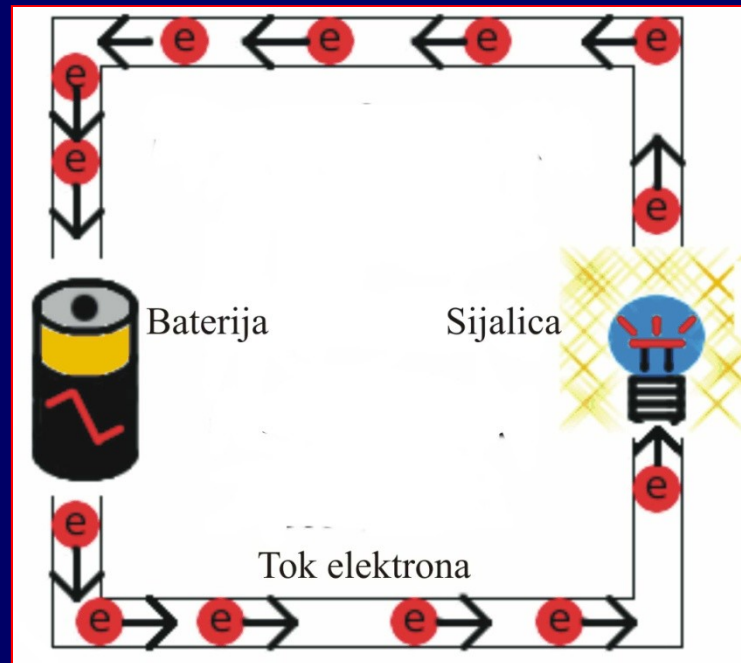


ELEKTROHEMIJA

Elektrohemija – nauka koja proučava međusobnu konverziju hemijskih i električnih vidova energije i zakone po kojima se ta konverzija odvija.

Električna struja - usmereni tok naelektrisanih čestica, jona ili elektrona.



Oksidacija je proces u kom hemijska vrsta (atom, jon, molekul) otpušta elektron (ili više elektrona) i njen oksidacioni broj se povećava.



Redukcija je proces u kom hemijska vrsta (atom, jon, molekul) prima elektron (ili više elektrona) i njen oksidacioni broj se smanjuje.



Hemijska vrsta koja otpušta elektrone i pri tome se sama oksiduje se naziva **redukciono sredstvo**.

Hemijska vrsta koja prima elektrone i pri tome se sama redukuje se naziva **oksidaciono sredstvo**.

OKSIDOREDUKCIONE (REDOKS) REAKCIJE

Oksidoredukcione (redoks reakcije, su hemijske reakcije u kojima dolazi do prelaska elektrona sa atoma (molekula, jona) redukcionog sredstva na atom (molekul, jon) oksidacionog sredstva.

Primeri

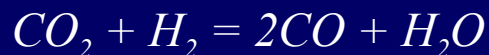
(a) Oksidacija gvožđe(II)hlorida cer(IV)hloridom u vodenom rastvoru:



(b) Istiskivanja srebra cinkom iz teško rastvornog srebro hlorida



Primeri:



Električna struja - usmereni tok naelektrisanih čestica, jona ili elektrona.

Intenzitet ili jačina struje ***I*** - količina naelektrisanja ***q*** koja prođe kroz neki presek u jedinici vremena ***t***.

$$I = q/t$$

Napon *U* - razlika električnih potencijala.

Omov zakon: Jačina električne struje ***I*** koja protiče kroz metalni provodnik konstantne temperature proporcionalna je naponu ***U*** na njegovim krajevima, a obrnuto srazmerna električnoj otpornosti ***R***.

$$I = U/R$$

R – otpor provodnika [Ω , Om]

$$R = \rho \frac{l}{A} \Rightarrow \rho = R \frac{A}{l}$$

ρ – specifični otpor [Ωm]

l – dužina provodnika [m , metar]

A – površina poprečnog preseka provodnika [m^2]

Omov zakon važi samo za linearne provodnike, tj. provodnike kod kojih otpor ne zavisi od jačine struje.

Specifična otpornost nekog materijala **ρ** - otpornost provodnika izrađenog od tog materijala dužine 1 m, poprečnog preseka 1 m^2 , pri temperaturi 20°C.

Vrste provodnika

- ***Neprovodni materijali – izolatori*** ($\rho > 10^8 \Omega\text{cm}$), ρ – *specifični otpor*
- ***Poluprovodnici*** ($10^{-5} \Omega\text{cm} > \rho > 10^5 \Omega\text{cm}$)
 - neki polumetali, intermetalna jedinjenja, veći broj soli, neka organska jedinjenja
 - elektroni i šupljine kao nosioci naelektrisanja
 - pozitivan temperaturski koeficijent
- ***Provodnici prve vrste – metalni provodnici*** ($10^{-6} \Omega\text{cm} > \rho > 10^{-3} \Omega\text{cm}$)
 - metali, karbonski materijali i neki oksidi
 - elektroni kao nosioci naelektrisanja
 - negativan temperaturni koeficijent
- ***Provodnici druge vrste – jonski provodnici*** ($10^{-1} \Omega\text{cm} > \rho > 10^6 \Omega\text{cm}$)
 - mnoge čvrste soli, jonski rastopi i rastvori elektrolita
 - joni kao nosioci naelektrisanja
 - pozitivan temperaturski koeficijent
- ***Mešani provodnici***
 - rastvori alkalnih i zemnoalkalnih metala u amonijaku, neke čvrste soli (na pr. AgJ)
 - i elektroni i joni kao nosioci naelektrisanja
 - znak temperaturskog koeficijenta i specifični otpor se menjaju sa temperaturom u vrlo širokom opsegu i zavisi od trenutnog odnosa elektronske i jonske provodljivosti

Elektrohemijska ćelija - sistem sastavljen od elektrolita i dva metalna izvoda, u kojem je moguće odigravanje elektrohemijskih procesa.

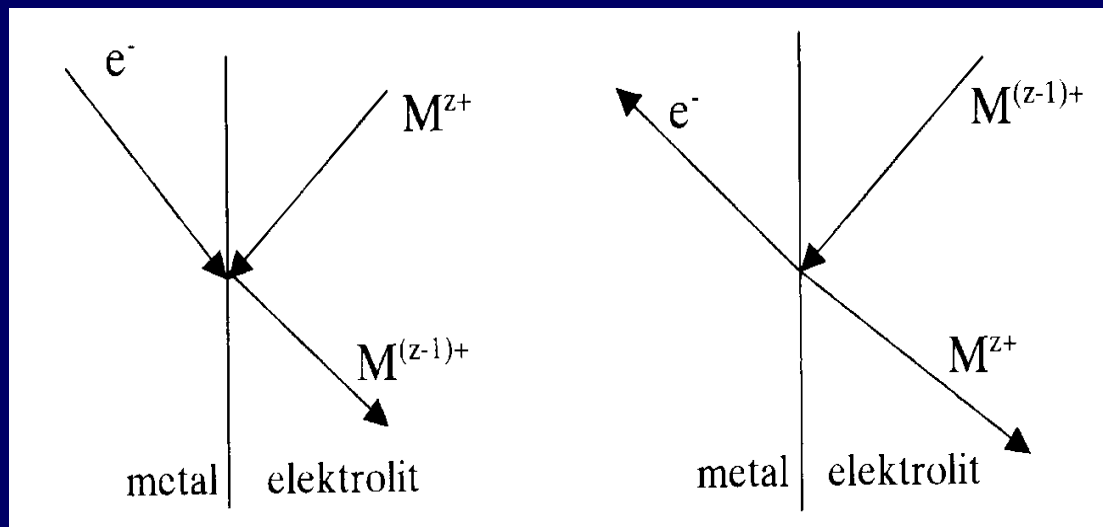
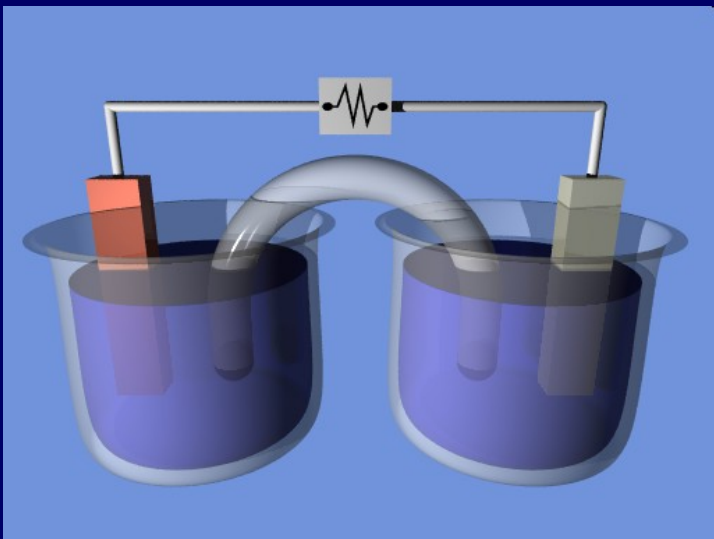
Elektroaktivne vrste - komponente koje svojim oksidoredukcionim reakcijama omogućuju prenos elektriciteta kroz fazne granice metal/elektrolit.

Elektroda - fazna granica metal/elektrolit.

