

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
ZAVOD ZA ELEKTROKEMIJU

Dr.sc. Mirjana Metikoš-Huković, red.prof.

ZBIRKA
ZADATAKA IZ ELEKTROKEMIJE

(interna skripta)

Zagreb, siječanj 2002.

I. ELEKTROLITI

Ohmov zakon za homogene vodiče

Jakost električne struje, $I / A = C$ s koja teče kroz neki vodič proporcionalna je električnom naponu, U / V na krajevima vodiča:

$$I = \frac{U}{R}$$

gdje je R - otpor vodiča, Ω . Električna vodljivost, $G = 1 / R$, $\Omega^{-1} = S$.

Da bi se to istaknulo, za elektrolitne otopine Ohmov zakon često se piše u obliku:

$$\frac{I}{A} = \kappa \frac{U}{\ell}, \quad \text{ili} \quad j = \kappa \overline{E}$$

gdje veličina I / A predstavlja gustoću struje, j , $A \text{ cm}^{-2}$, a razlomak U / ℓ gradijent napona - jakost električnog polja, $\overline{E} / V \text{ cm}^{-1}$.

Za homogeni vodič prizmatičnog oblika duljine ℓ / cm i površine presjeka A / cm^2 , otpor ima vrijednost:

$$R = \rho \frac{\ell}{A} = \frac{1}{\kappa} \frac{\ell}{A}$$

gdje je: ρ - električna otpornost vodiča, $\Omega \text{ cm}$

$\kappa = 1 / \rho$ - električna provodnost, $S \text{ cm}^{-1}$.

Molarna provodnost elektrolita

Molarna provodnost, $\Lambda / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, je definirana relacijom:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}$$

Prijenosni broj i ionska pokretljivost

Prijenosni broj ionske vrste i ($i = +$ ili $-$) predstavlja dio ukupne količine naboja (struje) koju prenese jedna ionska vrsta tijekom elektrolize.

$$\frac{Q_i}{Q} = \frac{I_i}{I} = t_i = \frac{\lambda_i}{\sum \lambda_i} = \frac{u_i}{\sum u_i}$$

gdje su: u_+ i u_- - pokretljivost kationa i aniona, $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$

t_+ i t_- - prijenosni kationa i aniona.

$$t_+ + t_- = 1$$

$$\lambda_i = F u_i$$

gdje se: prema Kohlrauschu, $\lambda / \text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$, naziva ionska molarna provodnost,
a $F / \text{A s mol}^{-1}$ je Faradayeva konstanta.

Popis simbola:

I - jakost električne struje, A

U - napon, V

R - električni otpor, Ω

G - električna vodljivost, $G = 1 / R$, $\Omega^{-1} = \text{S}$.

M - molarna masa, kg mol^{-1}

N - broj molekula ili iona

N_A - Avogadrova konstanta, $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$

Q - količina električnog naboja, C ili A s

ρ - električna otpornost vodiča, Ωcm

κ - električna provodnost, $\kappa = 1 / \rho$, S cm^{-1}

λ - naziva ionska molarna provodnost, $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$

ℓ - duljina, cm

A - površine presjeka, cm^2

u_+ i u_- - pokretljivost kationa i aniona, $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$

t_+ i t_- - prijenosni kationa i aniona.

Primjer 1

Molarna provodnost $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopine LiNO_3 iznosi $79,2 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

Na kojoj udaljenosti trebaju biti postavljene elektrode površine 5 cm^2 , da bi otpor sloja otopine između njih bio 50Ω ?

Rješenje

$$\kappa = \Lambda \times c = 79,2 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \times 0,1 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$$

$$\kappa = 7,92 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$$

Ako se pretpostavi da je geometrija sustava jednostavna, otpor sloja otopine između elektroda može se predstaviti izrazom u kome je otporni kapacitet aproksimiran odnosom l / S :

$$\kappa = \frac{l}{S \times R}$$

$$l = \kappa \times S \times R = 7,92 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1} \times 5 \text{ cm}^2 \times 50 \Omega$$

$$l = \mathbf{1,98 \text{ cm}}$$

Primjer 2

Na kojoj temperaturi otopina NaCl ima istu molarnu provodnost kod neizmjenog razrjeđenja kao KBr kod 15 °C ? Pretpostavlja se da se molarna vodljivost u uskom temperaturnom području mijenja linearno.

	$\lambda_o (15\text{ }^{\circ}\text{C}) / \text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$	$\lambda_o (25\text{ }^{\circ}\text{C}) / \text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$
K^+	59,66	73,52
Na^+	39,75	50,11
Br^-	63,15	78,10
Cl^-	61,41	76,34

Rješenje

(15 °C)

$$\Lambda_o (\text{KBr}) = \lambda_o (\text{K}^+) + \lambda_o (\text{Br}^-) = (59,66 + 63,15) \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1} = 122,81 \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_o (\text{NaCl}) = \lambda_o (\text{Na}^+) + \lambda_o (\text{Cl}^-) = (39,75 + 61,41) \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1} = 101,16 \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

(25 °C)

$$\Lambda_o (\text{NaCl}) = (50,11 + 76,34) \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1} = 126,45 \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

Tražena temperatura se dobiva interpolacijom:

za dvije točke (x_1, y_1) i (x_2, y_2) vrijedi jednačba pravca:

$$y = y_1 + \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}(x - x_1)$$

$$\lambda(\text{KBr}, 15^{\circ}\text{C}) = \lambda(\text{NaCl}, 25^{\circ}\text{C}) + \frac{\lambda(\text{NaCl}, 15^{\circ}\text{C}) - \lambda(\text{NaCl}, 25^{\circ}\text{C})}{15^{\circ}\text{C} - 25^{\circ}\text{C}}(t - 25^{\circ}\text{C})$$

$$t = 25\text{ }^{\circ}\text{C} - \frac{(126,45 - 122,81) \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1}}{2,53 \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1}}$$

$$t = 23,6\text{ }^{\circ}\text{C}$$

Primjer 3

Poznate su molarne provodnosti kod neizmjernog razrjeđenja za NaAc, AgAc i NaIO₃, koje iznose:

$$\Lambda_o(\text{NaIO}_3) = 76,94 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda_o(\text{NaAc}) = 78,16 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda_o(\text{AgAc}) = 88,80 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Treba odrediti $\Lambda_o(\text{AgIO}_3)$.

Rješenje

$$\Lambda_o(\text{AgIO}_3) = \lambda_o(\text{Ag}^+) + \lambda_o(\text{IO}_3^-)$$

$$\Lambda_o(\text{AgIO}_3) = \Lambda_o(\text{AgAc}) + \Lambda_o(\text{NaIO}_3) - \Lambda_o(\text{NaAc})$$

$$\Lambda_o(\text{AgIO}_3) = 88,80 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} + 76,94 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} - 78,16 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda_o(\text{AgIO}_3) = \mathbf{87,58 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}$$

Primjer 4

Zasićena otopina BaSO_4 kod $25\text{ }^\circ\text{C}$ ima provodnost $\kappa = 2,562 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$. Molarna provodnost kod neizmjernog razrjeđenja iznosi $\Lambda_o = 123,3 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Treba izračunati produkt topljivosti i topljivost BaSO_4 u g dm^{-3} .

$$M(\text{BaSO}_4) = 233,4 \text{ g mol}^{-1}$$

Rješenje

Može se pretpostaviti da je disocijacija potpuna, a zbog male topljivosti, da je i koeficijent aktiviteta, $f = 1$. Molarna provodnost kod tako velikog razrjeđenja može se smatrati jednakom graničnoj vrijednosti Λ_o tj, $\Lambda_c = \Lambda_o$.



