, neuporedivo je veći od otpora metalnih delova kola. Promena prirode nosilaca struje odigrava se na faznim granicama metal|elektrolit – elektrodama. To je hemijski process, oksidacija ili redukcija, i stoga podleže zakonima hemijske kinetike. S obzirom na to da hemijska reakcija može da bude vrlo spora, elektroda može da predstavlja vrlo veliki električni otpor. Zavisno od prirode elektrodne reakcije, ovaj otpor može da bude termogeni (omski) ili kompleksan. Budući da je uslovljen kinetikom elektrodnih reakcija, ponekad se zove i **kinetički otpor**. Ako u sistemu nema hemijskih vrsta koje bi mogle da stupe u elektrodne reakcije, nema ni uslova da jednosmerna struja prolazi kroz faznu granicu metal|elektrolit, pa kinetički otpor ima beskonačno veliku vrednost. Dovoljno je da je otpor samo jedne elektrodne reakcije beskonačno veliki, pa da elektrohemijski sistem bude zatvoren za prolaz jednosmerne struje. Ovo odgovara već razmatranom slučaju kada u sistemu nema elektroaktivnih vrsta za jednu polureakciju (oksidaciju ili redukciju). Međutim, to ne znači da je otpor beskonačno veliki i za naizmeničnu struju. Naime, opšte svojstvo faznih granica je da se na njima odigrava adsorpcija. Na granici metal|elektrolit dolazi do adsorpcije kako pokretnih naelektrisanja, elektrona i jona, tako i prisutnih molekula. To čini da se ove

granice ponašaju kao električni kondenzatori, čija je jedna ploča naelektrisan površina faze elektronskog provodnika, a druga sloj adsorbovanih jona i dipola rastvarača, sa strane elektrolita. Ovaj sistem površinskih naelektrisanja zove se **dvojni električni sloj** i ima svoj kapacitet, C_{dl} , i odgovarajući kapacitivni otpor (impedansu), određen izrazom:

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

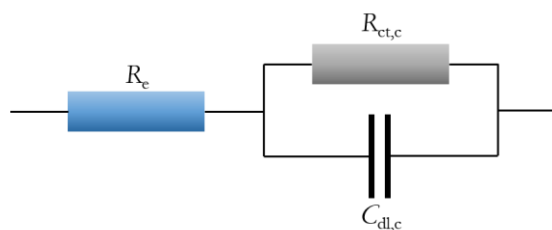
gde je ω ugaona frekvencija naizmenične struje, a i imaginarna jedinica. Zahvaljujući dvojnog električnom sloju, granica metal|elektrolit je uvek propustljiva za naizmeničnu struju (svojstva dvojnog električnog sloja su tema glave IV).

Ako se svi otpori prikažu u njihovom logičkom rasporedu dobija se **ekvivalentno kolo** (električni model) **elektrohemijske ćelije**, prikazano na [slici I.8](#) (radi pojednostavljenja, ovde je pretpostavljeno da su kinetički otpori samo termogene prirode, što ne važi u opštem slučaju). Naziv ekvivalentno kolo potiče otuda što takvo kolo sastavljeno od pojediničnih elemenata otpora pri prolasku naizmenične struje ponaša analogno odgovarajućoj elektrohemijskoj ćeliji. Bitno je naglasiti paralelnu vezu između C_{dl} i R_{ct} . Naime, ukoliko bi ova dva ekvivalentna otpora bila jednaka, jednosmerna struja nikada ne bi mogla da protiče kroz elektrohemijšku ćeliju, s obzirom da se kondenzator u kolima jednosmerne struje ponaša kao prekidač. S obzirom da praksa je u prisustvu elektroprovodnih vrsta elektrohemijška ćelija propusna za naizmeničnu struju, nameće se zaključak da su C_{dl} i R_{ct} u paralelnoj vezi. Međutim, mnogo je bitnije istaći fizički smisao ovakve veze kapaciteta dvojnog električnog sloja i kinetickog otpora za prenos naelektrisanja. Ona zapravo ukazuje da se procesi akumulacije naelektrisanja u dvojnog električnom sloju i procesi razmene elektrona dešavaju istovremeno i, naizgled, nezavisno jedan od drugog.



Slika I.8. Ekvivalentno kolo elektrohemijske ćelije. R_M je, obično, zanemarljivo mali otpor metalnog dela kola. R_e je otpor elektrolita, $R_{ct,c}$ i $R_{ct,a}$ su otpori prenosa elektrona kroz faznu granicu metal|elektrolit katode i anode, a $C_{dl,c}$ i $C_{dl,a}$ su kapaciteti dvojnog električnog sloja granice metal|elektrolit katode i anode

Kad se eksperimentalno ispituje veličina pojedinih elemenata otpora ekvivalentnog kola, problem se pojednostavljuje tako što se jedna od elektroda povećanjem površine učini vrlo malim otporom u odnosu na otpor druge elektrode. Tako se, uz $R_M = 0$ ekvivalentno kolo ćelije svodi na ekvivalentno kolo samo jedne elektrode (**slika I.9**).



Slika I.9. Ekvivalentno kolo jedne elektrode

Kada se takvom pripremom ćelije broj otpornih elemenata svede na razumnu meru, ćelija se veže za izvode mosta naizmenične struje, a sledeći primeri pokazuju postupak određivanja pojedinih elemenata otpora:

1. Ako je $R_{ct} \rightarrow \infty$, struja ne može da teče kroz granu koja sadrži R_{ct} , pa se ekvivalentno kolo elektrode svodi samo na rednu vezu R_e i C_{dl} . Impedansa redno vezanog omskog i kapacitivnog otpornika, data je izrazom:

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

Grafik parametarske funkcije $-Z'' = f(Z')$, za različite vrednosti parametra ω , zove se impedansni dijagram. Impedansni dijagram za posmatrani slučaj predstavlja vertikalnu liniju sa odsečkom na Z' -osi u tački koja odgovara R_e ([slika I.10](#)). Odsečak na realnoj osi, koji se dobija kao granična vrednost impedanse kad frekvencija teži beskonačnoj vrednosti, jednak je otporu R_e , jer je sabirak $Z'' = 1/\omega C_{dl}$ tada jednak nuli. Kapacitet C_{dl} može da se izračuna iz ma koje vrednosti ordinate i iz odgovarajuće frekvencije prema jednačini (I.9).