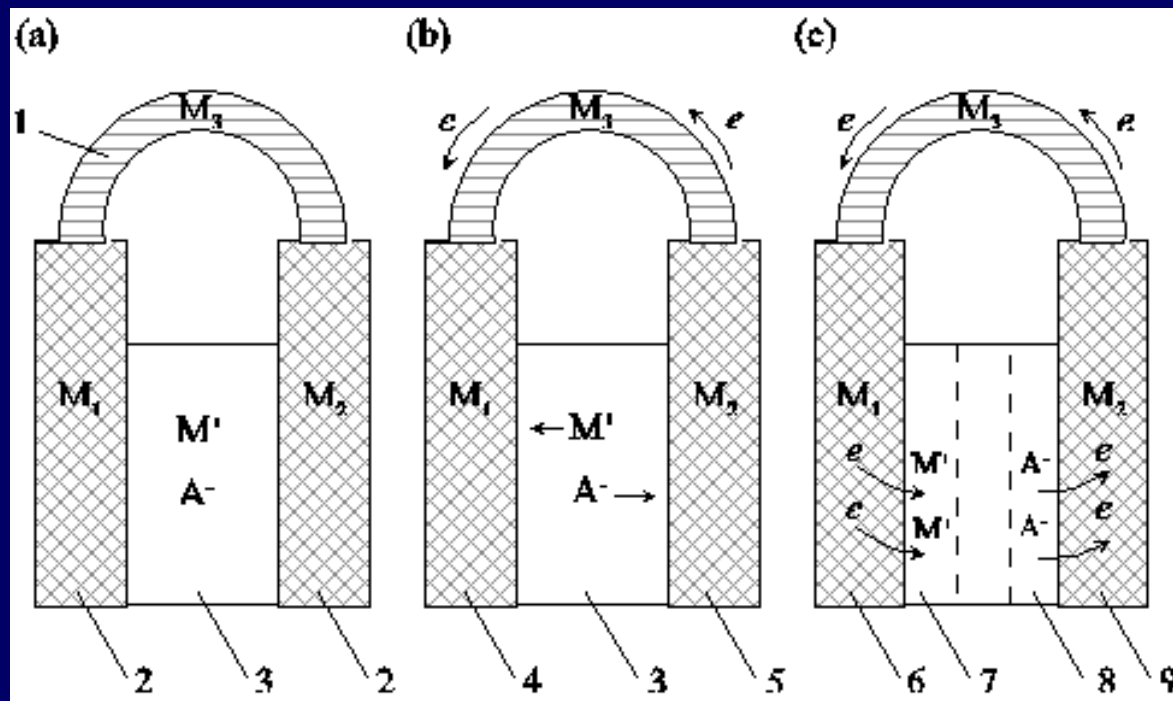
Elektrodne reakcije - oksidoredukcione reakcije na faznim granicama metal/elektrolit.

Anoda - elektroda na kojoj se odigrava oksidacija (oksidacija - **anodna reakcija**).

Katoda - elektroda na kojoj se odigrava redukcija (redukcija - **katodna reakcija**).



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

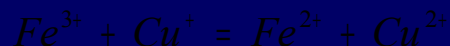


Elektrohemijski sistemi; (a) – ravnotežni elektrohemijski sistem; (b) – hemijski izvor električne struje; (c) – elektrolitička ćelija; 1 – spoljašnje kolo; 2 – elektrode; 3 – elektrolit; 4 – pozitivna elektroda; 5 – negativna elektroda; 6 – katoda; 7 – katolit; 8 – anolit; 9 – anoda

Galvanski element - sistem koji daje struju pretvarajući hemijsku energiju u električnu.

Elektrolitička ćelija – sistem u kome je hemijska reakcija indukovana električnom strujom.

ELEKTROHEMIJSKE *vs.* HEMIJSKE REAKCIJE



HEMIJSKE REAKCIJE

- neophodan fizički kontakt (sudar) reaktanata
- putanje elektrona pri razmeni su kratke - reda veličine dimenzija jona atoma
- kretanje elektrona pri razmeni je statistički usmereno u svim pravcima podjednako

ELEKTROHEMIJSKE REAKCIJE

- reaktanti su prostorno razdvojeni
- putanje elektrona pri razmeni su znatno duže od dimenzija jona
- kretanje elektrona je u jednom definisanom smeru

NETO HEMIJSKI EFEKAT ISTI, ali će postojati RAZLIKE U KINETICI I
TERMODINAMICI REAKCIJE

- promena smera spontane hemijske reakcije može se menjati samo velikim promenama parametara stanja – pritiska, temperature ili koncentracije

- promena smera spontane elektrohemijske reakcije može se menjati i primenom spoljašnjeg napona (bez promene parametara stanja)

TERMODINAMIČKI SISTEM

$$G = U + pV - TS$$

$$dG = dU + d(pV) - d(TS)$$

$$dU = TdS - dw$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

ELEKTROHEMIJSKI SISTEM

$$dU = TdS - pdV - dw'$$

$$dG = -SdT + Vdp - dw'$$

$$dG_{T,p} = -dw'$$

$$\Delta G_{T,p} = -w'$$

G – Gibsova funkcija

U – unutrašnja energija

P – pritisak

V – zapremina

T – temperatura

S – entropija

dX – promena veličine X

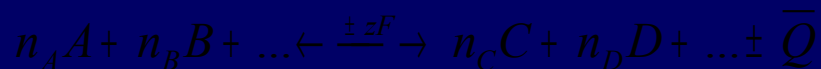
dw – rad

w' – svaki drugi rad osim

rada širenja

REVERZIBILNI ELEKTROHEMIJSKI SISTEMI

Reverzibilna izotermna reakcija u kojoj se razmenjuje zF elektrona:



$$w_{el} = zFE$$

$$\Delta G_{T,p} = -w_{el}$$

$$\Delta G_{T,p} = -zFE$$

$\Delta G_{p,T}$ – promena Gibsove slobodne energije pri uslovima konstantnog pritiska i temperature

w_{el} – električni rad koji sistem vrši pod reverzibilnim uslovima

z – broj razmenjenih elektrona

F – Faradejeva konstanta, $F = 96\,500\text{ C}$

E – elektromotorna sila

Gibbs-Helmholtz-ove jednačina $G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$

$$zFE_p = \bar{q}_p + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad \Rightarrow \quad \begin{aligned} (a) \quad dE/dT \geq 0 &\Rightarrow zFE \geq \bar{q}_p \quad (\Delta G \geq \Delta H) \\ (b) \quad dE/dT \leq 0 &\Rightarrow \Delta G \leq \Delta H \end{aligned}$$

Određivanje termodinamičkih funkcija na osnovu određivanja zavisnosti elektromotorne sile od temperature.

IREVERZIBILNI ELEKTROHEMIJSKI SISTEMI

Elektrohemijski sistem kroz koji teče struja jačine I više nije u ravnoteži.

Koristan rad koji sistem vrši pod ireverzibilnim uslovima uvek je manji od onog koji se iz istog sistema može dobiti u stanju ravnoteže.

$$W_{irev} < W_{rev}$$

Galvanski element:

$$zFE_{I,g} \leq zFE$$

$E_{I,g}$ - napon pri prolasku struje I
 E - EMS u stanju ravnoteže

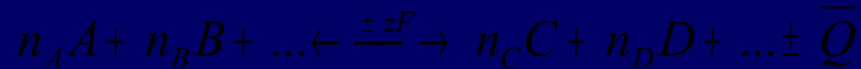
Elektrolitička ćelija:

$$zFE_{I,g} \geq zFE$$

$E_{I,g}$ - određuje se eksperimentalnim putem

ELEKTROMOTORNA SILA

Reverzibilna i izotermna hemijska reakcija u kojoj se izmenjuje zF kulona naelektrisanja:



*elektromotorna sila
ravnotežnog elektrohemijskog
sistema*

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^{n_C} \cdot a_D^{n_D}}{a_A^{n_A} \cdot a_B^{n_B}}$$

E – elektromotorna sila

E^0 – standardna elektromotorna sila

R – univerzalna gasna konstanta

T – apsolutna temperatura

z – broj razmenjenih elektrona

F – Faradejeva konstanta

$\ln$ – prirodni logaritam sa osnovom e

a_i – aktivnost vrste i

n – stehiometrijski koeficijent vrste i

ΔG^0 – promena standardne slobodne energije

K – konstanta ravnoteže reakcije

E^0 – standardna elektromotorna sila elektrohemijskog sistema:

$$E^0 = - \frac{\Delta G^0}{zF} = \frac{RT}{zF} \ln K$$

RAVNOTEŽNI ELEKTRODNI POTENCIJAL

$$E = \varphi_1 + \varphi_2 (+ \Psi_d + \Psi_k)$$

polureakcija 1 $R_1 \rightleftharpoons O_1 + ze^-$ (anoda)

polureakcija 2 $O_2 + ze^- \rightleftharpoons R_2$ (katoda)

ukupna reakcija $R_1 + O_2 \rightleftharpoons O_1 + R_2$

***Nernstova jednačina
elektrodnog potencijala***

$$\varphi = \varphi_{O/R}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O}{a_R}$$

φ – elektrodni potencijal

φ° - standardni elektrodni potencijal

R – univerzalna gasna konstanta

T – apsolutna temperatura

z – broj razmenjenih elektrona

F – Faradejeva konstanta

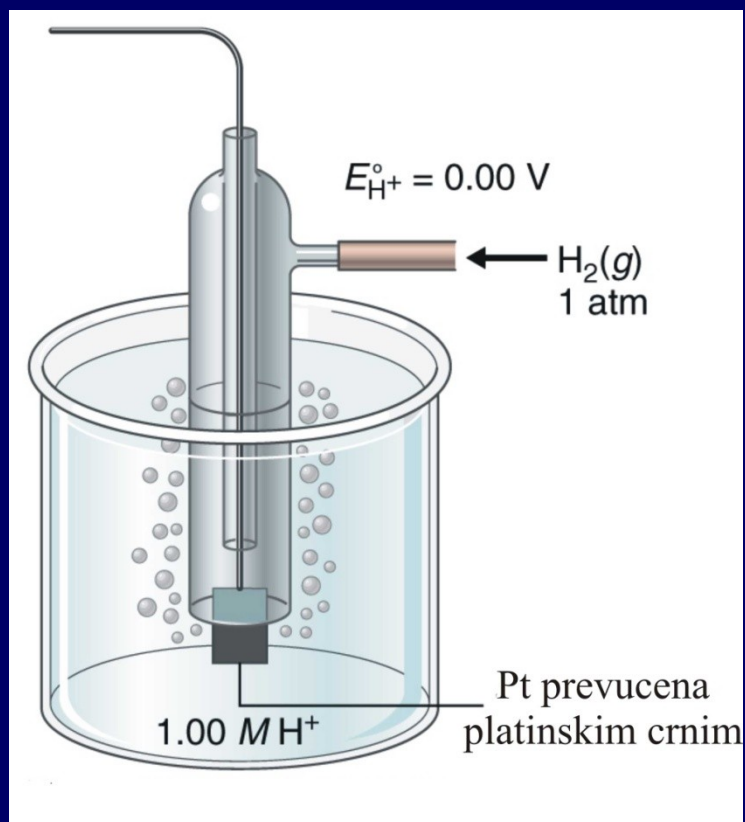
$\ln$ – prirodni logaritam sa osnovom e

a – aktivnost oksidovane, odnosno redukovane vrste

Nemoguće je odrediti apsolutnu vrednost elektrodnog potencijala!