$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}$$

$$c = \frac{\kappa}{\Lambda} = \frac{2,562 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}}{123,3 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}$$

$$c = 2,08 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

Konstanta produkta topljivosti je:

$$K_{pt}(\text{BaSO}_4) = a(\text{Ba}^{2+}) \times a(\text{SO}_4^{2-}), \quad \text{kako je } a(\text{Ba}^{2+}) = a(\text{SO}_4^{2-}) = a = c$$

$$K_{pt}(\text{BaSO}_4) = a^2 = c^2 = (2,08 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})^2 = 4,33 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

Topljivost iznosi:

$$L = c \times M$$

$$L(\text{BaSO}_4) = 2,08 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \times 233,4 \text{ g mol}^{-1}$$

$$L(\text{BaSO}_4) = 4,85 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}$$

Primjer 5

Za otopine KCl, NaNO₃ i NaCl koncentracije 10⁻⁵ mol dm⁻³ posudom otpornog kapaciteta $C = 0,0362 \text{ cm}^{-1}$ izmjereni su otpori 27 800, 34 400 i 32 200 Ohma pri temperaturi od 18 °C .

Treba odrediti molarnu provodnost kod neizmjernog razrjeđenja za KNO₃.

Rješenje

$$C = R \times \kappa$$

$$\kappa = \frac{C}{R}$$

$$\kappa (\text{KCl}) = \frac{0,0362 \text{ cm}^{-1}}{27800 \Omega} = 1,30 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$$

$$\kappa (\text{NaNO}_3) = \frac{0,0362 \text{ cm}^{-1}}{34400 \Omega} = 1,05 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$$

$$\kappa (\text{NaCl}) = \frac{0,0362 \text{ cm}^{-1}}{32200 \Omega} = 1,12 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$$

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}$$

$$\Lambda (\text{KCl}) = \frac{1,3 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1} \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}}{10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}} = 130 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda (\text{NaNO}_3) = \frac{1,05 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1} \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}}{10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}} = 105 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda (\text{NaCl}) = \frac{1,12 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1} \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}}{10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}} = 112 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Pri velikim razrjeđenjima vrijedi pretpostavka: $\lambda = \lambda_0$.

$$\Lambda_o (\text{KNO}_3) = \Lambda_o (\text{NaNO}_3) - \Lambda_o (\text{NaCl}) + \Lambda_o (\text{KCl})$$

$$\Lambda_o (\text{KNO}_3) = (105 - 112 + 130) \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda_o (\text{KNO}_3) = 123 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Primjer 6

Prijenosni broj kationa u $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH iznosi $t_+ = 0,20$, a njihova pokretljivost $u_+ = 4,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Treba odrediti:

- a) pokretljivost aniona,
- b) brzinu gibanja aniona u polju jakosti $0,8 \text{ V cm}^{-1}$.

Rješenje

$$\frac{u_+}{u_-} = \frac{t_+}{t_-}$$

$$t_- = 1 - t_+ = 1 - 0,2 = 0,8$$

a)

$$u_- = \frac{t_- \times u_+}{t_+} = \frac{0,8 \times 4,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}}{0,2}$$

$$u_- = 1,8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

b)

$$v_- = u_- \times E = 1,8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 0,8 \text{ V cm}^{-1}$$

$$v_- = 1,44 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$$

II. ELEKTROLIZA, FARADAYEVI ZAKONI

Procesi na elektrodama: Na negativnoj elektrodi (katodi) odvija se uvijek proces redukcije (primanje elektrona), a na pozitivnoj elektrodi (anodi) proces oksidacije (otpuštanje elektrona).

Sumarna reakcija. Pod sumarnom reakcijom kod elektrolize podrazumijeva se proces opisan jednađbom koja se dobije sumiranjem jednađbi pojedinačnih procesa na elektrodama. Sumiranje treba izvršiti tako da u krajnjoj jednađbi ne figuriraju simboli za elektrone.

FARADAY-EVI ZAKONI

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

$$m = \frac{M}{z \times F} I \times t$$

gdje je: m - masa tvari koja se elektrolizira, izdvaja na elektrodama ili stvara u elektrolitu pri elektrolizi, mol.

z - broj elektrona izmjenjenih u reakciji na elektrodi.

I - jakost struje, A

t - vrijeme elektrolize, s

F - Faraday, $C \text{ mol}^{-1}$

Količina elektriciteta potrebna za elektrolizu jednog mola elektrolita iznosi $z \times 96486 \text{ C}$ (kulona), gdje je z broj izmjenjenih elektrona.

Opći izraz za Faraday-eve zakone može se tada napisati u obliku:

$$Q = I \times t$$

Iskorišćenje struje: Odnos teoretske (izračunate po Faraday-evim zakonima) (Q_t) i stvarno potrebne količine elektriciteta (Q) za dobivanje određene količine neke tvari naziva se iskorišćenje struje (η_i).

$$\eta_i = \frac{Q_t}{Q}$$

Za Faradayeve zakone se u ovom slučaju mora pisati izraz:

$$Q = \eta_i \times I \times t$$

Popis simbola:

$$\Delta m_A = M_A (v_A / |z|) Q / F$$

v_A - stehiometrijski broj

z - broj izmjenjenih elektrona

Q - količina elektriciteta

F - Faradayeva konstanta, 96480 As mol⁻¹ ili 26,8 Ah mol⁻¹

$$\eta_i = \left(\frac{\Delta m_i}{\Delta m} \right) \times 100 \% - \text{iskorišćenje}$$

Δm_i - izlučena masa

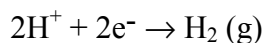
Δm - izlučena masa uz 100% iskorišćenje

Dimenzionalna analiza

$$\Delta m = \frac{\text{g mol}^{-1} \text{A s}}{\text{A s mol}^{-1}} = \text{g}$$

Primjer 1

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



a na anodi



Utvrđeno je da se na katodi izdvojilo $27,4 \text{ cm}^3$ vlažnog vodika pri barometarskom tlaku 751 mm Hg i $22,3^\circ\text{C}$. Kolika je promjena težine anode?

Rješenje

Korištenjem I Faradayevog zakona: broj molova izlučenog H_2 je ekvivalentan je molovima Cu_2O , pa je

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

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

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

Masa izlučenog Cu_2O

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

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

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

Primjer 2.

Ako se pri elektrolizi otopine natrijsulfata sa neotopljenom anodom odvoji anodni i katodni prostor, tada će se u katodnom prostoru nagomilati NaOH, a u anodnom H₂SO₄. Odredite koncentraciju kiseline i lužine poslije 10 sati elektrolize pri jakosti struje 4,0 A. Volumen otopine u katodnom dijelu je 5 L, a u anodnom 8 L?