2. Ako otpor R_{ct} nije beskonačno veliki, impedansa kola na [slici I.9](#) izračunava se prema pravilima fizike naizmeničnih struja. Najpre se nađe admitansa (Y) kapacitivnog, C_{dl} i omskog, R_{ct} , otpornika u paralelnoj vezi:

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

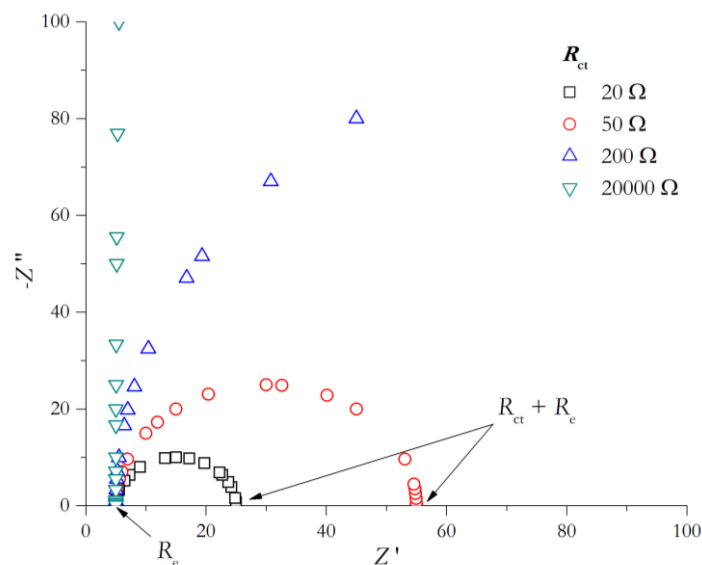
pa se njena recipročna vrednost, $Z = 1/Y$:

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

sabere s redno vezanim otporom R_e , što u konačnom obliku glasi:

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

gde prva dva sabirka s desne strane jednačine predstavljaju Z' , a treći iZ'' . Analizom se pokazuje da ova jednačina prelazi u onu izvedenu za slučaj (1) kada $R_{ct} \rightarrow \infty$. Impedansni dijagram za ovaj slučaj dat je na [slici I.10](#). Otpor R_e može da se očita kao visokofrekventni presek s realnom osom, dok se R_{ct} nalazi kao prečnik polukružnice. Kapacitet može da se odredi iz ma koje vrednosti iZ'' na osnovu gore date jednačine, unošenjem odgovarajuće vrednost R_{ct} i ugaone frekvencije ω .

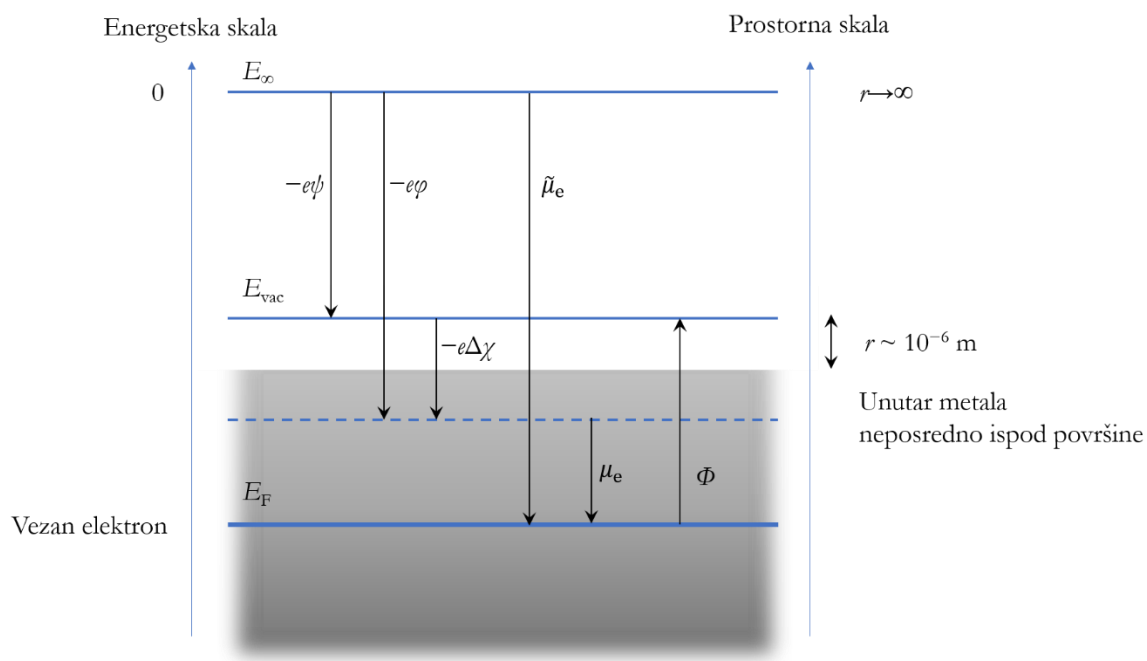


Slika I.10. Impedansni dijagram ekvivalentnog kola na [slici I.9](#) u zavisnosti od vrednosti R_{ct} (ostali otpori su konstantni). Vidi se da sa povećanjem otpora za prenos naelektrisanja raste prečnik polukruga u impedansnom dijagramu. Kada je R_{ct} beskonačan impedansni dijagram je vertikalna linija.

Unutrašnji, spoljašnji i površinski potencijal, elektrohemijski potencijal

S obzirom da se elektrohemija bavi procesima koji uključuju prenos naelektrisanja, potrebno je definisati nekoliko veličina koje su od velikog značaja za razumevanje procesa prenosa naelektrisanja iz jedne faze u drugu, kao i pri analizi termodinamike elektrohemijskih procesa. **Volta potencijal**, ili **spoljašnji potencijal**, neke faze α , ψ_α , definiše se kao rad potreban za prenošenje jediničnog tačkastog naelektrisanja iz beskonačno udaljene tačke u vakuumu neposredno iznad površine posmatrane faze. U praksi, ovo su rastojanja reda 10^{-6} m. S druge strane, **Galvani potencijal**, ili **unutrašnji potencijal** iste faze, φ_α , je rad koji je potrebno izvršiti da bi se isto tačkasto naelektrisanje prenelo u unutrašnjost te faze. S obzirom da predstavlja karakteristiku dubine faze ova Galvani potencijal nije podložan merenju. Razlika između unutrašnjeg i spoljašnjeg potencijala naziva se **površinski potencijal**, χ_α , i predstavlja rad potreban za prenošenje tačkastog naelektrisanja preko granice faze, tik iznad nje. Odnos novodefinisanih veličina prikazan je na [slici I.XXX](#).