Referentne elektrode - elektrode stabilne vrednosti potencijala koje se u praksi koriste da se u odnosu na njih meri i upoređuje potencijal drugih elektroda.

- Relativna vodonična skala potencijala (Nernst)
- Skala apsolutnih potencijala (Ostwald)

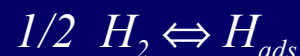


Vodonična elektroda

Vodonična elektroda, $H^+/H_2, Pt$



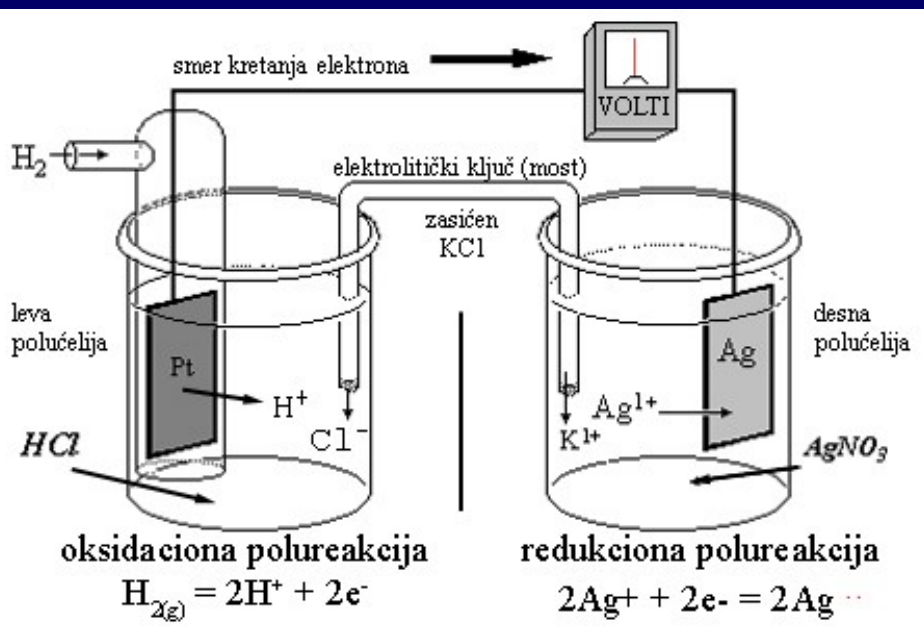
Atomski vodonik nastaje disocijacijom molekulskog vodonika:



$$\phi_{H_2} = \phi_{H_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{f_{H_2}} = 0 \text{ za } a_{H^+} \text{ i } f_{H_2} = 1 \text{ na svim } T.$$

Sekundarne referentne elektrode: srebro/srebro hloridna, kalomelova i živina sulfatna elektroda.

Elektrodni potencijal – elektromotorna sila neke elektrohemijske ćelije sastavljene od standardne vodonične elektrode i te elektrode i to tako da je standardna vodonična elektroda u ćeliji leva, a elektroda čiji potencijal određujemo desna.



Elektrohemijska ćelija sastavljena od vodonične i srebrne elektrode sa svim delovima

$$E = \varphi_R + \varphi_L = \varphi_{\text{Ag}} + \varphi_{\text{H}_2} = \varphi_{\text{Ag}}$$

$$\varphi_{\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}}$$

$$\varphi_{\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

$$\varphi_M = \varphi_M^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}$$

Skala standardnih elektrodnih potencijala

Tablica standardnih elektrodnih potencijala

elektroda	elektrodna reakcija	E° (V)	
Li^+/Li	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3,04	← najjače redukciono sredstvo
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2,71	
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,38	
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,763	
$\text{H}^+/\text{H}_2; \text{Pt}$	$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{H}_2$	0,000	
$\text{OH}^-/\text{O}_2, \text{Pt}$	$1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$	0,401	
$\text{I}^-/\text{I}_2, \text{Pt}$	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0,536	
Hg^{2+}/Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$	0,584	
$\text{Br}/\text{Br}_2 \text{ Pt}$	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1,066	
Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	1,50	
$\text{F}^-/\text{F}_2, \text{Pt}$	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	2,87	← najjače oksidaciono sredstvo

Obeležavanje elektroda i elektrodnih reakcija

- Materijal elektrode se uvek piše desno, a supstanca u rastvoru koja učestvuje u formiranju potencijala levo
- Polureakcija se uvek piše tako da sa leve strane jednačine nalazi oksidovana, a sa desne redukovana vrsta.

Standardni potencijali su dati kao potencijali redukcije.

Obeležavanje elektrohemijskih sistema



Primena tablice standardnih elektrodnih potencijala

- Predviđanje smera spontanog toka hemijske reakcije u standardnim uslovima

$J^-/J_2, Pt$	$J_2 + e^- \rightarrow 2J^-$	0,536
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0,763
$J_2 + Zn = Zn^{2+} + 2J^-$		

- Određivanje standardne elektromotorne sile i termodinamičkih veličina koje iz nje proizilaze

$$E^0 = \varphi_k - \varphi_a = 0.536V - (-0.763V) = 1.299V$$

$$\Delta G = -zFE = -2 \cdot 96500 \cdot 1.299 = -250.71 kJmol^{-1}$$

$$\ln K = \frac{zFE^0}{RT} = 44$$

- Određivanje ravnotežnog elektrodnog potencijala u nestandardnim uslovima

$$E_{OH^-/O_2} = 0,401 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{a_{H_2O} \cdot p_{O_2}}{a_{OH^-}^2} = 0,401 + 0,0591 \cdot \log(10^7) = 0,815 V$$

$$E_{H_2/H^+} = 0,000 + 0,0591 \cdot \log \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}} = 0,0591 \cdot \log(10^{-7}) = -0,414 V$$

- Predviđanje redosleda elektrolitičkog razlaganja komponenti elektrolitičkog rastvora

ELEKTRODE PRVE VRSTE

Elektrode prve vrste predstavljaju metal ili nemetal uronjen u rastvor svoje soli, npr. Cu u CuSO_4 .

METALNE



$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M}$$

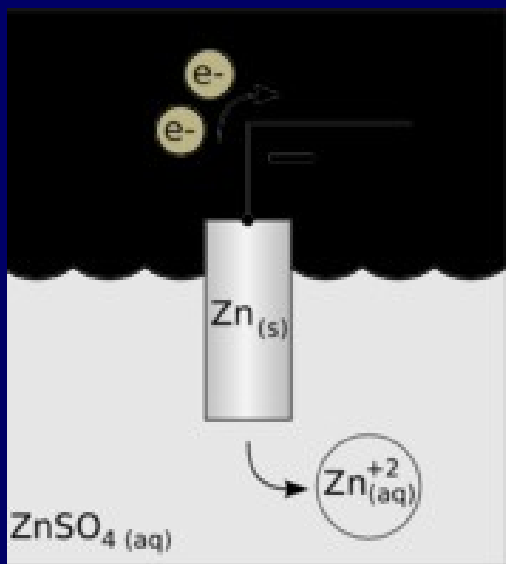
$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}$$

NEMETALNE



$$\varphi_{Me^{z-}/Me} = \varphi_{Me^{z-}/Me}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me}}{a_{Me^{z-}}}$$

$$\varphi_{Me^{z-}/Me} = \varphi_{Me^{z-}/Me}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z-}}$$



ELEKTRODE DRUGE VRSTE

Elektrode druge vrste sastoje se od metala pokrivenog teško rastvornim jedinjenjem tog metala (so, oksid, hidroksid) uronjenog u rastvor koji ima isti anjon kao teško rastvorno jedinjenje metala.

Oznaka elektrode



Elektrodna reakcija:



Elektrodni potencijal:

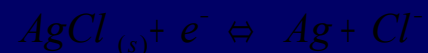
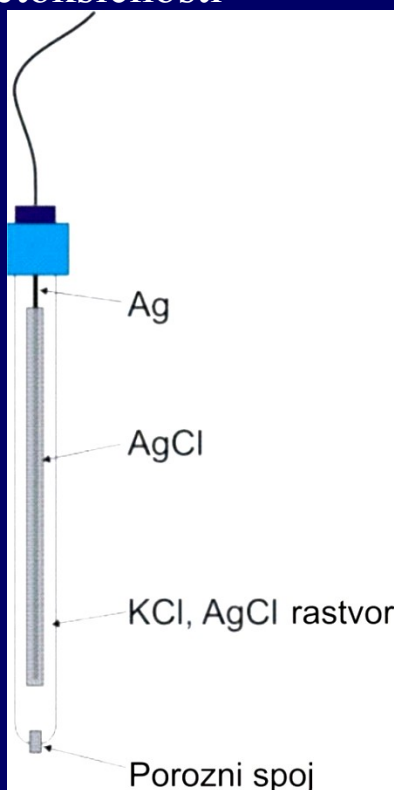
$$\varphi_{A^{z-} / MA, M} = \varphi_{A^{z-} / MA, M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{MA}}{a_{A^{z-}} a_M} \quad a_{MA} = 1, a_M = 1$$

$$\varphi_{A^{z-} / MA, M} = \varphi_{A^{z-} / MA, M}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}}$$

Srebro-srebrohloridna elektroda

Referentna elektroda u širokoj upotrebi zbog:

- Jednostavne konstrukcije
- Niske cene
- Velike stabilnosti potencijala
- Netoksičnosti