Rješenje

Masa izlučenog NaOH

$$m = \frac{M}{zF} \times I \times t$$
$$m = \left[\frac{40 \text{ g mol}^{-1}}{1 \times 26,8 \text{ A h mol}^{-1}} \right] \times 4 \text{ A} \times 10 \text{ h}$$

$$m = 59,7 \text{ g}$$

Koncentracija u katodnom

$$c = \frac{m}{MV} = \frac{59,7 \text{ g}}{40 \text{ g mol}^{-1} \times 5 \text{ L}}$$

$$c = 0,2985 \text{ mol L}^{-1}$$

Masa H₂SO₄

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{98 \text{ g mol}^{-1}}{1 \times 26,8 \text{ A h mol}^{-1}} \times 4 \text{ A} \times 10 \text{ h}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 146,27 \text{ g}$$

$$c = \frac{146,27 \text{ g}}{98 \text{ g mol}^{-1} \times 8 \text{ L}}$$

$$c = 0,1866 \text{ mol L}^{-1}$$

Primjer 3

Dobivanje klorovodika polazi od plinovitih elemenata, a potrebni klor dobiva se kod tehničke elektrolize NaCl. Treba izračunati potrebnu električnu energiju u kWh za dobivanje one količine klora, koja je potrebna za pripravu 100 m³ klorovodika pri standardnim uvjetima uz $T = 25^{\circ}\text{C}$. Napon elektrolize iznosi 3,6 V a iskorištenje struje je 88 %.

Pretpostavlja se da vrijede idealni plinski zakoni.

$$U = 3,6 \text{ V}$$

$$\eta_i = 88 \%$$

$$V = 100 \text{ m}^3$$

Rješenje

količina	volumen
1 mol HCl	0,224 m ³
x mol HCl	100 m ³

$$x = n(\text{HCl}) = \frac{100 \text{ m}^3}{0,224 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} = 446,43 \text{ mol}$$

$$n = \frac{I \times t \times \eta_i}{zF}$$

$$I \times t = \frac{n \times z \times F}{\eta_i}$$

$$I \times t = \frac{446,43 \text{ mol} \times 1 \times 26,8 \text{ Ah mol}^{-1}}{0,88} = 13597 \text{ Ah}$$

$$I \times t = \mathbf{13,6 \text{ kAh}}$$

$$W = U \times I \times t$$

$$W = 3,6 \text{ V} \times 13600 \text{ Ah}$$

$$W = \mathbf{48,9 \text{ kWh}}$$

Primjer 4

Predmet površine $1,5 \text{ dm}^2$ treba prevući slojem tvrdog kroma debljine $80 \text{ }\mu\text{m}$. Kupelj za kromiranje ima slijedeći sastav:

$$\text{CrO}_3 \quad 290 \text{ g L}^{-1}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \quad 2,5 \text{ g L}^{-1}$$

Gustoća struje iznosi 50 A dm^{-2} , a iskorištenje struje 15%.

Koliko je vremena potrebno da se dobije prevlaka navedene debljine?

$$M(\text{Cr}) = 52,01 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\rho(\text{Cr}) = 7,20 \text{ g cm}^{-3}$$

$$j = 50 \text{ A dm}^{-2}$$

$$\eta_i = 15 \%$$

$$A = 1,5 \text{ dm}^2$$

Rješenje

$$m = V \times \rho = d \times A \times \rho$$

$$m = 80 \times 10^{-4} \text{ cm} \times 1,5 \times 10^2 \text{ cm}^2 \times 7,2 \text{ g cm}^{-3}$$

$$m = 8,64 \text{ g}$$

$$I = j \times A$$

$$I = 50 \text{ A dm}^{-2} \times 1,5 \text{ dm}^2$$

$$I = 75 \text{ A}$$

$$m = \frac{M \times I \times t \times \eta_i}{zF}$$

$$t = \frac{m \times z \times F}{M \times I \times \eta_i}$$

$$t = \frac{8,64 \text{ g} \times 6 \times 26,8 \text{ Ah mol}^{-1}}{52,01 \text{ g mol}^{-1} \times 75 \text{ A} \times 0,15}$$

$$t = 2,37 \text{ h}$$

$$t = 2 \text{ h } 22\text{min}$$

III. ELEKTROKEMIJSKI DVOSLOJ

Lippmanove jednadžbe

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} \right)_{p,T,\mu} = -q_M = q_{El}$$

gdje su: σ - površinska napetost žive,

q_M - višak naboja po jedinici površine metala,

q_{El} - višak naboja u otopini (tzv. gustoća naboja),

U maksimumu elektrokapilarne krivulje:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = -q = 0$$

Diferencijalni kapacitet dvosloja može se definirati kao odnos:

$$\frac{dq}{d\varphi} = C_d$$

C_d može biti određen dvostrukim diferenciranjem elektrokapilarne krivulje, odnosno iz promjene nagiba elektrokapilarne krivulje s potencijalom:

$$-\partial \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} \right) / \partial \varphi = -\frac{d^2 \sigma}{d\varphi^2} = \frac{dq}{d\varphi} = C_d$$

Ovaj odnos poznat je kao druga Lippmanova jednadžba.

Difuzni dio dvosloja

Prema jednostavnoj teoriji Helmholtza, elektrokemijski dvosloj razmatra se kao pločasti kondenzator. To je model krutog dvosloja koji ne uzima u obzir ovisnost svojstava dvosloja o temperaturi i koncentraciji otopine elektrolita.

Za model vrijede sljedeće jednadžbe:

$$q = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\ell} (\varphi_M - \varphi_{El})$$

$$C_H = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\delta_H}$$

$$C_{GCh} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{1/\chi}$$

Kapacitet Sternovog dvosloja:

$$C_S = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GCh}}$$

Popis simbola:

C - kapacitet dvosloja, $F\ m^{-2}$

d - duljina, m

e - naboj elektrona, $e^- = 1,602 \times 10^{-19}$, C

U - napon, V

E - jakost električnog polja, $E = U / d$, $V\ m^{-1}$

F - Faradayeva konstanta, $1F = 96500\ C\ mol^{-1}$

I - jakost struje, A

I_c - ionska jakost otopine, $mol\ dm^{-3}$

j - gustoća struje, $j = I / S$, $A\ m^{-2}$

M - molarna masa, $kg\ mol^{-1}$

N - broj molekula ili iona

N_A - Avogadrova konstanta, $N_A = 6,022 \times 10^{23}\ mol^{-1}$

Q - količina električnog naboja, C ili A s

q - gustoća električnog naboja, $C\ m^{-2}$ ili $As\ m^{-2}$

S - površina, m^2

v - brzina elektroosmotskog pomicanja vode, $m\ s^{-1}$

V - brzina elektroosmotskog transporta vode, $m^3\ s^{-1}$

z - broj izmjenjenih naboja

n - broj molova

Grčka slova:

Γ - površinska napetost, $N\ m^{-1}$

δ - debljina dvosloja, m

ϵ_0 - permitivnost vakuumu, $\epsilon_0 = 8,854185 \times 10^{-12}\ F\ m^{-1}$

ϵ - relativna permitivnost nekog materijala

ζ - elektrokinetički ili zeta potencijal, V

η - dinamička viskoznost $Pa\ s = kg\ m^{-1}\ s^{-2}\ s = kg\ m^{-1}\ s^{-1}$

ρ - gustoća, $kg\ m^{-3}$

Simboli u indeksu:

GCh - Gouy-Chapman

H - Helmholtz

S - Stern

Primjer 1

Treba izračunati kapacitet elektrokemijskog dvosloja u $\mu\text{F cm}^{-2}$ uz pretpostavku da se radi o jednostavnom pločastom kondenzatoru i da su poznati sljedeći podaci:

Relativna permitivnost otapala unutar dvosloja $\varepsilon = 7$

Debljina dvosloja $d = 0,25 \text{ nm}$

Permitivnost vakuumu $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$

$$\varepsilon = 7$$

$$\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$$

$$d = 0,25 \text{ nm} = 0,25 \times 10^{-7} \text{ cm}$$

Rješenje

Kapacitet pločastog kondenzatora računa se prema izrazu:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{d}$$

gdje je: ε - Relativna permitivnost dielektrika,
 ε_0 - Permitivnost vakuumu,
 d - Razmak između ploča kondenzatora.