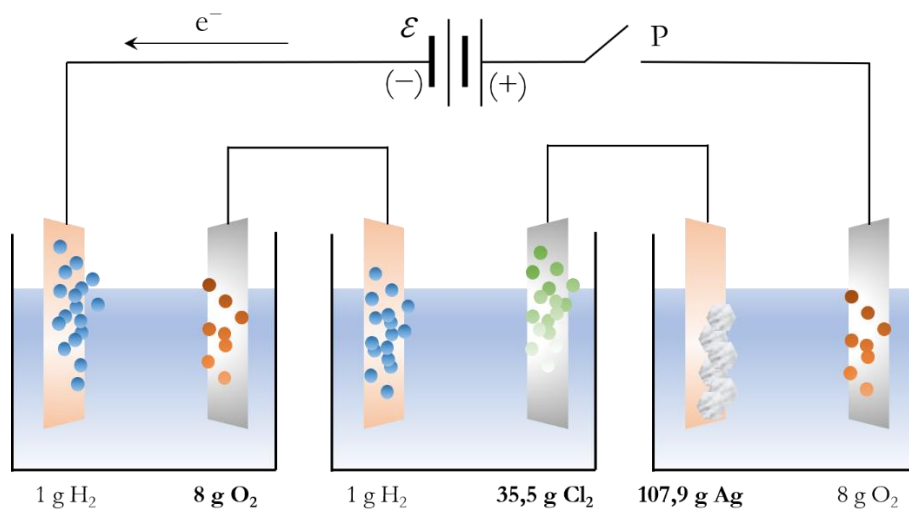
Metalna faza ima visoku koncentraciju pokretnih elektrona. Na apsolutnoj nuli, najviši popunjen energetski nivo naziva se Fermijev nivo (E_F). Ukoliko se na 0 K metalnoj fazi doda jedan elektron on mora da se nađe na E_F , pa je promena slobodne energije sistema jednaka negativnoj vrednosti rada potrebnog za prenošenje elektrona iz tačke u vakuumu neposredno iznad površine metalne faze u dubinu metalne faze. Ovaj rad naziva se **izlazni rad** (Φ). Odavde zaključujemo da je $E_F = -\Phi$, ukoliko je referentna tačka ona iznad površine metala. Ukoliko je referentna tačka na beskonačnoj udaljenosti u vakuumu potrebno je izvršiti dodatni rad za prevođenje tačkastog naelektrisanja u tačku iznad površine metala pa je $E_F = -\Phi - e\phi$. Kako se elektron prenosi kroz granicu faza izlazni rad uključuje površinski potencijal koji zavisi od tipa površine i razlikuje se za površine istog metala, ali različite orijentacije. Ukoliko se vratimo na promenu slobodne energije u posmatranom procesu jasno je da se vrši rad na savladavanje hemijskih interakcija, kao i rad nasuprot unutrašnjeg potencijala metalne faze, pa je molarna slobodna energija elektrona $\mu - e\phi$, gde je μ hemijski potencijal. Ukoliko se posmatra uopšten slučaj prenošenja nekog naelektrisanja iz tačke u vakuumu u neku sredinu pri konstantnom pritisku i temperaturi, promena slobodne energije je data sa $\mu_i + z_i e\phi$. Ova veličina (trenutno definisana po jednoj čestici), naziva se **elektrohemijski potencijal** i označava sa $\tilde{\mu}_i$. Elektrohemijski potencijal je opštiji od hemijskog potencijala i za nenaelektrisanu vrstu upravo je jednak sa hemijskim potencijalom. Ukoliko se vratimo na posmatranje prenosa elektrona u metal na 0 K zaključujemo da je E_F upravo jednako sa elektrohemijskim potencijalom elektrona na 0 K. Na konačnoj temperaturi ove dve veličine se razlikuju za svega nekoliko procenata, što za većinu razmatranja može da se zanemari. Ukoliko su dva metala u kontaktu, uspostavlja se ravnoteža i Fermijevi nivoi se izjednačavaju uz pojavu kontaktne razlike potencijala između dve metalne faze. Slično, u teorijskim razmatranjima elektrodnih procesa korisno je definisati Fermijev nivo za redoks par, s obzirom da pod uslovima ravnoteže između para O/R i metalne faze dolazi do uspostavljanja ravnoteže u razmeni elektrona. Po analogiji, to znači da je Fermijev nivo redoks para izjednačen sa Fermijevim nivoom metalne faze. Ovakva analiza biće data u poglavlju III.



Slika I.XXX. Spoljašnjeg, unutrašnjeg i površinskog potencijala sa izlaznim radom metala i (elektro)hemijskim potencijalom elektrona koji se unosi u metalnu fazu iz tačke na beskonačnoj udaljenosti u vakuumu.

Faradejevi zakoni elektrolize (elektrohemijska stehiometrija)

Faradej je zakone elektrolize definisao 1833. Godine, kada još nije bio postavljen ni model atoma. Eksperimenti na osnovu kojih su ovi zakoni utvrđeni, izvršeni su sa nekoliko redno vezanih elektrolitičkih ćelija ([slika I.11](#)). Kao strujni izvor služio je Voltin stub.



Slika 1.11. Shema Faradejevog ogleda kojim su utvrđeni zakoni elektrolize; ε izvor napona, P – prekidač.

Eksperimenti su pokazali da je masa m proizvoda izdvojenog na elektrodi upravo srazmerna vremenu elektrolize, odnosno protekloj količini elektriciteta q , što predstavlja izraz za **prvi zakon elektrolize**:

$$m = kq$$

Konstanta srazmernosti k , očigledno predstavlja masu proizvoda koju izdvoji jedinična količina naektrisanja. Eksperimenti su, takođe, pokazali da količina elektriciteta koja oslobađa jedan gram vodonika, istovremeno oslobađa 8 grama kiseonika, 35,5 grama hlora, 107,9 grama srebra, itd. Imajući u vidu prethodne radove Prusta, Gej-Lisaka, Daltona, Avogadra, Bercelijusa i drugih o masenim i zapreminskim proporcijama u hemijskim reakcijama, Faradej je uočio da su odnosi masa elemenata izdvojenih istom količinom elektriciteta jednaki njihovim odnosima u hemijskim reakcijama. Pošto su mase elemenata koje se jedine s jedinicom mase vodonika tada nazivane hemijskim ekvivalentima, uočena zakonitost mogla je da se izrazi na sledeći način:

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

gde je m masa proizvoda elektrolizom izdvojenog, a M_e masa njegovog hemijskog ekvivalenta. To je izraz za **drugi zakon elektrolize**.