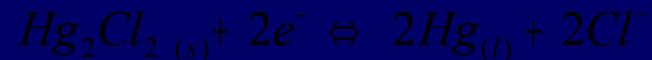
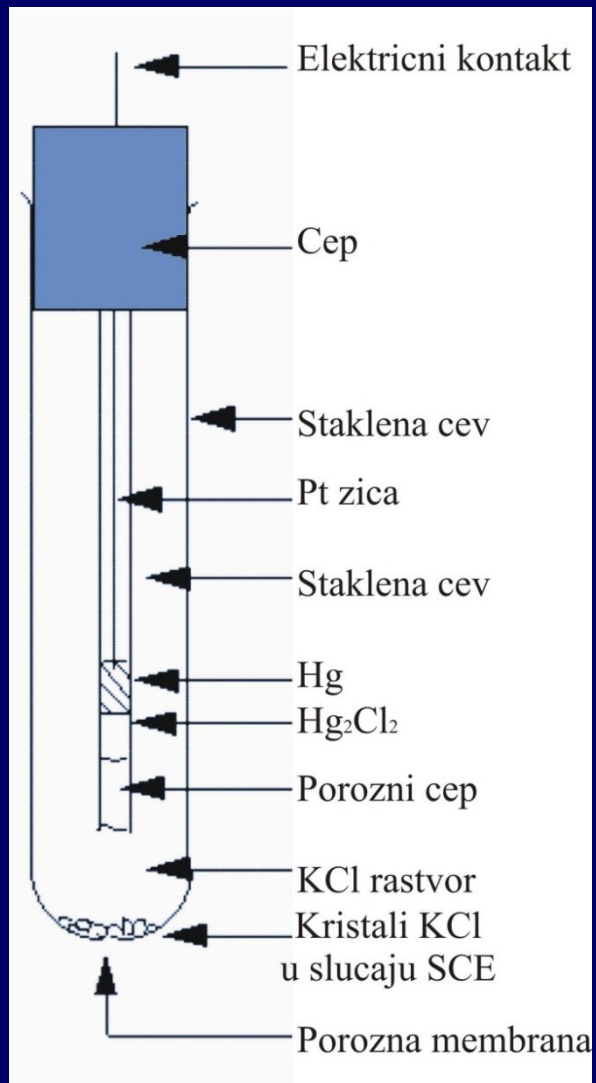


$$\phi_{\text{Cl}^- / \text{AgCl}, \text{Ag}} = \phi_{\text{Cl}^- / \text{AgCl}, \text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

$$\phi_{\text{Cl}^- / \text{AgCl}, \text{Ag}} = 0.2224 - 0.0592 \log a_{\text{Cl}^-}$$

	Potencijal na 25°C	
	vs. NHE	vs. SCE
Ag/AgCl, KCl (0.1M)	0.2881	0.047
Ag/AgCl, KCl (3M)	0.210	- 0.032
Ag/AgCl, KCl (3.5M)	0.205	- 0.039
Ag/AgCl, KCl (zasićen)	0.197	- 0.045
	0.199	- 0.045
	0.1988	- 0.042
Ag/AgCl, NaCl (3M)	0.209	- 0.035
Ag/AgCl, NaCl (zasićen)	0.197	- 0.047
Ag/AgCl, morska voda	0.25	0.01

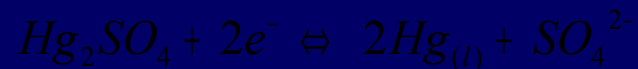
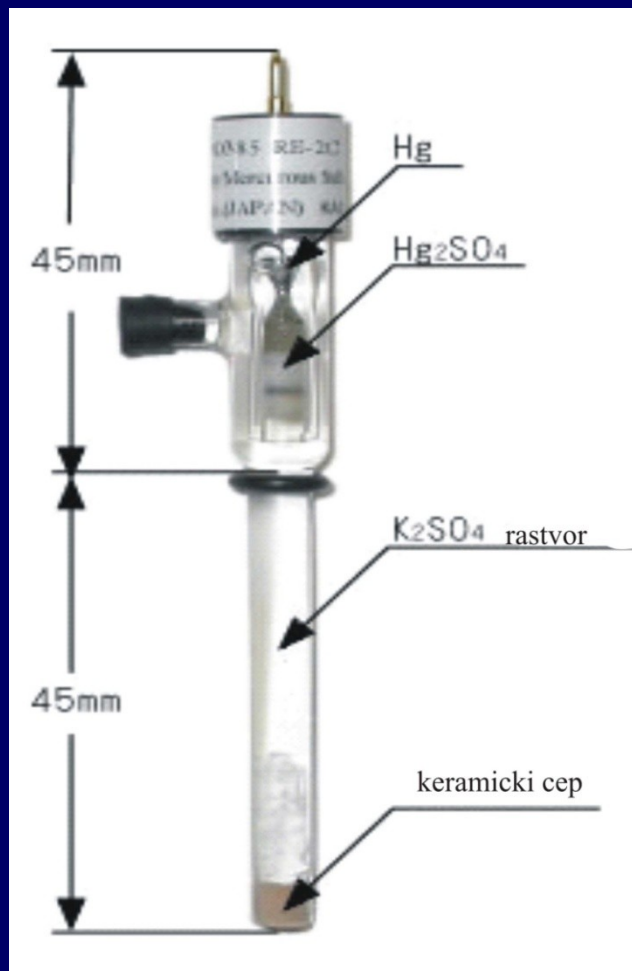
Kalomelova elektroda



$$\varphi_{\text{Cl}^- / \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} = 0.2678 - 0.0592 \log a_{\text{Cl}^-}$$

	Potencijal na 25°C	
	vs. NHE	vs. SCE
Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl (0.1M)	0.3337	0.0925
	0.336	0.092
Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl (1M) NCE (Normal Calomel)	0.2801	0.0389
	0.283	0.039
Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl (3.5M)	0.250	0.006
Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl (zasićen) SCE (Saturated Calomel)	0.2412	0
	0.244	0
Hg/Hg ₂ Cl ₂ , NaCl (zasićen) SCE	0.2360	- 0.0052

Živina sulfatna elektroda



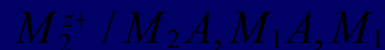
$$\varphi_{\text{SO}_4^{2-}/\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}} = 0.6156 - 0.0296 \log a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

	Potencijal na 25°C	
	vs. NHE	vs. SCE
Hg/Hg ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₄ (0.5M)	0.68	0.44
	0.682	0.441
Hg/Hg ₂ SO ₄ , K ₂ SO ₄ (zasićen)	0.64	0.40
	0.658 na 22°C	0.414 na 22°C
	0.65	0.41

ELEKTRODE TREĆE VRSTE

Elektrode treće vrste sastoje se od metala, teško rastvorne soli tog metala, teško rastvorne soli drugog metala sa zajedničkim anjonom i rastvora u kom je elektroaktivna jonska vrsta katjon drugog metala.

Rastvorljivost soli drugog metala mora biti veća od rastvorljivosti soli prvog metala.



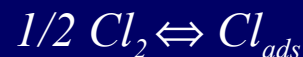
GASNE ELEKTRODE

Gasne elektrode se sastoje od inertnog metala, obično platina, koji je uronjen u elektrolitički rastvor i obliva se strujom gasa čiji su joni sastojci rastvora.

Hlorna elektroda (elektroda $Pt, Cl_2/Cl^-$)



Atomski hlor nastaje hemijskom reakcijom disocijacije:



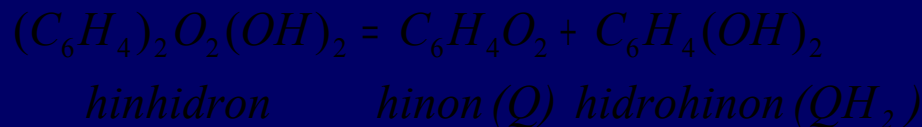
REDOKS ELEKTRODE

Redoks elektrode čini metalni provodnik koji se nalazi u rastvoru u kom se nalaze joni neke druge supstance u različitim oksidacionim (valentnim) stanjima.



$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

Hinhidronska elektroda



$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_Q \cdot Q^2}{a_{QH_2}} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_H + \left(\frac{a_Q}{a_{QH_2}} = 1 \right)$$

Ne koristi se u alkalnim rastvorima zbog hemijske nestabilnosti hinhidrona.

Elektrodna polarizacija – razlika između radnog i ravnotežnog potencijala elektrode.

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_I - \varepsilon_R$$

Katodna polarizacija: $\Delta \varepsilon < 0$

Anodna polarizacija: $\Delta \varepsilon > 0$

Nadnapon, η

- Difuzioni
- Reakcioni
- Elektrohemijski
- Fazni

Elektrohemijske metode:

- stacionarna metoda
- hronoamperometrija
- polarografija
- linearna i ciklična voltametrija
- metoda rotirajućeg diska
- impedansna metoda

RASTVORI ELEKTROLITA U RAVNOTEŽNOM STANJU

Rastvor elektrolita je u *ravnoteži* ako u svim njegovim delovima, dovoljno velikim u odnosu na dimenzije jona, svaka od intenzivnih veličina ima konstantnu vrednost.

Rastvor elektrolita je u ravnoteži kada su u rastvoru elektrolita gradijenti intenzivnih veličina jednaki nuli:

(a) $T = \text{const.}, dT/dx = 0$

(b) $\rho = \text{const.}, d\rho/dx = 0$ ili $p = \text{const.}, dp/dx = 0$

(c) $\phi = \text{const.}, d\phi/dx = 0$

(d) $\mu = \text{const.}, d\mu/dx = 0$

Konvekcija - kretanje unutar rastvora pod uticajem gradijenta gustine (ili pritiska) ili temperature.

$$dT/dx; d\rho/dx; dp/dx \neq 0 \Rightarrow \text{konvekcija}$$

Migracija - kretanje jona pod uticajem gradijenta potencijala.

$$d\phi/dx \neq 0 \Rightarrow \text{migracija}$$

Difuzija - kretanje unutar rastvora pod uticajem gradijenta hemijskog potencijala.