Pojednostavljenjem i analogijom da se elektrokemijski dvosloj može zamijeniti pločastim kondenzatorom možemo uvrstiti zadane vrijednosti u gore navedenu relaciju:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{d} = \frac{8,854 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1} \times 7}{0,25 \times 10^{-7} \text{ cm}}$$

$$C = 24,78 \mu\text{F cm}^{-2}$$

Primjer 2

Za neki sustav Hg/elektrolit na krivulji potencijal-vrijeme dobivenoj galvanostatskom metodom uz gustoću struje od $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$, nađeno je da je u jednom dijelu krivulje odnos potencijal-vrijeme **linearan**. Ako se u tom dijelu krivulje potencijal mijenja za $0,7 \text{ V}$ u vremenu od $0,1 \text{ s}$, koliki je kapacitet elektrokemijskog dvosloja ?

$$j = 0,2 \text{ mA cm}^{-2}$$

$$dt = 0,1 \text{ s}$$

$$dU = 0,7 \text{ V ili } \frac{dt}{dU} = \frac{0,1 \text{ s}}{0,7 \text{ V}^{-1}}$$

Rješenje

Kapacitet kondenzatora može se izračunati i iz brzine njegovog nabijanja, ukoliko promatramo linearni dio krivulje potencijal - vrijeme, prema izrazu:

$$C = j \frac{dt}{dU}$$

Uvrštavanjem dobijemo:

$$C = \frac{0,2 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2} \times 0,1 \text{ s}}{0,7 \text{ V}}$$

$$C = 2,857 \times 10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$$

Primjer 3

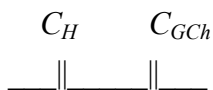
Koliki je kapacitet elektrokemijskog dvosloja po Sternu, ako je kapacitet Helmholtzovog dijela dvosloja $C_H = 26,5 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$, a kapacitet difuznog (Gouy-Chapmanovog) dijela dvosloja $C_{GCh} = 200 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$?

$$C_H = 26,5 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$$

$$C_{GCh} = 200 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$$

Rješenje

Sternova koncepcija serijski vezanih kondenzatora može se prikazati nadomjesnom shemom kao da su serijski spojena dva pločasta kondenzatora:



Moramo znati da je ukupni kapacitet serijski vezanih kondenzatora manji od najmanjeg, pa je onda ukupni kapacitet definiran izrazom:

$$\begin{aligned} \frac{1}{C_S} &= \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GCh}} \\ C_S &= \frac{C_H C_{GCh}}{C_H + C_{GCh}} \\ C_S &= \frac{(26,5 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2})(200 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2})}{26,5 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2} + 200 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}} \end{aligned}$$

Ukupni kapacitet elektrokemijskog dvosloja koji se sastoji od Helmholtzovog i Gouy-Chapmanovog dijela iznosi:

$$C_S = 23,4 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$$

Primjer 4

Neka metalna elektroda u kontaktu je sa svojim jednovalentnim ionima. Zadani su slijedeći podaci:

Relativna permitivnost otapala unutar dvosloja iznosi $\varepsilon = 5,6$

Permitivnost vakuumu $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$

Debljina dvosloja $d = 2,0 \times 10^{-8} \text{ cm}$

Pad potencijala kroz dvosloj iznosi 1 V

$|e| = 1,602 \times 10^{-19} \text{ A s}$

pomoću kojih treba izračunati:

- Kapacitet elektrokemijskog dvosloja u $\mu\text{F cm}^{-2}$ uz pretpostavku da se radi o Helmholtzovom dvosloju,
- Gustoću električnog naboja na svakoj strani dvosloja u As cm^{-2} ,
- Broj jednovalentnih iona koji tom naboju odgovara.

Podaci

$\varepsilon = 5,6$

$\varepsilon_0 = 8,854185 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$

$d = 2,0 \times 10^{-8} \text{ cm}$

$\Delta U = 1 \text{ V}$

Jednovalentni elektrolit

Rješenje

- a) Kapacitet dvosloja:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{d} = \frac{5,6 \times 8,85 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}}{2,0 \times 10^{-8} \text{ cm}}$$

$$C = 24,76 \mu\text{F cm}^{-2}$$

- b) Količina naboja, ako je:

$$C = \frac{q}{E},$$

tada je $q = C \times E = 24,76 \mu\text{F} \times 1 \text{ V cm}^{-2}$

$$q = 2,48 \times 10^{-5} \text{ A s cm}^{-2}$$

c) Broj jednovalentnih iona izračunamo iz omjera ukupne količine naboja i naboja jednog elektrona prema izrazu:

$$e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ As}$$

$$N = \frac{q}{e} = \frac{2,48 \times 10^{-5} \text{ As cm}^{-2}}{1,602 \times 10^{-19} \text{ As}}$$

$$N = 1,54 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$$

IV. GALVANSKI ČLANCI

Termodinamika galvanskog članka

U termodinamičkoj teoriji promjena Gibbsove energije sustava definirana je jednažbom:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta H = -zF \left[E_{\text{MS}} - T \left(\frac{\partial E_{\text{MS}}}{\partial T} \right) \right]$$

Negativna vrijednost veličine ΔH , oslobođena prilikom neke egzotermne reakcije numerički jednaka $-\Delta H$.

$$E_0 = -\frac{\Delta G^0}{zF}$$

Nernstova jednažba za elektromotornu silu galvanskog članka

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

Elektromotorna sila galvanskog članka

$$E_{\text{članka}} = E_{\text{katode}} - E_{\text{anode}}$$

Popis simbola:

E - elektrodni potencijal, V

E_0 - standardni elektrodni potencijal, V

ΔG - promjena Gibbsove energije, J mol⁻¹

ΔH - promjena entalpije, J mol⁻¹

ΔS - promjena entropije, J mol⁻¹ K⁻¹

T - termodinamička temperatura, K

Primjer 1

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

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

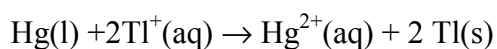
Rješenje

$$EMS = E_k - E_a$$

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

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

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



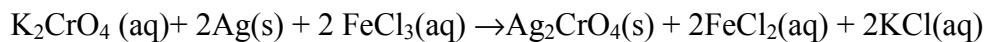
$$E^\circ = E^\circ - \left(\frac{RT}{zF} \right) \ln \frac{a(\text{Hg}^{2+})}{a(\text{Tl}^+)^2}$$

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

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

Primjer 2

Za reakciju:



$$\Delta G^\circ(298\text{ K}) = -62,5\text{ kJ}$$

Izračunajte:

a) Standardnu elektromotornu silu, kod 25°C za članak za koji gornja reakcija predstavlja reakciju članka.

b) Standardni potencijal Ag/Ag₂CrO₄ elektrode kod 25°C, ako je $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{ V}$.