Iz ovih eksperimenata nije moglo da se sazna ništa o prirodi vrsta koje nose struju kroz elektrolit. Razmišljanjima o uzrocima stalnosti odnosa masa i zapremina prilikom hemijskog sjedinjavanja, dodata je i novouočena srazmernost između mase hemijske supstancije i količine elektriciteta. Sam Faradej smatrao je da se hemijska supstancija u rastvoru raspada na naelektrisane čestice koje prenose struju kroz elektrolit. Za njih je uveo naziv joni. Neke od njih prilikom elektrolize putuju ka katodi, a druge ka anodi, pa ih je nazvao katjonima i anjonima.

Na osnovu utvrđene proporcionalnosti između količine elektriciteta i količine izdvojene supstancije, Faradejevi zakoni elektrolize pokazali su da elektricitet, kao i hemijske supstancije, ima diskretnu (atomsku) prirodu. Međutim, tvrdnju o diskretnoj prirodi elektriciteta, tek mnogo kasnije, nedvosmisleno su izrazili Stoni (1874) i Helmholtz (1881), prvenstveno na osnovu Faradejevih istraživanja zakonitosti elektrolize. Za elementarnu količinu elektriciteta, Stoni je predložio naziv elektron. U međuvremenu, razvojem teorije valencije, razjašnjena je razlika između mola i ekvivalenta. Posle radova Arenijusa (1887) o elektrolitičkoj disocijaciji, postala je jasna i priroda nosilaca struje kroz elektrolit. Time su se stekli svi uslovi za tačnija tumačenja odnosa mase i elektriciteta ustanovljenih Faradejevim eksperimentima.

Ako se umesto mase hemijskog ekvivalenta M_e upotrebi odnos molekulske mase i valencije jona, M/z , a sa F označi količina elektriciteta koja izdvaja upravo masu M/z nekog elementa ili jedinjenja (odnosno jedan mol jednovalentne supstancije), u skladu sa prvim zakonom elektrolize može da se napiše:

$$\frac{M}{z} = kF$$

što, kombinovanjem s prvim zakonom elektrolize, daje:

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

odnosno:

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

gde je I jačina struje, a t vreme elektrolize, pod uslovom da je jačina struje konstantna.

Konstanta F je, u čast Faradeja, nazvana **Faradejevom konstantom**. Uslovi za tačno određivanje njene vrednosti razvijali su se sa razvojem instrumenata za merenje jačine struje i definisanjem sistema jedinica. U vreme kad su Stoni i Helmholtz izložili shvatanja o atomnosti naelektrisanja, vrednost Faradejeve konstante, kao količine naelektrisanja koja izdvaja 107,9 grama srebra, bila je poznata sa zadovoljavajućom tačnošću. To je omogućilo Stoniju da, uz nesigurni podatak o broju molekula u molu supstancije, dobijen iz Maksvelove kinetičke teorije gasova (1860), grubo proceni vrednost naelektrisanja elektrona. Kad je Miliken (1913) odredio da elementarno naelektrisanje iznosi $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C, to je omogućilo da se iz vrednosti Faradejeve konstante $F = e N_A = 96485$ C mol⁻¹, prvi put odredi vrlo tačna vrednost Avogadrovog broja.

Ako se zna molekulska masa M i valencija z supstancije koja se izdvaja na elektrodi, uz pretpostavku da je jačina struje elektrolize stalna i iznosi I ampera, može da se izračuna masa m koja se izdvaja na elektrodi za vreme t . Deljenjem prethodne jednačine sa M , dobija se da je broj molova n izdvojene supstancije:

$$n = \frac{It}{zF}$$

Dalje, diferenciranjem po vremenu dobija se izraz za brzinu hemijske reakcije (v) u elektrohemijskoj ćeliji:

$$\frac{dn}{dt} = v = \frac{I}{zF}$$

koji pokazuje da merenjem jačine struje može da se kontroliše brzina elektrodnih reakcija. Gornja jednačina daje ukupnu brzinu procesa, pa brzinu ima dimenzije [mol s⁻¹]. Međutim, u elektrohemiji je često praksa da se brzina reakcije izražava po jedinici površine elektrode A , bila ona geometrijska ili realna, pa ukoliko se prethodna jednačina podeli sa A dobija se:

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = \frac{j}{zF}$$

gde je j gustina struje (struja po jedinici površine). Ovako definisana brzina ima dimenzije [mol m⁻² s⁻¹] i omogućava poređenje brzine elektrohemijske reakcije na elektrodama različitih površina.

Iskorišćenje struje

Često se eksperimentalno određena masa proizvoda elektrolize ne poklapa s vrednošću izračunatom na osnovu broja utrošenih kulona, prema prvom zakonu elektrolize. Odstupanje nikako ne znači da zakoni elektrolize nisu ispravni, već naprotiv, da se u elektrolitičkoj ćeliji istovremeno događaju procesi koji troše naelektrisanje, a nisu pravovremeno uočeni i otklonjeni.

Uzroci prividnih odstupanja od Faradejevih zakona mogu da se podele na **trivijalne** i **netrivijalne**. Trivijalan uzrok je ako se kod gravimetrijske provere količine izdvojenog proizvoda dešava neki neuočen sporedni proces, koji ne doprinosi porastu mase osnovnog proizvoda (na primer, izdvajanje nekog gasa), a za koga takođe važe Faradejevi zakoni. Netrivijalan uzrok odstupanja javlja se kad elektrolit u elektrolitičkoj ćeliji nije isključivo jonski, nego je mešoviti jonsko/elektronski provodnik. Takvi provodnici su, na primer, rastopi sulfida nekih teških i obojenih metala. Deo struje prenet elektronima kroz elektrolit ne učestvuje u elektrolizi i stoga ne doprinosi elektrolitičkom izdvajanju mase.

Iz navedenih razloga u elektrohemiji se koristi pojam strujne, odnosno kulonske, efikasnosti (η) koja se definiše na sledeći način:

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

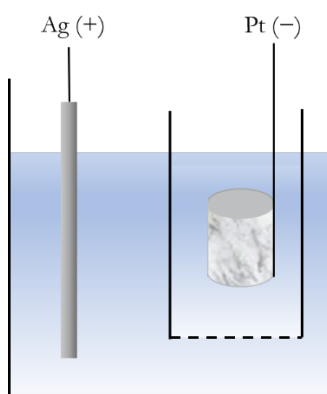
gde je q_1 količina elektriciteta koja po jednačini (I.5) odgovara eksperimentalno određenoj količini ispitivanog proizvoda, a q_2 je stvarno utrošena količina elektriciteta.