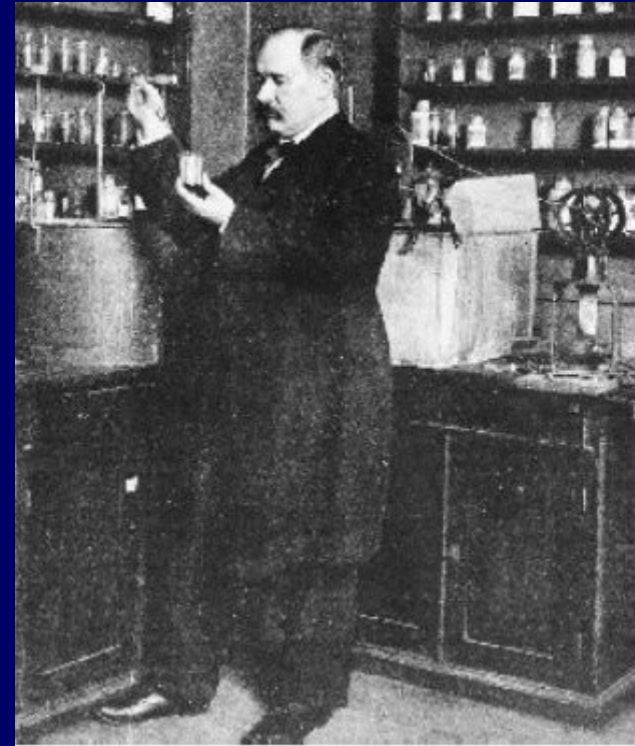
$$d\mu/dx \neq 0 \Rightarrow \text{difuzija}$$

TEORIJA ELEKTROLITIČKE DISOCIJACIJE

1883. – 1887. godina S. Arrhenius
W. Ostwald, P. Walden, L. Pisarzhevsky

Elektrolitička disocijacija – deljenje elektrolita na jone u procesu njihovog rastvaranja u rastvaraču.

- *Binarni* ili 1:1 elektroliti (NaCl)
- *Ternarni* elektroliti (CaCl_2 , Na_2SO_4)
- *Kvaterni* elektroliti ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, K_3PO_4)



Svante August Arrhenius (1859 – 1927)

1. **Stepen disocijacije α** – odnos broja disosovanih molekula i ukupnog broja rastvorenih molekula u stanju ravnoteže.

$$\alpha = \frac{n}{N} = \frac{n}{n + n_{\alpha}}$$

N – ukupan broj molekula
 n – broj disosovanih molekula
 n_{α} – broj nedisosovanih molekula

Na konstantnoj temperaturi i pritisku stepen disocijacije rastvorene supstance *zavisi od prirode i koncentracije te supstance*.

- Supstanca *nije elektrolit* za $\alpha = 0$ (supstanca praktično ne disosuje)
- *Jaki* elektroliti, $\alpha \rightarrow 1$ (supstanca je praktično potpuno disosovana)
(većina rastvornih soli, neke kiseline kao što su HCl, HNO₃, H₂SO₄, neke baze kao što su NaOH, KOH)
- *Slabi* elektroliti, $0 < \alpha \ll 1$ (supstanca je delimično disosovana)
(sirćetna kiselina, amonijak)

2. *Konstanta disocijacije*



$$K = \frac{c_+ c_-}{c_a}$$

$$c_+ = c_- = \alpha_c c$$

$$c_a = (1 - \alpha_c) c$$

c_+ - koncentracija kationa

c_- - koncentracija aniona

c_a - koncentracija nedisosovanih
molekula

c – ukupna koncentracija elektrolita

α_c – stepen disocijacije pri ukupnoj
koncentraciji c

OSTWALD-OV ZAKON

$$K = \frac{\alpha_c^2 c}{1 - \alpha_c}$$

RAZBLAŽENJA

$$K = \frac{\alpha_v^2}{1 - \alpha_v V}$$

RAZBLAŽENJE $V = 1/c$

Konstanta disocijacije je

- određena prirodom elektrolita
- nezavisna od koncentracije elektrolita

3. Odsustvo interakcija između jona u rastvoru

PRIMENA TEORIJE ELEKTROLITIČKE DISOCIJACIJE

- Odstupanje koligativnih osobina rastvora elektrolita (osmotskog pritiska, napona pare, sniženja tačke mržnjenja i povišenja tačke ključanja) od vrednosti očekivanih za rastvore datih koncentracija.

Osmotski pritisak rastvora elektrolita

$$\pi = iRTc$$

i – izotonični faktor

Izotonični faktor i (Van't Hoff) - merilo povećanja ukupnog broja čestica u rastvoru elektrolita do kojeg dolazi zbog disocijacije.

$$ic = (1 - \alpha_c)c + v\alpha_c c$$

v - broj jona na koje
molekul disosuje

$$i = 1 + \alpha_c(v - 1)$$

Primer: Jak simetričan elektrolit (tipa 1:1, 2:2 i sl.)

$$\alpha_c = 1, v = 2$$

$$i = 2$$

stvarna koncentracija čestica u rastvoru dvostruko je veća od one koja odgovara molarnoj koncentraciji

- **Termohemijski efekti u rastvorima elektrolita**

G. H. Hess, 1842. godine



$$\overline{Q_1} \approx \overline{Q_2}$$



$$\overline{Q_3} \approx 0$$

- Elektrolitička disocijacija vode



$$K = \frac{c_{H^+} c_{OH^-}}{c_{H_2O}}$$

$$\alpha \rightarrow 0 \Rightarrow c_{H_2O} = const.$$

$$K c_{H_2O} = c_{H^+} c_{OH^-} = K_w \quad \textbf{Jonski proizvod vode}$$

$$K_w = 10^{-14} \text{ na } 25^\circ C$$

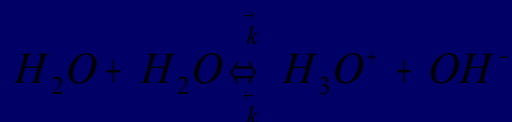
Zavisnot jonskog proizvoda vode od temperature							
$t, ^\circ C$	20	30	50	70	80	90	100
$K_w \times 10^{14}$	0.681	1.47	9.61	15.8	25.1	38.0	55.0

$$c_{H^+} = c_{OH^-} = 10^{-7} M \Rightarrow \text{rastvor je neutralan na } 25^\circ C$$

pH = 7 neutralan rastvor

$$pH = -\log c_{H^+} \quad \text{pH} < 7 \quad \text{bazni rastvor}$$

pH > 7 kiseo rastvor



$$K_{H_2O} = \frac{\vec{k}}{\underset{k}{\rightleftharpoons}}$$

Konstanta autohidrolize

$$K_{H_2O} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M/dm}^3$$

NEDOSTACI TEORIJE ELEKTROLITIČKE DISOCIJACIJE

Stepen disocijacije nekih elektrolita na osnovu merenja provodljivosti, α_1 , i osmotskog pritiska, α_2

Elektrolit	c (mM)	α_1	α_2
KCl	5	0.956	0.963
KCl	10	0.941	0.943
KCl	20	0.922	0.918
KCl	5	0.889	0.885
BaCl ₂	100	0.751	0.788
MgSO ₄	100	0.434	0.324
La(NO ₃) ₃	0.001	0.920	0.946
La(NO ₃) ₃	0.01	0.788	0.865
La(NO ₃) ₃	0.1	0.635	0.715

Stepen disocijacije hlorovodonične kiseline na osnovu merenja provodljivosti, α_1 , i EMS, α_3

c (M)	α_1	α_3
0.003	0.986	0.990
0.06	0.957	0.880
0.03	0.903	0.773
3.0	-	1.402
6.0	-	3.4
16.0	-	13.2

Konstanta disocijacije nekih elektrolita različitih koncentracije				
c (M)	KCl $K \cdot 10^2$	MgSO₄ $K \cdot 10^3$	NH₄OH $K \cdot 10^5$	CH₃COOH $K \cdot 10^5$
$1.000 \cdot 10^{-4}$	1.28	2.35	1.06	-
$2.000 \cdot 10^{-4}$	1.96	3.23	-	-
$2.879 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	1.885
$1.000 \cdot 10^{-3}$	4.56	6.01	1.56	-
$1.151 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	1.850
$2.303 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	1.849
$5.000 \cdot 10^{-3}$	10.51	10.46	-	-
$1.000 \cdot 10^{-2}$	15.10	13.29	1.68	-
$1.842 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	1.849
$3.685 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	1.851
$5.000 \cdot 10^{-2}$	35.97	24.66	-	-
$1.000 \cdot 10^{-1}$	53.49	33.34	1.92	-

Teorija elektrolitičke disocijacije *važi samo za razblažene rastvore slabih elektrolita* i potpuno je neprimenljiva za rastvore jakih elektrolita.

Uzroci nedostataka teorije elektrolitičke disocijacije

- zanemarivanje jon - jon interakcije
- zanemarivanje jon - rastvarač interakcije

OSNOVI TEORIJE JON-JON INTERAKCIJE

Prava konstanta

$$K_{a,H_2O} = \frac{a_{H^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O}}$$

a - aktivnost

f, γ – koeficijent aktivnosti

c – molarna koncentracija

m – molalna koncentracija

ν – stehiometrijski koeficijent

$$a_c = f \cdot c \quad \text{ili} \quad a_m = \gamma \cdot m$$

$$K_{a,HA} = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{c_{H^+} f_{H^+} c_{A^-} f_{A^-}}{c_{HA} f_{HA}}$$

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}$$

srednja aktivnost

$$f_{\pm} = (f_+^{\nu_+} f_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} \quad \text{ili} \quad \gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} \quad \text{srednji koeficijent aktivnosti}$$

Za binarni elektrolit:

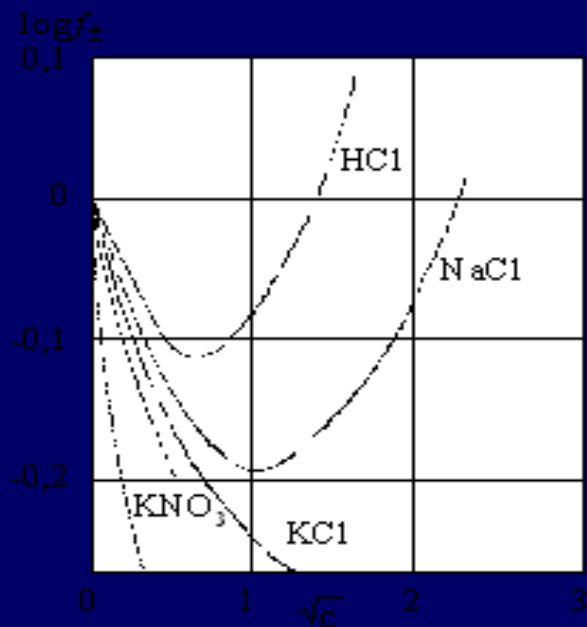
$$a_{\pm,m} = \sqrt{m_+ \gamma_+ m_- \gamma_-} = \sqrt{m_+ m_-} \cdot \sqrt{\gamma_+ \gamma_-} = m_{\pm} \gamma_{\pm}$$

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} = (\nu_+^{\nu_+} m^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} m^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} = m (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} \quad \text{srednja molalnost}$$

$$m_+ = \nu_+ m \quad \text{i} \quad m_- = \nu_- m$$

Luis (Gilbert N. Lewis):

- Srednji koeficijenti aktivnosti razblaženih rastvora određeni valencom jona konstituenata i nezavisni od ostalih osobina elektrolita.
- Srednji koeficijenti aktivnosti razblaženih rastvora određeni ukupnom koncentracijom svih prisutnih elektrolita i njihovom valencom, a ne njihovom prirodom.