Rješenje:

a) Iz izraza:

$$\Delta G^\circ = -z F E^\circ$$

računamo:

$$E^\circ = -\frac{\Delta G}{zF} = -\frac{-62,5 \times 10^3\text{ J}}{2 \times 96500\text{ C mol}^{-1}}$$

$$\mathbf{E^\circ = 0,324\text{ V}}$$

b)

$$E^\circ = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$$

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^\circ$$

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = (0,77 - 0,32)\text{ V}$$

$$\mathbf{E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,45\text{ V}}$$

Primjer 3

Izračunajte konstante ravnoteže sljedećih reakcija kod 25°C:

- a) $\text{Sn(s)} + \text{CuSO}_4 \text{ (aq)} \leftrightarrow \text{Cu(s)} + \text{SnSO}_4 \text{ (aq)}$
 b) $2\text{H}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O (l)}$
 c) $\text{Cu}^{2+}\text{(aq)} + \text{Cu(s)} \leftrightarrow 2\text{Cu}^+\text{(aq)}$

Podaci:

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{O}_2/\text{O}^{2-}) = 1,23 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ V}$$

Rješenje

$$\ln K = \frac{z \times F \times E^\circ}{R \times T}$$

$$\ln K = \frac{z \times E^\circ}{25,69 \text{ mV}}$$

$$\begin{aligned} \text{a) } & \text{Sn} + \text{CuSO}_4 \leftrightarrow \text{Cu} + \text{SnSO}_4 \\ K &= \frac{a(\text{Cu}) \times a(\text{Sn}^{2+}) \times a(\text{SO}_4^{2-})}{a(\text{Sn}) \times a(\text{Cu}^{2+}) \times a(\text{SO}_4^{2-})} = \frac{a(\text{Sn}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})} \end{aligned}$$



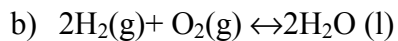
$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = 0,34 \text{ V} - (-0,14 \text{ V}) = 0,48 \text{ V}$$

$$z = 2$$

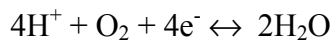
$$\ln K = \frac{2 \times 0,48 \text{ V}}{25,69 \times 10^{-3} \text{ V}}$$

$$\ln K = 37$$

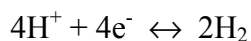
$$K = 1,2 \times 10^{16}$$



$$K = \frac{a^2(\text{H}_2\text{O})}{f^2(\text{H}_2) \times f(\text{O}_2)}$$



$$E^\circ = 1,23 \text{ V}$$



$$E^\circ = 0$$

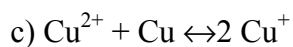
$$E^\circ_{\text{D}} - E^\circ_{\text{L}} = (1,23 - 0) \text{ V} = 1,23 \text{ V}$$

$$z = 4$$

$$\ln K = \frac{4 \times 1,23 \text{ V}}{25,69 \times 10^{-3} \text{ V}}$$

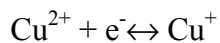
$$\ln K = 192$$

$$K = 2,4 \times 10^{83}$$

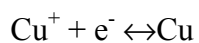


$$K = \frac{a^2(\text{Cu}^+)}{a(\text{Cu}^{2+}) \times a(\text{Cu})}$$

$$K = \frac{a^2(\text{Cu}^+)}{a(\text{Cu}^{2+})}$$



$$E^\circ = 0,16 \text{ V}$$



$$E^\circ = 0,52 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) - E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = (0,16 - 0,52) \text{ V} = -0,36 \text{ V}$$

$$z = 1$$

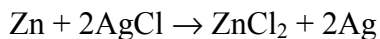
$$\ln K = \frac{-0,36 \text{ V}}{25,6 \times 10^{-3} \text{ V}}$$

$$\ln K = -14,0$$

$$K = 8,3 \times 10^{-7}$$

Primjer 4

Odrediti toplinski efekt reakcije:

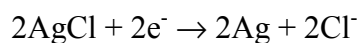
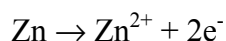


ako je elektromotorna sila članka u kojem se ova reakcija odvija 1,015 V na 0°C.

Temperaturni koeficijent elektromotorne sile iznosi $-4,02 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1}$.

Rješenje

Članak u kojem bi se odvijala data reakcija treba formirati iz elektroda u kojima bi tekle reakcije:



$$\Delta G = -z F E = -2 \times 96500 \text{ C mol}^{-1} \times 1,015 \text{ V} = -195895 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta S = 2F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - 2 \times 96500 \text{ C mol}^{-1} \times 4,02 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1} = -77,586 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -195895 \text{ J mol}^{-1} - 273 \text{ K} \times 77,586 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H = -217076 \text{ J mol}^{-1}$$

Primjer 5

Za članak: $\text{Ag}|\text{AgBr (s)}|\text{KBr(aq)}\parallel\text{Hg}_2\text{Br}_2\text{(s)}|\text{Hg}$
izmjerene su sljedeće vrijednosti elektromotorne sile:

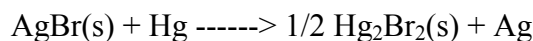
$$T_1 = 293 \text{ K}; E_1 = 0,066 \text{ V}$$

$$T_2 = 298 \text{ K}; E_2 = 0,068 \text{ V}$$

$$T_3 = 303 \text{ K}; E_3 = 0,070 \text{ V}$$

Koja se reakcija odvija u ćeliji ?

Treba odrediti promjenu entalpije (ΔH), slobodnu Gibbsovu energiju (ΔG) i entropiju (ΔS) pri 298 K.

Rješenje

Na osnovu Gibbs-Helmholtzovih jednažbi:

$$\Delta G = -z F E$$

$$\Delta G = -1 \times 96500 \text{ C mol}^{-1} \times 0,068 \text{ V} = -6600 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G = -6,60 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H = -zF \left[E - T \left(\frac{dE}{dT} \right)_p \right]$$

$$\Delta H = -1 \times 96500 \text{ C mol}^{-1} \left[0,068 \text{ V} - 298 \text{ K} \left(\frac{(0,070 - 0,068) \text{ V}}{(303 - 298) \text{ K}} \right) \right]$$

$$\Delta H = 4,94 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (\text{iz } \Delta G = \Delta H - T\Delta S)$$

pri 298 K

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{4,94 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} - (-6600 \text{ J mol}^{-1})}{298 \text{ K}} = \frac{11540 \text{ J mol}^{-1}}{298 \text{ K}}$$

$$\Delta S = 38,72 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

dimenzionalna analiza:

$$\Delta G = \text{V C mol}^{-1} = \text{kg m}^2 \text{ s}^{-3} \text{ A}^{-1} \text{ As mol}^{-1} = \text{kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1} = \text{J mol}^{-1}$$

$$\Delta H = \text{J mol}^{-1} + \text{C mol}^{-1} \text{ K V K}^{-1} = \text{J mol}^{-1} + \text{As mol}^{-1} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-3} \text{ A}^{-1} =$$

$$\text{J mol}^{-1} + \text{kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1} = \text{J mol}^{-1} + \text{J mol}^{-1} = \text{J mol}^{-1}$$

$$\Delta S = \text{J mol}^{-1} - \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

V. KINETIKA

Elektroliza

Teoretski napon razlaganja:

$$E_T = E = E_{anode} - E_{katode}$$

Struja izmjene i osnovna jednadžba elektrokemijske kinetike

Prenapon:

$$\Delta\varphi - \Delta\varphi_r = E_j - E_r = \eta_e$$

Ravnotežno stanje definirano je uvjetom:

$$j_+ = |j_-| = j_o \quad \text{pri } E_r$$

Butler - Volmerova jednadžba.

$$j = j_+ - |j_-| = j_o \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha) zF \eta_e}{RT} \right] - \exp \left(- \frac{\alpha zF \eta_e}{RT} \right) \right\}$$

Tafelove jednadžbe za katodni i anodni proces:

$$\eta = \frac{2,3 RT}{\alpha zF} \log j_o - \frac{2,3 RT}{\alpha zF} \log j_-$$

$$\eta = \frac{2,3 RT}{(1 - \alpha) zF} \log j_o + \frac{2,3 RT}{(1 - \alpha) zF} \log j_+$$

