

Kako se u obradi elektroerozijom elektroda i izradak ne do diraju, proces je idealan za korigiranje malih grešaka u položaju i smjeru već izbušenih provrti i uvrta a da pri tome alat ne »pobjegne« u prvobitni provrt ili uvrt, čemu je sklon u radu s konvencionalnim bušilicama. Iz istog razloga elektroerozija može se ekonomično primijeniti za odstranjivanje slomljenih svrdala ili zatika bez toplinske obrade.

Prednosti obrade elektroerozijom u usporedbi s konvencionalnim metodama mnogobrojne su. Tako tvrdoča i žilavost metala nije u obradi erozijom ni od kakvog značenja; elektroerozijom mogu se vrlo tačno izvesti i složeni geometrijski oblici, čak i u metalima koji se inače ne mogu obradivati konvencionalnim postupcima; elektroerozija omogućava relativno lako bušenje zakrivljenih rupa u vrlo uskim procjepima; kako se elektroerozijom mogu obradivati i najtvrdi metali, toplinska obrada (npr. kaljenje) može se izvesti prije obrade elektroerozijom i time izbjegći da se termičkom obradom deformira gotov izradak; kako u obradu erozijom alat nije u dodiru s izratkom, ovaj za to vrijeme nije izložen ni mehaničkim naprezanjima, pa to omogućava obradu i vrlo krtih dijelova bez opasnosti od loma.

Obrada elektroerozijom ima i nedostataka u usporedbi s konvencionalnim postupcima. Tako se elektroerozijom mogu obradivati samo električki vodljivi materijali, duboki uvrti i povrti malog promjera teško se mogu izvesti s dovoljnom tačnošću, a za uspješno rješavanje tehnoloških problema pri tome je potrebno određeno iskustvo.

LIT.: Б. Р. Лазаренко, Н. И. Лазаренко, Электроискровая обработка металлов, Москва-Ленинград 1950. — В. Н. Гусев, Анондомеханическая обработка металлов, Москва-Ленинград 1952. — Б. Т. Гуткин, Автоматизация электроискровых и анондомеханических станков, Москва-Ленинград 1952. — Б. И. Кан, И. Г. Космачев, Анондомеханическая чистовая обработка металлов, Москва-Ленинград 1952. — Ј. Чудоба, Elektro-erosive Metallverarbeitung, Berlin 1953. — А. Л. Лившиц, Электроэрзационная обработка металлов, Москва 1957. — В. С. Лев, Пути повышения производительности электроискровой обработки материалов, Ленинград 1958. — Ј. С. Spizig, Der gesteuerte elektroerosive Metallabtrag, Stuttgart 1958. — H. Opitz u. Mitarb., Elektroerosive Bearbeitung (11. Forschungsber. des Lab. f. Werkzeugmaschinen u. Betriebslehre, Aachen), Essen 1958; Fundkennersche Bearbeitung von Werkzeugstoffen (19. Forschungsber. d. Lab. f. Werkzeugmaschinen u. Betriebslehre, Aachen), Essen 1961. — Е. М. Левинсон, Электроэрзационная обработка металлов, Ленинград 1961. — И. Г. Космачев, Обработка металлов анондомеханическим способом, Москва-Ленинград 1961. — Академия наук СССР, Проблемы электрической обработки материалов, Москва 1962. — Л. Я. Попилов, Справочник по электрическим и ультразвуковым методам обработки материалов, Москва-Ленинград 1963. — Е. М. Левинсон, В. С. Лев, Электроэрзационное оборудование, Москва 1965. — VDE-Richtlinie 3400: Elektroerosive Bearbeitung, Düsseldorf 1965. — VDI-Lehrgangshandbuch: Elektrisch abtragende Bearbeitungsverfahren, Düsseldorf 1965. — В. Г. Гуткин, Электронпульсная обработка металлов, Москва 1970. — И. П. Григорчук, Электроконтактная обработка металлов, Москва 1970. — Е. М. Левинсон, В. С. Лев, Электроэрзационная обработка металлов, Москва 1970. — Н. Ф. Олоринский, Генераторы импульсов, Москва 1970.

Z. Kos

ELEKTROKEMIJA, grana fizikalne kemije koja se bavi proučavanjem stanja i procesa u kojima istovremeno nastupaju međusobno uvjetovane kemijske i električne pojave.