U elektrohemiji je uobičajeno da se procesi na elektrodama za koje strogo važe Faradejevi zakoni zovu zajedničkim imenom **faradejski procesi**. Takvi su procesi vezani za prenos jednosmerne struje i praćeni su hemijskim promenama na elektrodama, oksidacijom ili redukcijom. Svi ostali vidovi prenosa i akumulacije elektriciteta, koje ne izazivaju hemijske promene i na koje ne mogu da se primene Faradejevi zakoni, zovu se **nefaradejski procesi**. Pod njima se prvenstveno podrazumeva kapacitivna struja uslovljena kapacitivnom prirodom granice metal | elektrolit, zbog koje je ova fazna granica uvek propusna za naizmeničnu struju. Ako elektrolit pokazuje delom i elektronsku provodljivost, onda deo struje ne proizvodi hemijske promene na elektrodama, tj. može da se smatra nefaradejskim procesom. Međutim, elektronska provodljivost elektrolita, budući da nije vezana za hemijske promene, u suštini i nije

elektrohemijski proces, pa se pod nefaradejskim procesima podrazumevaju isključivo oni procesi koji omogućuju prolazak naizmenične, a ne i jednosmerne struje.

Kulometar

Uređaj kojim se meri količina naelektrisanja na osnovu količine elektrolitički izdvojenih proizvoda zove se kulometar. To je u osnovi elektrolitička ćelija s najvećom mogućom kulonskom efikasnošću, uglavnom svih 100%. Srebrni kulometar je jedan od najtačnijih ([slika I.12](#)).



Slika I.12. Srebrni kulometar. Pt-katoda je u zasebnom odeljku s poroznim dnom

Sastoji se od staklene posude s 10% vodenim rastvorom AgNO_3 , u koji su kao elektrode uronjene srebrna i platinska žica ili folija. Platina se nalazi u posebnom odeljku sa dnom od sinterovanog stakla, propusnim za elektrolit. Kulometar se u električno kolo veže redno, srebrna žica kao pozitivni, a platinska kao negativni pol. Propuštanjem električne struje, srebrna elektroda se rastvara anodnom reakcijom: $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$, dok se na platini srebro izdvaja katodnom reakcijom: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$. Pošto su količine katodno izdvojenog i anodno rastvorenog srebra jednake, koncentracija elektrolita ostaje nepromenjena. Na kraju eksperimenta meri se masa srebra izdvojenog na platini. Da bi se izbegli gubici zbog eventualnog otpadanja kristala katodno izdvojenog srebra, platinska elektroda sa izdvojenim srebrom vadi se zajedno sa odeljkom u kojem je smeštena. Ispere se vodom i alkoholom, osuši i meri. Masa elektrolitički

izdvojenog srebra je razlika ukupne mase pomenutih delova posle i pre eksperimenta. Kod ovog merenja nije neophodno da struja ima stalnu jačinu.

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 ($z = 1$). Potrebno je izračunati srednju vrednost jačine struje tokom ovog eksperimenta.

Rešenje: Na osnovu jednačine

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

Sledi da je količina naelektrisanja protekla kroz sistem:

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

Sredanja jačina struje dobija se deljenje ukupne količine naelektrisanja proteklog kroz sistem sa vremenom trajanja eksperimenta:

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

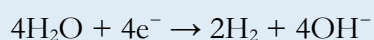
Metoda kvantitativnog određivanja koncentracije supstancije u rastvoru, određivanjem količine naelektrisanja utrošenih za njeno potpuno elektrolitičko razlaganje, zove se **kulometrijska analiza** ili **kulometrijska titracija**. Pri tome, unapred mora da bude poznat broj elektrona koji se troši po jednom molekulu reaktanta. Obrnuto, ako broj elektrona po molekulu reaktanta u opštoj jednačini elektrodne reakcije $O + ne^- \Leftrightarrow R$ nije poznat, on može da se odredi ako se posle određenog vremena elektrolize hemijskom analizom rastvora odredi smanjenje broja molova reaktanta i njime podeli broj molova elektrona (It/F) utrošenih za elektrolizu.

Primer izračunavanja broja elektrona u elektrodnoj reakciji

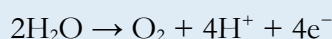
Elektrolizom vodenog rastvora natrijum-sulfata između platinskih elektroda prekrivenih graduisanim epruvetama, strujom jačine 0,10 A za vreme od 64,33 minuta, iznad katode je uhvaćeno 44,8 mL vodonika, a iznad anode 22,4 mL kiseonika. Hemijskom analizom rastvora je konstatovano da je u njemu količina natrijum-sulfata neizmenjena, a količina vode je umanjena za 36 mg. Odrediti broj elektrona koji se troši po molekulu vode.

Rešenje: Smanjenje mase vode u rastvoru pokazuje da je razloženo $(0,036 \text{ g}) / (18 \text{ g mol}^{-1}) = 0,002$ mola vode. Toliko je izdvojeno kiseonika, pa sledi da je kompletna količina elektriciteta utrošena samo na ovaj proces, tj. da je kulonska efikasnost 100%. Količina elektriciteta utrošena tokom elektrolize je $I \cdot t = (0,10 \text{ A}) \cdot (64,33 \text{ min}) \cdot (60 \text{ s min}^{-1}) = 385,98 \text{ C}$. Količnik It/F iznosi $(385,98 \text{ C}) / (96500 \text{ C mol}^{-1}) = 0,004 \text{ mol}$, pa prema jednačini (I.6) sledi da je broj elektrona utrošen po molekuli razložene vode 2.

Stoga se imajući u vidu i stehiometrijske odnose, katodna i anodna reakcija kod elektrolize vode mogu pisati na sledeći način:



i



Zbir ove dve jednačine odgovara jednačini razlaganja vode: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ uz prenos četiri elektrona sa anode na katodu.

Podela elektrohemije

Oblasti fundamentalne elektrohemije

Kroz elektrohemijsku ćeliju u radnom režimu javlja se usmeren tok naelektrisanja: elektrona kroz metal, a jona kroz elektrolit. Prelazak jednog oblika naelektrisanja u drugi dešava se na faznim granicama metal|elektrolit mehanizmom oksidoredukcije. Jednosmerni tok naelektrisanja posledica je neravnoteže i težnje reakcionog sistema da dostigne ravnotežno stanje, u kojem nema usmerenog toka naelektrisanja.