Konstante a i b imaju sljedeće značenje:

$$a_k = \frac{2,3 RT}{\alpha zF} \log j_o \quad ; \quad a_a = \frac{2,3 RT}{(1 - \alpha) zF} \log j_o$$

$$b_k = -\frac{2,3 RT}{\alpha zF} \quad ; \quad b_a = -\frac{2,3 RT}{(1 - \alpha) zF}$$

Difuzijski prenapon

Difuzijski prenapon može se definirati izrazom:

$$\eta_d = E_j - E_r$$

Kada je brzina elektrokemijske reakcije velika u usporedbi s brzinom difuzije, elektrokemijska je reakcija skoro u ravnoteži, pa se E_j može smatrati ravnotežnim potencijalom elektrode, ali pri struji j ; kod toga se on razlikuje od E_r zbog promjene koncentracije iona u okolišu elektrode pri protjecanju struje.

$$\eta_d = E_j - E_{\text{rev}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_e}{c_0}$$

$$\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{j_k}{j_d} \right)$$

Preuređenjem, tj. anti-logaritmiranjem, jednačba se može izraziti eksplicitno po struji:

$$j_k = j_d \left[1 - \exp \left(\frac{zF \eta_d}{RT} \right) \right]$$

S dovoljnom točností može se izvesti linearna aproksimacija ako se eksponencijalni članovi razviju u red:

$$j_k = \frac{j_d zF \eta_d}{RT}$$

Grafična gustoća struje

Stacionarna linearna polarizacija:

$$j_L = \frac{zFDc_0}{\delta}$$

Nestacionarna linearna polarizacija:

$$j_L = \frac{zFD^{1/2}c_0}{\pi^{1/2}\tau^{1/2}}$$

Popis simbola:

a	-	aktivitet, mol dm^{-3}
a	-	konstanta Tafelove jednačbe, V
b	-	konstanta Tafelove jednačbe, V
c	-	koncentracija, mol dm^{-3}
D	-	koeficijent difuzije, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
E	-	elektromotorna sila članka, V
E	-	potencijal, V
F	-	Faradayeva konstanta, $1 F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$
I	-	jakost struje, A
j	-	gustoća struje, A cm^{-2}
j_o	-	gustoća struje izmjene, A cm^{-2}
R	-	otpor, Ω
R	-	plinska konstanta, $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
S	-	površina, m^2
T	-	termodinamička temperatura, K

Grčki simboli:

α	-	koeficijent prijelaza
δ	-	debljina difuzijskog sloja, m
η	-	prenapon, V

Simboli u indeksu:

A, a	-	anoda, anodni
d	-	difuzijski
j	-	pri određenoj gustoći struje
K, k	-	katoda, katodni
L	-	granični
r	-	ravnotežni

Primjer 1.

Katodno izlučivanje srebra odvija se iz $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ otopine AgNO_3 , u prisutnosti KNO_3 kao stranog elektrolita, uz uvjete stacionarne linearne difuzije. Površina elektrode iznosi 1 cm^2 , a temperatura 25°C . Koeficijent difuzije za srebro iznosi $1.69 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, a debljina difuzijskog sloja je 10^{-3} cm . Treba izračunati:

- graničnu struju,
- difuzijski prenapon uz gustoću struje od 1 mA cm^{-2} ,
- koncentraciju iona srebra na elektrodi.

Rješenje

a)

$$I_L = \frac{z F D S c_o}{\delta} = \frac{1 \times 96500 \text{ As mol}^{-1} \times 1,69 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \times 1 \text{ cm}^2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}}{10^{-3} \text{ cm}}$$

$$I_L = 1,63 \times 10^{-3} \text{ A}$$

b)

$$\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_L} \right)$$

$$\eta_d = 0,059 \log \left(1 - \frac{j}{j_L} \right) = 0,059 \log \left(1 - \frac{10^{-3} \text{ A cm}^{-2}}{1,63 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}} \right) = -0,0244 \text{ V}$$

$$\eta_d = -24,4 \text{ mV}$$

c)

$$\frac{c}{c_o} = 1 - \frac{j}{j_L}$$

$$c = c_o \left(1 - \frac{j}{j_L} \right) = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \left(1 - \frac{1 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}}{1,63 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}} \right) = 10^{-3} (1 - 0,613) \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c(\text{Ag}^+) = 3,865 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

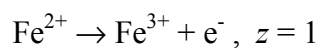
Primjer 2.

Oksidacija otopine $K_4[Fe(CN)_6]$ koncentracije $4,88 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ provedena je u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl kod 25°C pod uvjetima linearne nestacionarne difuzije.

Površina elektrode iznosi $0,1016 \text{ cm}^2$, a koeficijent difuzije $D = 0,74 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

a) Kolika je granična struja nakon 210 s odnosno 660 s ?

b) Provjeriti konstantnost umnoška $I\sqrt{t}$.

Rješenje

a)

$$I_L(210) = \frac{z F D^{1/2} S c}{\pi^{1/2} t^{1/2}}$$

$$I_L(210) = 5,07 \times 10^{-6} \text{ A}$$

$$I_L(660) = \frac{1 \times 96500 \text{ As mol}^{-1} \times (0,74 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})^{1/2} \times 0,1016 \text{ cm}^2 \times 4,88 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}}{\pi^{1/2} \times 660^{1/2} \text{ s}^{1/2}}$$

$$I_L(660) = 2,86 \times 10^{-6} \text{ A}$$

b)

$$I\sqrt{t_{(210)}} = 5,07 \times 10^{-6} \text{ A} \times \sqrt{210 \text{ s}} = 7,35 \times 10^{-5} \text{ As}^{1/2}$$

$$I\sqrt{t_{(660)}} = 2,86 \times 10^{-6} \text{ A} \times \sqrt{660} = 7,35 \times 10^{-5} \text{ As}^{1/2}$$

Primjer 3.

Izlučivanje vodika provodi se elektrolizom na Ni-katodi u $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini HCl kod 298 K. Konstante Tafelove jednadžbe imaju sljedeće vrijednosti:

$$a = -611 \text{ mV}$$

$$b = 91 \text{ mV}$$

Treba izračunati:

a) prenapon uz gustoću struje od $300 \mu\text{A} / \text{cm}^2$

b) koeficijent prijelaza

c) gustoću struje izmjene

Rješenje

a)

$$\eta_k = \frac{2,303 RT}{\alpha zF} \log j_o - \frac{2,303 RT}{\alpha zF} \log j$$

$$\eta_k = a - b \log j$$

$$\eta_k = -611 \times 10^{-3} - 91 \times 10^{-3} \times \log (300 \times 10^{-6})$$

$$\eta_k = -0,2904 \text{ V}$$

b)

$$b = \frac{2,303 RT}{\alpha zF}$$

$$\alpha = \frac{2,303 RT}{b zF} = \frac{2,303 \times 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{91 \times 10^{-3} \text{ V} \times 1 \times 96500 \text{ As mol}^{-1}}$$

$$\alpha = 0,6498$$

c)

$$a = \frac{2,303 RT}{\alpha zF} \log j_o$$

$$\log j_o = \frac{a \alpha zF}{2,303 RT} = \frac{-611 \times 10^{-3} \text{ V} \times 0,6498 \times 1 \times 96500 \text{ As mol}^{-1}}{2,303 \times 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}} = -6,715$$

$$j_o = 1,928 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$$

Primjer 4.

Izlučivanje vodika provodi se iz 0,001 mol dm⁻³ otopine HCl na Ag-katodi pri temperaturi od 20 °C i uz parcijalni tlak vodika $p(\text{H}_2) = 100 \text{ kPa}$.