Zavisnost srednjeg koeficijenta aktivnosti od koncentracije 1:1 elektrolita.

$$J = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

jonska jačina

c_i – koncentracije jona u rastvoru

z_i – valence jona u rastvoru

Za 1:1 elektrolit: $z = 1$,

$$J = c$$

Za 2:2 elektrolit: $z = 2$

$$J = 4c$$

$$\log f_{\pm} = -h\sqrt{J}$$

za jake elektrolite

h – konstanta proporcionalnosti

JONSKA PROVODLJIVOST

Specifična provodljivost – recipročna vrednost specifičnog otpora sloja elektrolita koji se nalazi između ravnih elektroda površine 1 m², koje se nalaze na rastojanju 1 m.

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad [\Omega^{-1} \text{m}^{-1} = \text{Sm}^{-1}]$$

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad [\Omega]$$

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad [\Omega \text{m}]$$

κ – specifična provodljivost

ρ – specifični otpor

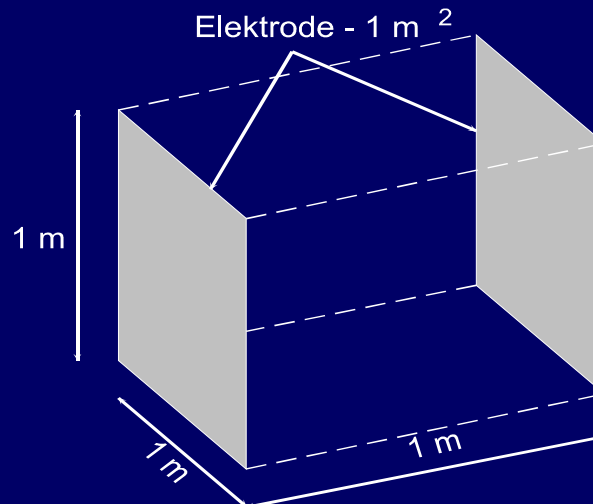
R – otpor provodnika

l – dužina provodnika

A – površina poprečnog preseka provodnika

Specifična provodljivost zavisi od:

- prirode rastvora
- koncentracije
- temperature



Molarna provodljivost – provodljivost sloja elektrolita debljine 1 m koji se nalazi između dve identične elektrode čija je površina tačno tolika da zapremina elektrolita koji se nalazi između njih sadrži tačno jedan mol rastvorene supstance.

$$\lambda = \kappa / c = \kappa \cdot V$$

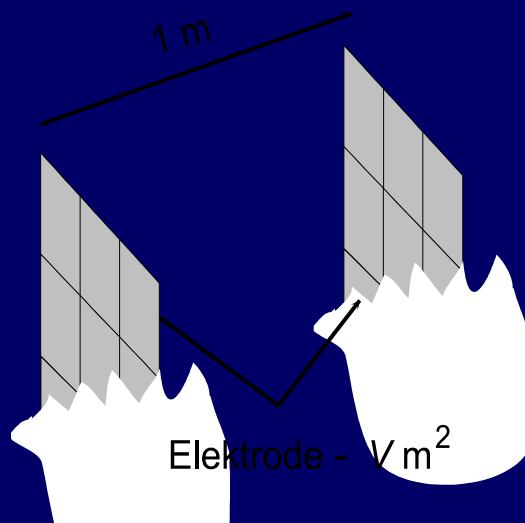
$$[\Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1} = S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}]$$

λ – molarna provodljivost

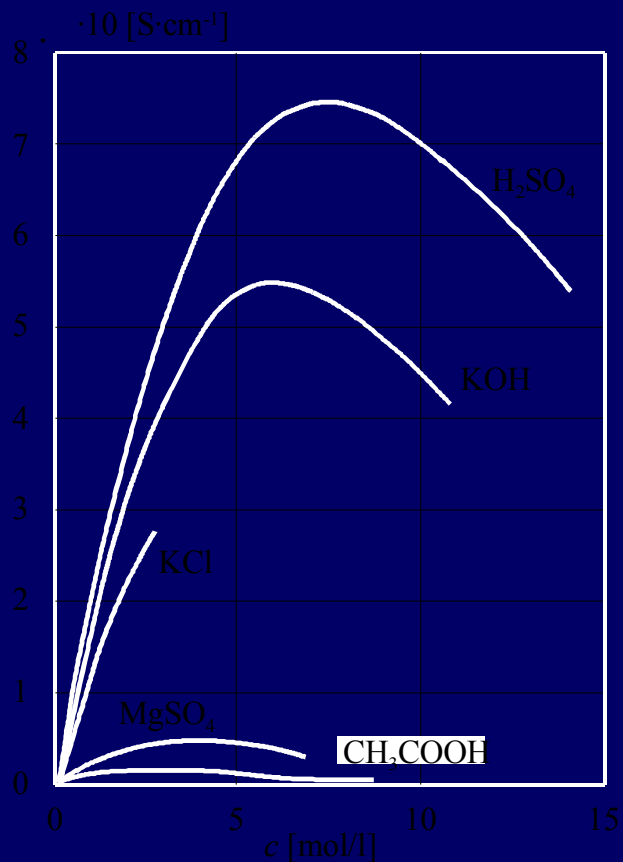
κ – specifična provodljivost

c – molarna koncentracija

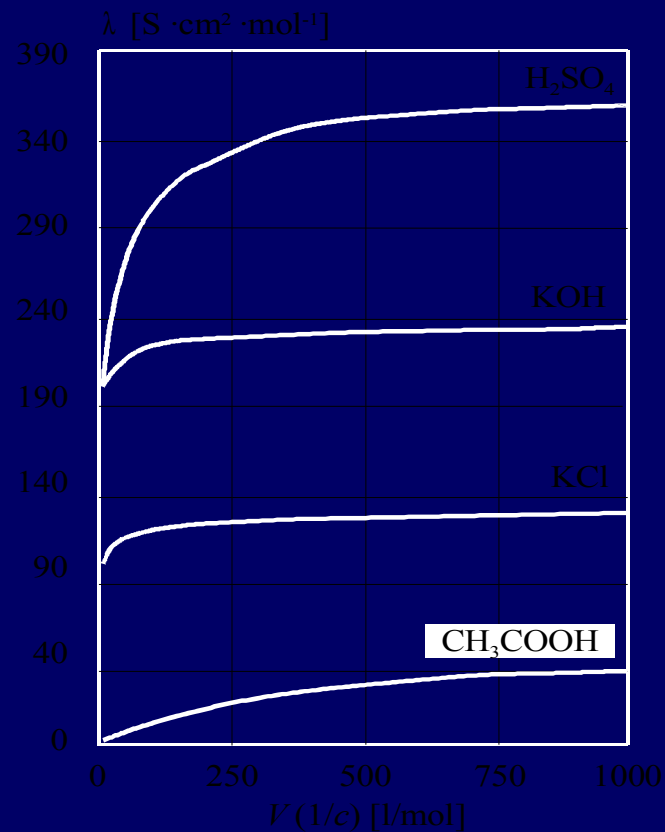
V – zapremina elektrolita koncentracije c koja sadrži tačno jedan mol rastvorene supstance



ZAVISNOST PROVODLJIVOSTI OD KONCENTRACIJE



*Zavisnost specifične provodljivosti
od koncentracije elektrolita.*



*Zavisnost molarne provodljivosti
od koncentracije elektrolita.*

1. kiseline $\Lambda_{\infty} \approx 420$
2. baze $\Lambda_{\infty} \approx 260$
3. soli $\Lambda_{\infty} \approx 140$
4. slabi elektroliti $\Lambda_{\infty} \approx 50$

1. Za razblažene rastvore jakih elektrolita

a) Zakon kvadratnog korena (Kolrausch-ova jednačina):

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{c}$$

λ – molarna provodljivost

λ_{∞} - molarna provodljivost pri beskonačnom razblaženju

c – molarna koncentracija

A – empirijska konstanta koja zavisi od prirode elektrolita

b) Onsager-ova jednačina:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (a + b\lambda_{\infty})\sqrt{c}$$

.....

2. Za rastvore jakih elektrolita viših koncentracija

Zakon kubnog korena:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt[3]{c}$$

.....

3. Za razblažene rastvore slabih elektrolita

$$\log \lambda = \text{const.} - \frac{1}{2} \log c$$

Zavisnost molarne provodljivosti od temperature:

➤ u uskom opsegu temperatura

$$\lambda_t = \lambda_{t=0} (1 + \alpha t)$$

➤ u širem opsegu temperatura

$$\lambda_t = \lambda_{t=0} (1 + \alpha t - \beta t^2)$$

λ_t – molarne provodljivost na temperaturi t

$\lambda_{t=0}$ - molarne provodljivost na temperaturi $t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$

α i β - empirijske konstante karakteristične za svaki elektrolit

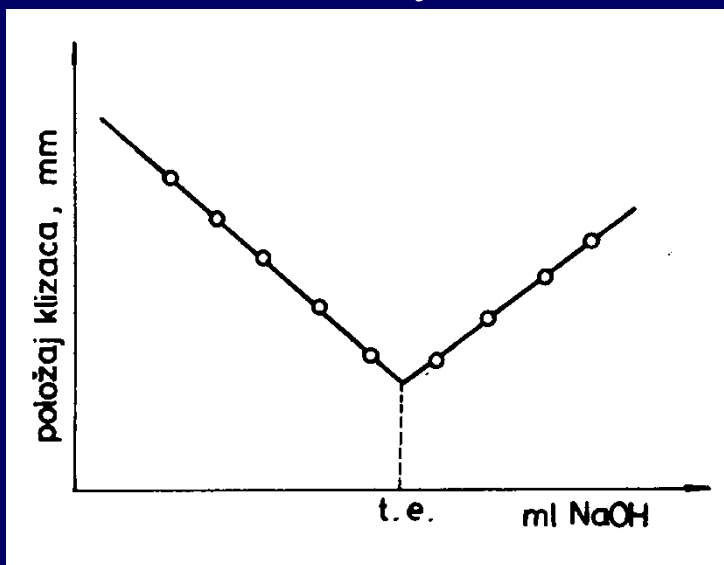
Konduktometrija – elektroanalitička metoda analize kod koje se tražene veličine određuju na osnovu merenja provodljivosti rastvora.