Rezultujuća brzina pratećih oksidoredukcionih procesa postaje jednaka nuli. S obzirom na to da brzinu procesa u ćeliji može da određuje kako otpor elektrolita tako i otpor faznih granica, dve osnovne oblasti elektrohemije su procesi u elektrolitima i procesi na elektrodama. Proces u elektrolitima mogu da budu ravnotežni, kao što su interakcije jon-jon i jon-rastvarač, i neravnotežni - kretanje jona pod uticajem neke pokretačke sile. Elektrohemija elektrodnih reakcija bavi se procesima izmene elektrona kroz granicu metal|elektrolit. Elektroodne reakcije mogu da budu ravnotežne i neravnotežne. Elektrohemija ravnotežnih elektrodnih procesa bavi se procesima kod kojih nema neto struje kroz ćeliju. Njen drugi naziv je elektrohemijska termodinamika. Osnovni problemi elektrohemijske termodinamike su međusobne zavisnosti između napona otvorenog kola elektrohemijske ćelije i termodinamičkih veličina hemijske reakcije koja se u njoj odigrava. Neravnotežnim procesima, koji se javljaju kada je rezultujuća struja kroz ćeliju veća od nule, bavi se elektrohemijska kinetika. Osnovna pitanja kojima se bavi elektrohemijska kinetika su brzina i mehanizam elektrodnih reakcija. Posebni odeljak fundamentalne elektrohemije bavi se strukturom dvojnog električnog sloja, tj. raspodelom naelektrisanja na granici faza metal|elektrolit, pošto struktura dvojnog električnog sloja predstavlja takođe značajni činioc brzine elektrodnih reakcija.

Druge oblasti elektrohemije

Druge oblasti elektrohemije razvile su se kao vidovi primene fundamentalne elektrohemije u različitim interdisciplinarnim oblastima hemije i fizičke hemije. Elektroanalitička hemija bavi se kvantitativnom hemijskom analizom na osnovu zavisnosti brzine elektrodnih reakcija i drugih elektrohemijskih veličina od koncentracije. Primenom elektrohemijskih zakona kod praktičnog dobijanja metala i jedinjenja, kod oplemenjivanja i zaštite metala i drugih materijala, kao i kod izrade hemijskih izvora struje, bavi se primenjena elektrohemija. Spektroelektrohemija se bavi analizom proizvoda elektrohemijskih reakcija na osnovu njihovih spektara (UV, VIS, IR, ramanskih i fotoakustičnih). Oblast elektrohemije pod nazivom fotoelektrohemija proučava pretvaranje svetlosne u električnu energiju u elektrohemijskim ćelijama. Jonskim prenosom i pojavama razlika električnih potencijala na ćelijskim

membranama, objašnjavanjem prenošenja nervnih impulsa, kao i primenom elektrohemijskih metoda analize u biološkim sistemima bavi se bioelektrohemija.

Kratka istorija razvoja elektrohemije

Elektrohemija se razvijala istovremeno sa razvojem hemije i fizike, uz međusobno prožimanje i potpomaganje. U ovom odeljku dati su istorijskim redosledom pronalasci koji su doveli do razvoja savremene elektrohemije. Prelomnom može da se smatra 1800. godina kad je Volta pronašao prvi stabilni izvor struje, tzv. Voltin stub. Do tada se elektricitet proizvodio isključivo trenjem, a kao izvori elektriciteta korišćeni su kondenzatori (Lajdenske boce) ili elektrostatičke mašine. Veliku podršku primeni elektrohemije u industrijske svrhe dalo je puštanje u pogon električne centrale od strane Edisona u SAD 1880. godine.

Kroz ovaj pregled može da se uoči da su do kraja prošlog veka, radovima Gibsa, Helmholca i Nernsta, bile postavljene osnove hemijske termodinamike. Radovima Arenijusa i Ostvalda date su osnove teorije jonske provodljivosti. U prošlom veku već su bili poznati neki hemijski izvori struje koji se i danas koriste: Leklanšev element i Planteov olovni akumulator. Na prelazu u ovaj vek, posle otkrića Kolrausa da otpor granice metal|elektrolit za naizmeničnu struju opada s porastom frekvencije, počinju da se razvijaju teorijske osnove impedansnih metoda ispitivanja kinetike elektrodnih reakcija. Dok XIX vek može da se označi kao vek elektrohemijske termodinamike i elektrolitičke provodljivosti, XX vek, počev od radova Tafela, Folmera i Tibora Erdej-Gruza, može da se nazove vekom elektrohemijske kinetike. Početkom ovog veka, radovima Guia, Čepmena, Šterna i Grema, počeo je i značajni razvoj teorija strukture dvojnog električnog sloja.

Ovaj istorijski pregled daje uvid u kakvom su naučnom okruženju, s obzirom na nivo razvoja drugih prirodnih nauka, napravljena osnovna otkrića iz pojedinih oblasti elektrohemije. Uz kratak opis pronalaska, dat je i naziv časopisa u kojem je izvorni rad objavljen, ako je takav podatak bio dostupan. Na taj način dat je i delimični pregled časopisa u kojima su objavljivani najraniji radovi iz elektrohemije.

1600. W. Gilbert, po zanimanju hirurg, otkrio je da, osim ćilibara za koji su još stari Grci znali da, protrljan tkaninom, privlači sitne predmete, istu osobinu ima i staklo; starogrčki naziv za ćilibar je elektron, pa je izraz protrljati ćilibar postao po Gilbert-u sinonim za naelektrisati.
1747. Benjamin Franklin (1706-1790), uveo razlikovanje pozitivnog i negativnog elektriciteta da bi razlikovao elektricitet nastao trenjem o vosak i o staklo; tvrdio je, mada bez dokaza, da pozitivno i negativno naelektrisanje nastaju istovremeno i u istom iznosu.
1766. Henry Kavendish (1731-1810) izolovao vodonik i odredio njegove fizičke osobine; elektrostatičkim pražnjenjem kroz vazduh sintetisao azotnu kiselinu; zapazio je da rastvori soli provode elektricitet.
1780. A. Charles Coulomb (1736-1806), merenjem sile međudejstva naelektrisanih kuglica čije je naelektrisanje, dodiranjem jednakih nanaelektrisanih kuglica, redom prepolaćivao, došao je do veze između privlaćne sile i rastojanja naelektrisanih tela, nazvane po njemu Kulonov zakon.
1789. Galvani Luigi (1737-1798), eksperimentima sa žabama obešenim o bakarne kuke pri dodiru gvozdenom podlogom otkrio grćenje mišića slično dejstvu elektriciteta. Ovaj pronalazak objasnio je postojanjem „životnog elektriciteta”.
1789. Antoine Lavoisier (1743-1794), objavio *Osnovne rasprave o hemiji* u kojima je na osnovu ogleda sagorevanja u zatvorenom sudu dokazao princip neuništivosti materije, što je još ranije predvideo V.M. Lomonosov (1711-1765); utvrdio je hemijski sastav vode i da je vazduh smeša kiseonika i azota.
1800. Alessandro Volta (1745-1827), kritički analizirajući rezultate Galvanija, pronašao je prvi stabilni izvor struje od naizmenično poređanih ploćica srebra i cinka između koj je bila tkanina natopljena slanim rastvorom, koji je po njemu nazvan Voltin stub (A. Volta, **Phil. Trans. Roy. Soc.**, 90, 403 (1800)). Time je odbacio teoriju Galvanija o životnom elektricitetu i prvi dao tumaćenje da su hemijske reakcije izvor elektriciteta.