Koeficijent aktiviteta 0,001 mol dm⁻³ HCl je, $f = 1$.

Konstante iz Tafelove jednadžbe imaju sljedeće vrijednosti:

$$a = -810 \text{ mV}$$

$$b = +125 \text{ mV}$$

Koliki je potencijal izlučivanja vodika uz gustoću struje, $j = 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$?

$$p_{\text{H}_2}^0 = 100 \text{ kPa}$$

Rješenje

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2} / p_{\text{H}_2}^0}$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,029 \log a_{\text{H}^+}^2$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,029 \log (10^{-3})^2$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,174 \text{ V}$$

$$\eta = a - b \log j$$

$$\eta = -0,810 - 0,125 \log 10^{-3} = -0,435 \text{ V}$$

$$E_j = \eta + E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

$$E_j = -0,435 - 0,174$$

$$E_j = -0,609 \text{ V}$$

Primjer 5.

Primjenom *Buttler-Volmerove* jednačbe treba izračunati gustoću struje anodnog otapanja nikla pri 25 °C, ako prenapon na anodi iznosi 0,1 V, a gustoća struje izmjene na niklu u toj otopini iznosi

$1 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$. Koeficijent prijelaza anodnog procesa je 0,5.

Rješenje

$$j = j_o \exp \left[\frac{(1 - \alpha)zF\eta}{RT} \right]$$

$$j = 1 \times 10^{-8} \exp \left[\frac{0,5 \times 2 \times 96500 \times 0,1}{8,314 \times 298} \right]$$

$$j = 4,915 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$$

Dimenzionalna analiza:

$$j = j_o \exp \left[\frac{(1 - \alpha)zF\eta}{RT} \right]$$

$$j = \text{A cm}^{-2} \exp \left[\frac{\text{A s mol}^{-1} \text{V}}{\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \text{K}} \right] = \text{A cm}^{-2} \exp \left[\frac{\text{A s mol}^{-1} \text{m}^2 \text{kg s}^{-3} \text{A}^{-1}}{\text{m}^2 \text{kg s}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} \text{K}} \right] = \text{A cm}^{-2}$$

Primjer 6.

Prenapon vodika na glatkoj platini iznosi $-0,240$ V, uz gustoću struje 2 mA cm^{-2} pri temperaturi 25°C .

Koliki je potencijal izlučivanja vodika na toj elektrodi iz otopine čiji pH iznosi 4 ?

Rješenje

$$\eta = E_j - E_{H^+/H_2}$$

$$E_j = E_{H^+/H_2} + \eta$$

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^\circ + 0,059 \log a_{H^+}$$

$$pH = -\log a_{H^+}$$

$$E_{H^+/H_2} = -0,059 \times pH = -0,059 \times 4 = -0,236 \text{ V}$$

$$E_j = -0,240 - 0,236$$

$$E_j = -0,476 \text{ V}$$

VI. POLUVODIČI

Provodnost poluvodiča

$$\kappa = |e| (n \mu_n + p \mu_p)$$

Kvadrat intrinzičkog naboja

$$n_i^2 = n \times p$$

$$\kappa = A e^{-E_i/2kT}$$

Popis simbola

A	-	relativna atomska masa elementa (atomska težina)
e	-	naboj elektrona, $e = -1,603 \times 10^{-19}$ As
E_g	-	energija (širina) zabranjene zone (energija koju je potrebno dovesti elektronu da pređe iz valentne u vodljivu vrpcu), eV = $1,602 \times 10^{-19}$ J
k	-	Boltzmannova konstanta, $k = R / N_A = 1,381 \times 10^{-23}$ J K ⁻¹
l	-	duljina, m
m	-	masa, kg
M	-	molarna masa, kg mol ⁻¹
n	-	količina tvari, mol
n	-	koncentracija vodljivih elektrona, m ⁻³
N_A	-	Avogadrova konstanta, $N_A = 6,023 \times 10^{23}$ mol ⁻¹
n_i^2	-	kvadrat intrinzičkog broja, umnožak broja slobodnih nosilaca pozitivnog (šupljine, p) i negativnog (elektroni, n) naboja, $n_i^2 = n \times p$ m ⁻⁶
p	-	koncentracija šupljina, m ⁻³
R	-	plinska konstanta, $R = 8,314$ J K ⁻¹ mol ⁻¹
R	-	otpor, Ω
S	-	površina, m ²
T	-	temperatura, K
V	-	volumen, $V = l \times S$, m ³
κ	-	električna provodnost poluvodiča, S m ⁻¹
μ	-	električna pokretljivost, m ² V ⁻¹ s ⁻¹
ρ	-	gustoća, kg m ⁻³

Primjer 1.

Uzorak germanija *n*-tipa dopiran s antimonom, površine presjeka 5 mm^2 i duljine 1 cm , ima otpor od $35 \text{ } \Omega$. Treba izračunati:

a) koncentraciju vodljivih elektrona i šupljina,

b) odnos broja atoma antimona prema broju atoma germanija, ako su poznate

sljedeće vrijednosti:

$$\begin{aligned}\rho(\text{Ge}) &= 5,46 \text{ g cm}^{-3} \\ \mu_n &= 3600 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ M(\text{Ge}) &= 72,6 \text{ g mol}^{-1} \\ n_i^2 &= 6,25 \times 10^{26} \text{ cm}^{-6} \\ N_A &= 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \\ |e| &= 1,603 \times 10^{-19} \text{ A s}\end{aligned}$$

Rješenje

a) Otpor se definira kao:

$$\begin{aligned}R &= \frac{1}{\kappa} \times \frac{l}{S} \\ \kappa &= \frac{l}{RS} = \frac{1 \text{ cm}}{35 \text{ } \Omega \times 0,05 \text{ cm}^2} = 0,571 \text{ S cm}^{-1} \\ \kappa &= 0,571 \text{ S cm}^{-1}\end{aligned}$$

Dimenzije:

$$\kappa = \frac{l}{RS} = \frac{\text{m}}{\text{VA}^{-1} \text{ m}^2} = \text{AV}^{-1} \text{ m}^{-1} = \Omega^{-1} \text{ m}^{-1} = \text{S m}^{-1}$$

Kod poluvodiča *n*-tipa, jer u vodljivosti sudjeluju samo elektroni vodljive vrpce provodnost je definirana kao:

$$\kappa = |e|(n \times \mu_n)$$

Sada možemo izračunati koncentraciju elektrona:

$$n = \frac{\kappa}{|e|\mu_n} = \frac{0,571 \text{ S cm}^{-1}}{1,603 \times 10^{-19} \text{ As} \times 3600 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}} = 9,89 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$$

Koncentracija elektrona, $n = 9,89 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Kvadrat intrinzičkog broja definiran je kao:

$$n_i^2 = n \times p$$

$$p = \frac{n_i^2}{n} = \frac{6,25 \times 10^{26} \text{ cm}^{-6}}{9,89 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}} = 6,32 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$$

Koncentracija šupljina, $p = 6,32 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

b) Masa germanija prisutnog u uzorku:

$$m_{\text{Ge}} = V \times \rho = l \times S \times \rho = 1 \times 0,05 \times 5,46 = 0,273 \text{ g Ge}$$

Dimenzije:

$$m_{\text{Ge}} = V \times \rho = l \times S \times \rho$$

$$m_{\text{Ge}} = \text{m} \times \text{m}^2 \times \text{kg m}^{-3} = \text{kg}$$

Broj molova germanija:

$$n_{\text{Ge}} = \frac{m_{\text{Ge}}}{M_{\text{Ge}}} = \frac{0,273 \text{ g}}{72,6 \text{ g mol}^{-1}} = 0,00376 \text{ mol}$$

Broj atoma germanija : $N_{\text{Ge}} = n_{\text{Ge}} \times N_{\text{A}} = 0,00376 \text{ mol} \times 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Broj atoma germanija iznosi $2,265 \times 10^{21}$.