Primena konduktometrije:

1. Primena u analitičke svrhe
2. Konduktometrijsko određivanje jonskog proizvoda vode
3. Merenje proizvoda rastvorljivosti teško rastvorne soli
4. Ispitivanje kinetike hemijske reakcije



Primer primene konduktometrije u analitičke svrhe: titracija HCl pomoću NaOH



*Dijagram konduktometrijske
titracije kiseline bazom:
provodljivost u funkciji broja
mililitara titracionog sredstva*

TRANSPORTNI BROJEVI JONA

Transportni ili prenosni broj jona, t , predstavlja količnik količine naelektrisanja koju kroz rastvor prenese jon i -te vrste i ukupne količine naelektrisanja koja je prošla kroz rastvor.

$$t_i = \frac{q_i}{\sum q_i}$$

t – transportni broj jona

q_i - količina naelektrisanja koju kroz rastvor prenese jon i -te vrste

q - ukupna količina naelektrisanja koja je prošla kroz rastvor

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{v_+^o}{v_+^o + v_-^o} = \frac{\lambda_+^o}{\lambda_+^o + \lambda_-^o}$$

v - pokretljivost kationa/aniona (brzina migracije jona pri jediničnom gradijentu potencijala)

Λ - molarna provodljivost kationa/aniona

Za 1 – 1 elektrolite:

$$t_+ + t_- = 1$$

Metode određivanja transportnih brojeva:

- (1) Hittorfova metoda
- (2) Metoda pokretne granice
- (3) Metoda koja se zasniva na aditivnosti provodljivosti

DIFUZIJA U RASTVORIMA ELEKTROLITA

I FICK-ov ZAKON

$$J_{i,d} = - D_i \frac{dC_i}{dx}$$

J – fluks

D – difuzioni koeficijent

dC/dx – gradijent koncentracije

$$D = \frac{J}{\frac{dC}{dx}} = m^2 s^{-1}$$

Difuzioni koeficijent predstavlja broj molova i -te vrste koji za jedinično vreme (1 s) prođe kroz zamišljenu površinu u elektrolitu jedinične veličine (1 m²) normalnu na smer toka mase, u uslovima jediničnog gradijenta koncentracije.

$$J_{i,d} = - \frac{D_i C_i}{RT} \frac{d\mu_i}{dx}$$

J – fluks

D – difuzioni koeficijent

C – molarna koncentracija

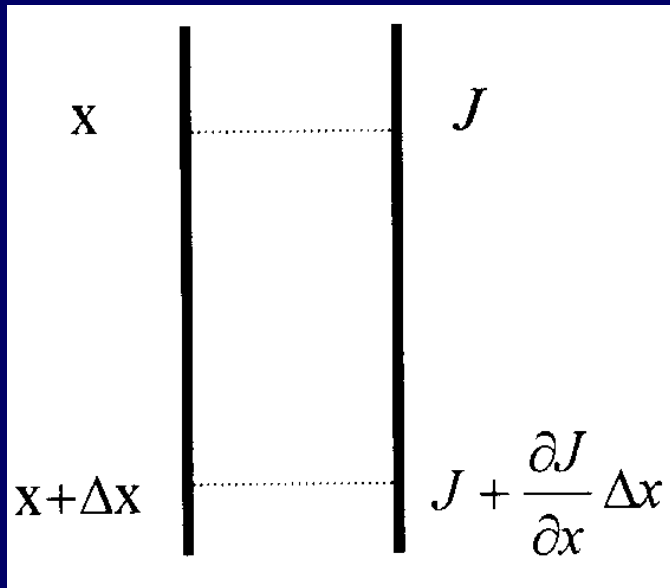
R – univerzalna gasna konstanta

T – temperatura

$d\mu/dx$ – gradijent hemijskog potencijala

II Fick-ov zakon
(difuziona jednačina)

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_x = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_t$$



$$n_1 = J \cdot \Delta t$$

$$n_2 = \left(J + \frac{\partial J}{\partial x} \Delta x \right) \Delta t$$

$$n_1 - n_2 = \Delta C \Delta x = J \Delta t - \left(J + \frac{\partial J}{\partial x} \Delta x \right) \Delta t$$

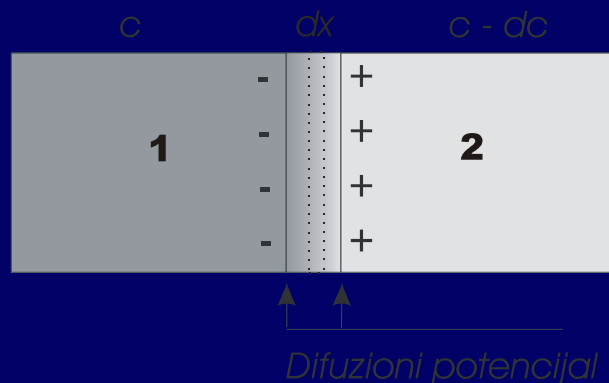
$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x}$$

$$- \frac{\partial J}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

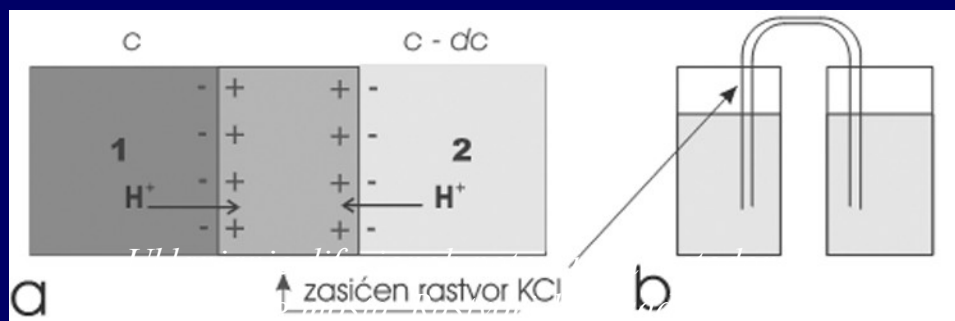
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Difuzioni potencijal je razlika potencijala koja se javlja između dva elektrolitička rastvora različite koncentracije ili različitog hemijskog sastava nezavisno od koncentracije, kad su rastvori u dodiru.

- difuzioni potencijal rastvora koji sadrži vodonični jon i rastvora soli – **30 mV**
- difuzioni potencijal u kontaktu dva rastvora soli > **10 mV**

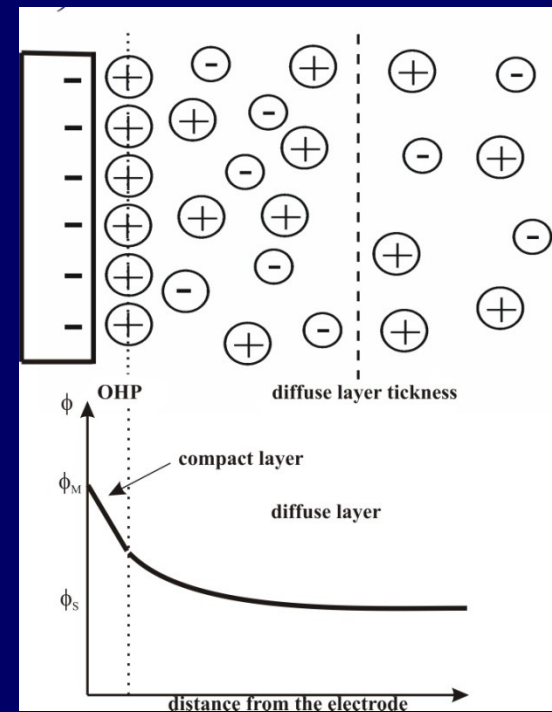
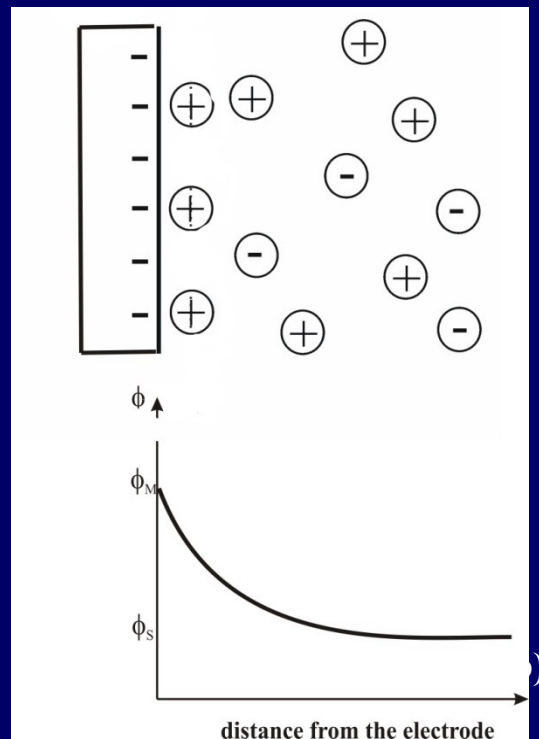
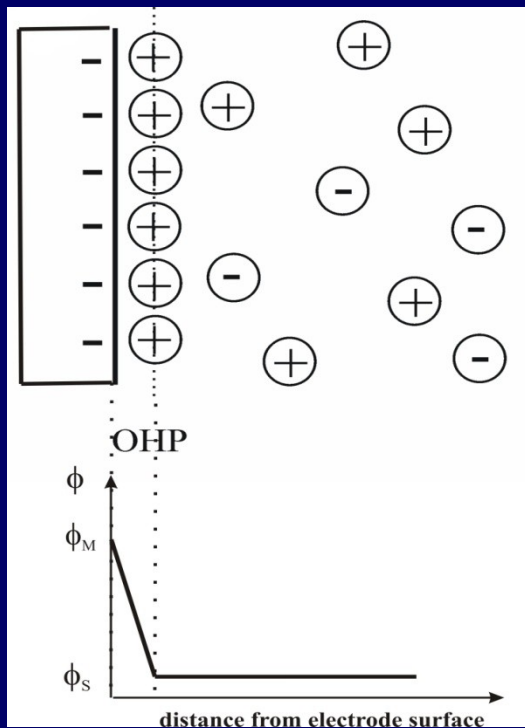


Uzrok pojave difuzionog potencijala su različite pokretljivosti katjona i anjona.