1800. W. Nicholson i A. Carlisle elektrolitički razložili vodu na vodonik i na kiseonik pomoću Voltinog stuba.
1801. Humphrey Davy (1778-1829), utvrđuje da su rastopi kalijum-nitrata i natrijum-hidroksida provodnici struje (**J. Royal Institution**, 1801, p.51).
1803. Proust Joseph Louis (1754-1826) objavljuje zakon stalnih težinskih odnosa, koji glasi da je, nezavisno od načina dobijanja, hemijski sastav nekog jedinjenja stalan.
1807. Humphrey Davy, elektrolizom rastopa NaOH i KOH, izdvojio Na i K, koristeći Voltin stub od 250 elemenata (H. Davy, **Phil.Trans.**, 98 (1808)).
1808. John Dalton (1766-1844) postavlja osnove savremene atomističke teorije, tezom da atomi imaju masu, kao predlog objašnjenja zašto se elementi jedine u stalnim masenim proporcijama.
1808. Joseph-Louis Gay-Lissac (1778-1850) ustanovio je pravilo da se gasovi jedine u stalnim zapreminskim proporcijama.
1811. Amadeo Avogadro (1776-1850) i 1814. Andre-Mari Ampere (1775-1836) objašnjavaju zakon stalnih zapreminskih odnosa molekulskim sastavom gasova - uvode razlike između atoma i molekula.
1815. William Prout (1785-1850) čini prvi pokušaj objašnjavanja strukture atoma, hipotezom (na osnovu celobrojnosti atomskih težina) da se svi atomi sastoje iz zbira atoma vodonika.
1818. Jons Jakob Berzelius (1779-1849) velikim brojem tačnih merenja dokazao Daltonovu hipotezu da svakom elementu može da se pripiše broj koji predstavlja njegovu atomsku težinu; objavio je tabelu sa 44 atomske težine; 1826. i 1833. dao proširene tabele. Njemu se pripisuje uvođenje simbola hemijskih elemenata, mada je sa obeležavanjima počeo još Dalton. Originalno je, međutim, njegovo uvođenje indeksa koji označavaju broj atoma u molekulu.
1825. A.M. Ampere, predviđa strukturu atoma tvrdnjom da periferija atoma ima naelektrisanje suprotnog znaka od znaka središnjeg dela.
1827. Georg Simon Ohm (1787-1854), pronalazi vezu između jačine struje, napona i otpora, nazvanu po njemu Omov zakon.

1833. Michael Faraday (1791-1867) eksperimentima elektrolize nalazi da količina elektriciteta koja oslobađa 1g vodonika, oslobodi 8 grama kiseonika, 35,5 grama hlora, 104 grama olova i ove mase naziva elektrohemijskim ekvivalentima (M. Faraday, **Philos.Transact. of the Royal Soc.**, of London 1834); ovi eksperimenti ukazali su na vezu između elektriciteta i atoma; zabunu je unosila različita proporcionalnost u odnosu na proporcije po Gej-Lisaku ili Dilonu (umnožak specifične toplote i atomske težine). Nejasnoće su otklonjene postepenim razvojem teorije valentnosti i Arenijusovom teorijom elektrolitičke disocijacije; Faradej je uveo pojam jona kao nosioca elektriciteta kroz elektroprovodni rastvor, ne znajući njihovu prirodu i poreklo.
1851. James Prescott Joule (1818 - 1889) određuje srednje brzine čestica gasa; za vodonik našao vrednost 1609 m/s.
1853. J.Wilhelm Hittorf određuje prenosne brojeve u rastvorima (J.W.Hittorf, **Pogg. Ann.**, 89, 177 (1853); 103, 1 (1858)).
1853. Herman Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821-1894) objavio prvi model strukture dvojnog električnog sloja, nazvan po njemu Helmholtzov model (H.F.L. Helmholtz, **Ann.Physik**, 89, 211 (1853)).
1859. Gaston Plante, otkrio olovni akumulator (G.Plante, **Researcher sur l'electricite**, Gauthier-Villars, Paris, 1863).
1860. James Clark Makswell (1831-1879) razvio kinetičku teoriju gasova, dao jednačinu za srednju putanju čestice gasa i omogućio prve grube procene broja molekula u jedinici zapremine gasa i Avogardovog broja.
1867. M. Guldberg (1836-1902) i P. Wage (1833-1900), objašnjavaju uspostavljanje hemijske ravnoteže zakonom o dejstvu masa.
1868. Georges Leclanche (1839-1882) otkriva element Zn/MnO₂, preteču suvog elementa (G. Leclanche, **Les Mondes**, 16, 532 (1868)).
1869. Lothar Meyer (1830-1895) pravi sistematiku elemenata na osnovu atomskih težina; to istovremeno radi Dimitrij Mendeljejev (1834-1907).

1874. G. Johnston Stoney izložio atomsku teoriju elektriciteta i odredio osnovnu jedinicu naelektrisanja $e = 3 \cdot 10^{-10}$ elektrostatičkih jedinica, na osnovu količine elektriciteta potrebne za elektrolitičko izdvajanje 1g vodonika i na osnovu proračuna iz kinetičke teorije gasova o broju atoma vodonika u 2 grama gasa. (J. J. Stoney, **Phil. Mag.**, 385 (1874)).
1875. Gabriel Lippmann (1845-1921), izradio kapilarni elektrometar za proučavanje površinskog napona granice živa/rastvor (G.Lippmann, *Ann.chim.Phys.*, 5, 494 (1875)).
1876. Josiah Wilard Gibbs (1839-1903) objavio raspravu o ravnoteži heterogenih materija i dao pravilo faza.
1880. Thomas Alva Edison (1847-1931) pustio u pogon prvu električnu centralu jednosmerne struje.
1880. Francois Marie Raoult (1830-1901) pokazao da i metoda povišenja tačke ključanja i sniženja tačke mržnjenja mogu da se primene za merenje molekulskih masa u rastvorima (do 1880. godine molekulske mase mogle su da se mere samo preko gustine gasova).
1881. H.L.F. Helmholtz na predavanju u Kraljevskom institutu rekao da Faradejev ogled može da se tumači tako, da se elektricitet kao i sama supstancija sastoji od atoma i tako najjasnije izrazio ideju o postojanju elementarnog naelektrisanja.
1882. F. Kohlrausch (1840-1910), uvodi naizmeničnu struju u merenje električne provodljivosti elektrolita (F. Kohlrausch, *Göttingen Nachrichten*, 213(1876): **Wied. Ann.** 17 (1882) 642)).
1885. Van't Hoff, Jacobus Hendrikus (1852-1911) utvrđuje da je osmotski pritisak srazmeran koncentraciji; zabunu je unosio neobjašnjivo visoki osmotski pritisak rastvora koji su provodili električnu struju.
1885. Kompanije Hall u SAD i Heroult u Francuskoj počinju proizvodnju aluminijuma elektrolizom rastopa soli.
1887. Svante August Arrhenius (1859-1927) daje objašnjenje viška osmostkog pritiska elektroprovodnih rastvora pomoću teorije elektrolitičke disocijacije; istom teorijom objasnio Faradejeve zakone elektrolize i razliku između elektrohemijskog ekvivalenta i molarne mase (S. Arrhenius, **Z.Physik.Chem.**, 1, 631 (1887)).