Broj atoma antimona $N_{\text{Sb}} = n \times V = 9,89 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \times 0,05 \text{ cm}^3$

Broj atoma antimona iznosi $4,95 \times 10^{13}$.

Odnos broja atoma germanija prema broju atoma antimona:

$$\text{Ge} : \text{Sb} = 2,265 \times 10^{21} : 4,95 \times 10^{13}$$

$$\text{Ge} : \text{Sb} = 4,58 \times 10^7 : 1$$

Primjer 2.

Uzorak metalnog germanija n -tipa površine presjeka $S = 10 \text{ mm}^2$ i duljine $l = 1 \text{ cm}$, ima otpor $R = 17,5 \text{ } \Omega$. Potrebno je izračunati koncentraciju vodljivih elektrona i šupljina iz sljedećih podataka: Naboj elektrona, $|e| = 1,603 \times 10^{-19} \text{ As}$

Pokretljivost vodljivih elektrona, $\mu_n = 3600 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Kvadrat intrinzičkog broja, $n_i^2 = 6,25 \times 10^{26} \text{ cm}^{-6}$

$l = 1 \text{ cm}$

$S = 10 \text{ mm}^2 = 0,1 \text{ cm}^2$

$R = 17,5 \text{ } \Omega$

$\mu_n = 3600 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$n_i^2 = 6,25 \times 10^{26} \text{ cm}^{-6}$

$N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$|e| = 1,603 \times 10^{-19} \text{ A s}$

Rješenje

$$R = \frac{1}{\kappa} \times \frac{l}{S}$$

$$\kappa = \frac{l}{RS} = \frac{1 \text{ cm}}{17,5 \text{ } \Omega \times 0,1 \text{ cm}^2} = 0,571 \text{ Scm}^{-1}$$

Provodnost poluvodiča definirana je kao zbroj učešća u vodljivosti elektrona i šupljina:

$$\kappa = |e| (n \mu_n + p \mu_p)$$

Kod poluvodiča n -tipa, $p \ll n$, pa izraz za provodnost poprima oblik:

$$\kappa = |e| (n \mu_n)$$

Tada broj nosilaca naboja n -tipa računamo iz izraza:

$$n = \frac{\kappa}{|e| \mu_n} = \frac{0,571 \text{ Scm}^{-1}}{1,603 \times 10^{-19} \text{ As} \times 3,6 \times 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}} = 9,9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$$

$$n = 9,9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$$

Kvadrat intrinzičkog broja jednak je:

$$p \times n = n_i^2$$

Broj šupljina se može izračunati iz izraza:

$$p = \frac{n_i^2}{n} = \frac{6,25 \times 10^{26} \text{ cm}^{-6}}{9,9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}} = 6,3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$$

$$p = 6,3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$$

Dimenzije:

$$\kappa = \frac{l}{RS} = \frac{\text{m}}{\text{V A}^{-1} \text{m}^2} = \text{A V}^{-1} \text{m}^{-1} = \Omega^{-1} \text{m}^{-1} = \text{S m}^{-1}$$

$$n = \frac{\kappa}{|e| \mu_n} = \frac{\Omega^{-1} \text{m}^{-1}}{\text{A s m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}} = \frac{(\text{A}^{-1} \text{V})^{-1} \text{m}^{-1}}{\text{A s m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}} = \text{m}^{-3}$$

Primjer 3.

Otpor uzorka metalnog germanija p -tipa duljine 1 cm i presjeka 1 mm² iznosi 1000 Ω . Treba odrediti koncentraciju šupljina, ako njihova pokretljivost pri određenoj konstantnoj temperaturi iznosi, $\mu_p = 1700 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (naboj elektrona, $|e| = 1,603 \times 10^{-19} \text{ As}$).

$$l = 1 \text{ cm}$$

$$S = 1 \text{ mm}^2 = 0,01 \text{ cm}^2$$

$$R = 1000 \Omega$$

$$\mu_p = 1700 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$|e| = 1,603 \times 10^{-19} \text{ As}$$

Rješenje

$$\kappa = \frac{l}{R S} = \frac{1 \text{ cm}}{10^3 \Omega \times 10^{-2} \text{ cm}^2}$$

$$\kappa = 0,1 \text{ S cm}^{-1}$$

Provodnost poluvodiča, kao zbroj učešća vodljivosti elektrona i šupljina, definirana je izrazom:

$$\kappa = |e| (n \mu_n + p \mu_p)$$

Kako je uzorak p -tipa, umnožak $n \times \mu_n \approx 0$, i tada je:

$$\kappa = |e| p \mu_p$$

Broj šupljina može se izračunati prema izrazu:

$$p = \frac{\kappa}{|e| \mu_p} = \frac{0,1 \text{ S cm}^{-1}}{1,603 \times 10^{-19} \text{ As} \times 1,7 \times 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

$$p = 3,67 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$$

Primjer 6.

Potrebno je izračunati provodnost poluvodiča čiji kvadrat intrinzičkog broja iznosi pri određenoj temperaturi $6,25 \times 10^{26} \text{ cm}^{-6}$, ako su poznate pokretljivosti elektrona i šupljina.

$$\mu_p = 1800 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\mu_n = 3800 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$n_i^2 = 6,25 \times 10^{26} \text{ cm}^{-6}$$

$$|e| = 1,603 \times 10^{-19} \text{ As}$$

Rješenje

Jednaki broj vodljivih elektrona i šupljina vezan je izrazom za kvadrat intrinzičkog broja:

$$n \times p = n_i^2$$

$$n = p = \sqrt{n_i^2}$$

$$n = p = 2,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$$

Sada se može izračunati provodnost

$$\kappa = |e| (n \mu_n + p \mu_p)$$

$$\kappa = 1,603 \times 10^{-19} \text{ As} (1800 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 2,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3} + 3800 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 2,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3})$$

$$\kappa = 2,24 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$$

Primjer 7.

Uzorak nekog intrinzičkog poluvodiča dug je 5 cm, a površina presjeka mu iznosi 2 mm². Potrebno je izračunati otpor koji taj uzorak pruža, kod sobne temperature, prolasku električne struje ako raspolažemo sa sljedećim podacima:

Za intrinzički poluvodič vrijedi: $n_i = p_i = 2,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$

Pokretljivost elektrona: $\mu_n = 3600 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Pokretljivost šupljina: $\mu_p = 1800 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Naboj elektrona: $|e| = 1,603 \times 10^{-19} \text{ As}$

Rješenje

Provodnost poluvodiča računa se prema izrazu:

$$\kappa = |e| (n \mu_n + p \mu_p)$$

$$\kappa = 1,603 \times 10^{-19} \text{ As} (2,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3} \times 3600 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} + 2,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3} \times 1800 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

$$\kappa = 0,022 \text{ S cm}^{-1}$$

Otpor računamo iz izraza:

$$R = \frac{1}{\kappa} \times \frac{l}{S} = \frac{1}{0,022 \text{ S cm}^{-1}} \times \frac{5 \text{ cm}}{0,02 \text{ cm}^2}$$

$$\mathbf{R = 11363,6 \, \Omega}$$