Uklanjanje difuzionog potencijala
metodom elektrolitičkog mosta

DVOSTRUKI ELEKTRIČNI SLOJ

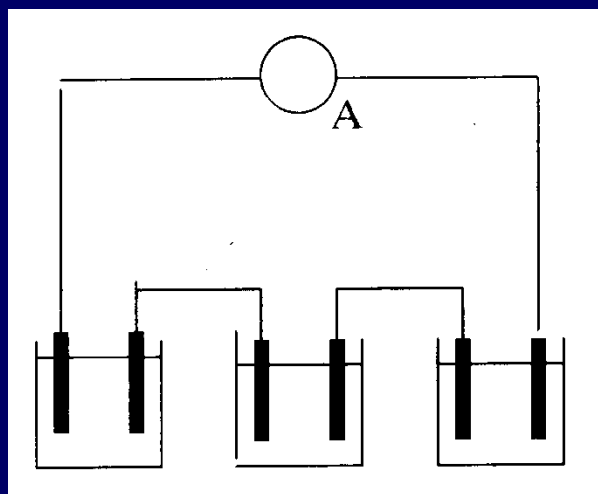


Različiti modeli dvojnog električnog sloja: a) Helmholtz-ov, b) Gouy – Chapman-ov i c) Stern-ov model

FARADAY-evi ZAKONI ELEKTROLIZE

Elektroliza je proces razlaganja elektrolitičkih rastvora pomoću električne struje uz izdvajanje proizvoda na elektrodama.

Michael Faraday, kvantitativna veza između količine elektriciteta koji je prošao kroz rastvor i hemijski izreagovale materije.



Šema Faradejevog ogleda kojim su utvrđeni zakoni elektrolize; e-izvor napona, P- prekidač

Prvi Faradejev zakon: Količina izreagovale supstance Δm direktno je proporcionalna količini elektriciteta q koji je prošao kroz ćeliju.

$$\Delta m = k_e q = k_e It$$

Elektrohemijski ekvivalent k_e jednak je hemijskoj promeni koju prouzrokuje jedinična količina naelektrisanja za jačinu struje od 1 A i vreme od 1 s.

Drugi Faradejev zakon: *Ako kroz različite ćelije teče ista struja, mase izreagovanih supstanci odnose se kao njihovi hemijski ekvivalenti, k_h .*

$$\frac{\Delta m_1}{k_{h1}} = \frac{\Delta m_2}{k_{h2}} = \frac{\Delta m_3}{k_{h3}} = \dots = konst.$$

Efikasnost struje $I_{efik.}$ *predstavlja odnos količine struje potrebne za izdvajanje jednog mola supstance prema zakonima elektrolize, q_c , i količine struje zaista potrebne za izdvajanje jednog mola supstance, q_a .*

$$I_{efik.} = \frac{q_c}{q_a} \cdot 100\%$$

Kulometri

- težinski
- zapreminski
- titracioni

Elektrogravimetrija – kvantitativna elektrohemijska metoda analize u kojoj se meri težina depozita na površini elektrode koji se formirao kao rezultat prolaska kroz rastvor dovoljne količine naelektrisanja da se kompletna ili praktično kompletna količina supstance deponuje na površini elektrode.

- Elektrogravimetrija na konstantnoj struji (galvanostat)
- Elektrogravimetrija na konstantnom naponu (potenciostat)

Kulometrija - kvantitativna elektrohemijska metoda analize u kojoj se nepoznata količina supstance izračunava na osnovu količine naelektrisanja potrebnog za njeno izdvajanje, odnosno za određenu hemijsku promenu na elektrodama.

- Kulometrija na konstantnoj struji ($q = I \cdot t$)
- Kulometrija na konstantnom naponu ($q \Leftarrow I = f(t)$)



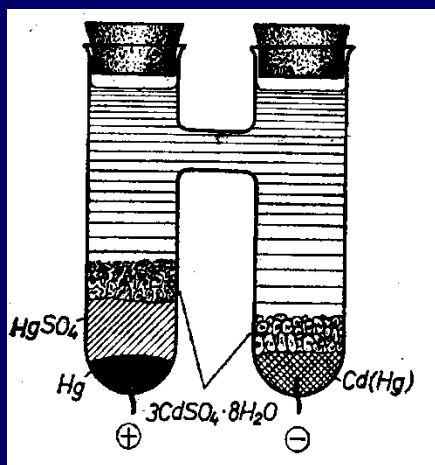
Kulorimetar

KLASIFIKACIJA ELEKTROHEMIJSKIH SISTEMA

- **Fizičke ćelije**
 - Gravitacione ćelije
 - Alotropske ćelije
- **Koncentracione ćelije**
 - Koncentracione ćelije prve vrste
 - Koncentracione ćelije druge vrste
 - Koncentracione ćelije sa prenosom mase
 - Koncentracione ćelije bez prenosa mase
- **Hemijske ćelije**
 - Galvanske ćelije
 - Obične galvanske ćelije
 - Hemijski izvori struje
 - Primarni izvori električne struje
 - Sekundarni izvori električne struje
 - Gorive ćelije



Vestonov element – etalon elektromotorne sile



$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg}}^2 \cdot a_{\text{CdSO}_4}}{a_{\text{Cd(Hg)}} \cdot a_{\text{Hg}_2\text{SO}_4}}$$

$$\varepsilon_t = 1,018300 - 4,06 \cdot 10^{-5}(t - 20) - 9,5 \cdot 10^{-7}(t - 20)^2 - 1 \cdot 10^{-8}(t - 20)^3$$

Prilog 1

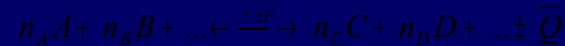
Pravila za određivanje oksidacionog broja

- Oksidacioni broj svih **elemenata u elementarnom stanju** je **0**.
- Oksidacioni broj vodonika **H** je **+1** u svim jedinjenjima osim u metalnim hidridima u kojima je **-1** (LiH, MgH₂,...).
- Oksidacioni broj kiseonika **O** je **-2** u svim jedinjenjima osim u peroksidima u kojima je **-1** (H₂O₂, BaO₂, Na₂O₂), superoksidima u kojima je **-1/2** (NaO₂, LiO₂), ozonidima u kojima je **-1/3** (KO₃, RbO₃), spojevima s fluorom u kojima je **+1** (F₂O₂).
- Zbir oksidacionih brojeva elemenata koji se nalaze u elektroneutralnom jedinjenju mora biti jednak 0.
- Alkalni metali uvek imaju oksidacioni broj **+1** (**Li, Na, K, Rb, Cs**).
- Zemnoalkalni metali uvek imaju oksidacioni broj **+2** (**Be, Mg, Ca, Sr, Ba**).
- Halogeni elementi imaju oksidacioni broj **-1** (**F, Cl, I, Br**).
- Neki metali i nemetali mogu imati više različitih oksidacionih stanja (npr. Fe³⁺, Fe²⁺, S⁴⁺, S⁶⁺, S²⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺, Mn⁷⁺).

Prilog 2

Ravnotežni elektrodni potencijal

Reverzibilna i izotermna hemijska reakcija u kojoj se izmenjuje zF kulona naelektrisanja:



$$-\Delta G_{T,P} = zFE_{T,P} \Rightarrow E_{T,P} = \frac{-\Delta G_{T,P}}{zF}$$

$$-\Delta G = \sum n_i \mu_i, \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \Rightarrow \Delta G = \sum n_i \mu_i^0 + RT \ln \frac{a_C^{n_C} \cdot a_D^{n_D}}{a_A^{n_A} \cdot a_B^{n_B}}$$

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln \prod a_i^{n_i}$$

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^{n_C} \cdot a_D^{n_D}}{a_A^{n_A} \cdot a_B^{n_B}}$$

$$\Delta G^0 = \sum n_i \mu_i^0 = RT \ln K$$

*standardna elektromotorna sila
elektrohemijskog sistema*

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{zF} = \frac{RT}{zF} \ln K$$

*elektromotorna sila
ravnotežnog elektrohemijskog
sistema*

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^{n_C} \cdot a_D^{n_D}}{a_A^{n_A} \cdot a_B^{n_B}}$$

$$E = \phi_1 + \phi_2 (+\Psi_d + \Psi_k)$$

polureakcija 1 $R_1 \rightleftharpoons O_1 + ze^-$ (anoda)

polureakcija 2 $O_2 + ze^- \rightleftharpoons R_2$ (katoda)

ukupna reakcija $R_1 + O_2 \rightleftharpoons O_1 + R_2$

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{a_{R_2} \cdot a_{O_1}}{a_{R_1} \cdot a_{O_2}} \right] = \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{a_{O_1} \cdot a_{R_2}}{a_{O_2} \cdot a_{R_1}} \right]_r - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{a_{O_1} \cdot a_{R_2}}{a_{R_1} \cdot a_{O_2}} \right]$$

$$E = \left[-\frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{O_2}}{a_{R_2}} \right)_r + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{O_2}}{a_{R_2}} \right] - \left[-\frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{O_1}}{a_{R_1}} \right)_r + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{O_1}}{a_{R_1}} \right) \right]$$

$$E^0 = \phi_1^0 + \phi_2^0$$

$$E = \left[\phi_{O_2/R_2}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{O_2}}{a_{R_2}} \right] - \left[\phi_{O_1/R_1}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{O_1}}{a_{R_1}} \right) \right]$$

ϕ^0 - standardni elektrodni potencijal

**Nernstova jednačina
elektrodnog potencijala**

$$\phi = \phi_{O/R}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O}{a_R}$$