1889. H.L.F. Helmholtz, daje jednačinu koja povezuje rad, toplotu i entropiju kod pretvaranja električne energije u hemijsku, sličnu onoj koju je po drugim pitanjima ranije (1878.) dao W. Gibbs, pa je po obojici dobila naziv Gibbs-Helmholcova jednačina. Ova jednačina predstavlja osnovu elektrohemijske termodinamike.
1889. Walther Hermann Nernst (1864-1941) daje jednačinu ravnotežnog elektrodnog potencijala.
1889. Oldbury Chemical Co., Niagara Falls, N.Y., SAD, uvela elektrolitičku sintezu hlorata i persoli.
1891. G.Johnston Stoney predložio naziv elektron za jedinicu naelektrisanja koja oslobađa jedan atom vodonika pri elektrolizi (Phil. Mag., 11, 348 (1891)).
1895. Wilhelm Konrad Röntgen (1845-1923) otkrio X-zrake, što je omogućilo otkriće rendgenostrukturne analize (Laue, 1912, Bragg 1913) i određivanje Avogadrovog broja iz rendgenostrukturnih podataka za kristale.
1896. Antoine Henry Becquerel (1852-1908) otkrio radioaktivnost.
1899. E.Warburg izvodi izraz za impedansu difuziono kontrolisane elektrodne reakcije u kolu naizmenične struje (E. Warburg, **Wied. Ann.**, 67, 493 (1899)).
1900. T.A. Edison, otkrio nikleni akumulator.
1902. Osnovano Američko elektrohemijsko društvo.
1903. Joseph John Thomson (1856-1940), dao model atoma po kojem se atom sastoji od homogeno raspoređenih pozitivnih naelektrisanja između kojih su elektroni.
1904. W.H. Nernst, daje osnove difuzione kontrole elektrohemijskih reakcija - počeci razvoja elektrohemijske kinetike (**Z.Phys.Chem.**, 47, 52 (1904)).
1905. J.Tafel, našao linearnu vezu između elektrodnog potencijala i logaritma gustine struje kod izdvajanja vodonika (J. Tafel, **Z.Phys.Chem.**, 50, 641 (1905)).
1908. Jean Baptiste Perrin (1870-1942), na osnovu raspodele koloidnih čestica u gravitacionom polju odredio vrednost Avogadrovog broja blisku danas prihvaćenoj vrednosti (J. Perrin, *Compt. Rendu*, 146, 967 (1908)).
1909. Ernest Rutherford (1871-1937) dokazao da su alfa čestice jednake atomskim jezgrima helijuma.

1910. G. Gouy, daje difuzni model strukture dvojnog električnog sloja, (**J. Phys. radium**, 9, 457 (1910); **Compt. rend.** 146 654 (1910)). Nešto kasnije istu teoriju nezavisno daje Chapman (D.L. Chapman, **Phil.Mag.** 25, 475 (1913), pa je model dobio naziv model Gouy-Chapman.
1911. E. Rutherford, objavio planetarni model atoma, nazvan Rutherfordov atomski model.
1913. Robert Andrews Millikan (1868-1954) eksperimentima s naelektrisanim kapljicama tačno odredio naelektrisanje elektrona od $4,801 \cdot 10^{-10}$ esj.
1922. Jaroslav Heyrowsky (1890-1967) otkrio polarografiju, prvu elektrohemijsku metodu kvantitativne analize zasnovanu na difuzionoj kinetici elektrodnih reakcija; otkriće metode donelo je prvu Nobelovu nagradu za elektrohemiju.
1923. Peter Debye (1884-1966) i E. Hückel, dali teoriju jonskih međudejstava u elektrolitičkim rastvorima (P. Debye and E. Hückel, **Phys. Z.**, 24, 185 (1923)).
1924. J.A.V. Butler, objavio teoriju ireverzibilnih elektrodnih procesa (**Trans. Faraday. Soc.**, 19, 729 (1924), 19, 734 (1924)), kasnije usavršenu radovima T. Erdey-Gruz-a i Volmer-a (T. Erdey-Gruz and M. Volmer, **Z.Physik.Chem.**, 150a, 203 (1930)). Radovi doveli do jednačine koja se u literaturi zove Butler-Volmerova jednačina.
1924. Oto Stern, **Z.Electrochem.**, 30, 508 (1924), daje model dvojnog električnog sloja koji sjedinjuje modele Helmholtz-a i Gouy-Chapman-a.

Ovaj pregled ne obuhvata značajni period pred i posle II svetskog rata, kad se elektrohemija razvijala prvenstveno u oblasti elektrohemijske kinetike, čemu je pečat dao veliki broj poznatih naučnika, od kojih mogu da se istaknu Frumkin, Gerišer, Feter, Hils, Delahej, Konvej, Bokris, itd., do čijih se radova u izvornom obliku relativno lako dolazi. Današnji razvoj elektrohemije podstaknut je brzim razvojem elektronike i merne tehnike zasnovane na poluprovodničkim tehnologijama. Takav razvoj omogućio je proizvodnju potenciostata neznatne inercije, a na tome je zasnovan razvoj savremenih tehnika elektrohemijskih istraživanja: hronoamperometrije, pulsne polarografije, voltametrijе s brzom promenom potencijala, ciklične voltametrijе i elektrodne impedanse. Veliku pomoć u istraživanjima danas pruža

primena personalnih računara i njima prilagođenih softvera za brzu obradu eksperimentalnih podataka i njihovo prikazivanje u tabelarnom i grafičkom obliku.