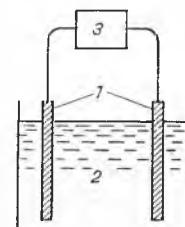
Budući da je materija sastavljena od električki nabijenih čestica, prema upravo navedenoj širokoj definiciji cijela bi se kemija, u biti, mogla smatrati elektrokemijom. Prema najojužoj, strogoj definiciji, elektrokemija bi obuhvaćala samo proučavanje procesa koji se zbivaju pri prolazu električne struje na granici između elektronskih vodiča elektriciteta (vodiča prvog reda, uglavnom metal) i ionskih vodiča (vodiča drugog reda, otopina ili talina elektrolita), tj. proučavanje kemijskih reakcija u kojima, kao reaktanti ili produkti reakcije sudjeluju i ioni i elektroni. Međutim, činjenica je da elektrokemičari donedavna nisu teorijski prvenstveno izučavali te procese (reakcije), nego su se najviše bavili (i postizali velike uspjehe) ispitivanjem i tumačenjem svojstava ionskih vodiča (osobito otopina elektrolitâ) i pojava na granici između vodiča jedne i druge vrste kad struja kroz nju ne prolazi, tj. kad voda ravnoteža. Iz tog historijskog razloga uobičajilo se pojmom elektrokemije stvarno obuhvaćati, pored ispitivanja reakcija na granici među vodičima objiju vrsta, također dio fizikalne kemije ionskih otopina (koji se odnosi na prenos elektriciteta kroz te otopine) i ispitivanje ravnotežnog stanja na granici vodiča. Staviše, onaj dio sadržaja pojma koji prema najojužoj definiciji uopće ne spada u elektrokemiju, u tako šire razgraničenoj, konvencionalnoj elektrokemiji zauzima je kroz dugo vrijeme najveći prostor u njezinu centru. Preporod koji je doživjela elektrokemija u pedesetim godinama ovog stoljeća time što je ispitivanje mehanizma elektrokemijskih reakcija na granici vodiča prvog i drugog reda došlo u centar pažnje elektrokemičara, i brz razvoj tog dijela fizikalne kemije, opravdavaju nazor da će u nedalekoj budućnosti pojma elektrokemije biti općenito sveden na opseg manji od konvencionalnoga.

Elektrokemijski sistem. Elektrokemijski se procesi zbivaju u okviru elektrokemijskog sistema, koji je shematski prikazan na sl. 1.

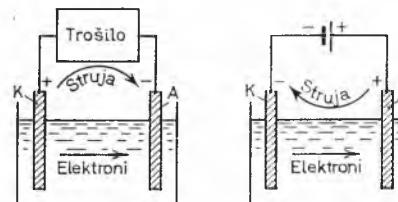
U tekućim vodičem drugog reda (otopinu ili talinu elektrolita) zaronjena su dva vodiča prvog reda (metalni štapovi, ploče ili sl.), takozvane elektrode, koje su izvan tekućine vodljivo spojene vanjskim strujnim krugom. Pri prolazu struje kroz sistem, s

jedne elektrode, koja se zove katoda, elektroni prelaze u otopinu ili talinu elektrolita (elektrokemičari često kažu kratko: »u elektrolit»); na drugu elektrodu, anodu, elektroni prelaze iz elektrolita. (Sa gledišta elektrolita katoda je, dakle, izvor, a anoda ponor elektrona.) Elektroni koji na katodi prelaze u elektrolit učestvuju kao reaktanti u katodnoj elektrokemijskoj reakciji spajajući se s neutralnim atomima ili molekulama u električki nabijene čestice, ione, odnosno, povećavajući negativni ili smanjujući pozitivni naboј prisutnih iona. [Takve se reakcije u kemiji nazivaju redukcijama, posrijedi je dakle katodna (elektrokemijska) redukcija.] Elektroni koji na anodu prelaze iz elektrolita produži su reakcije kojom se ioni izbijaju dajući neutralne atome ili molekule, odnosno, kojom se smanjuje negativni ili povećava pozitivni naboј iona. [Budući da se takve reakcije nazivaju oksidacijama, riječ je o anodnoj (elektrokemijskoj) oksidaciji.] S katode na anodu kroz elektrolit prenose se elektroni u obliku naboja iona (to je bit ionske vodljivosti elektrolita), s anode na katodu vraćaju se elektroni kroz vanjski krug struje uslijed elektronske vodljivosti metalnih vodiča.

Budući da je broj elektrona koji učestvuje u elektrokemijskim reakcijama na anodi i na katodi nužno jednak, sumarna reakcija koja se zbiva u elektrokemijskom sistemu, tj. zbroj anodne i katodne reakcije, jednaka je jednoj kemijskoj reakciji koja se odvija bez posredovanja električne struje. I obrnuto: kemijska reakcija provedena u elektrokemijskom sistemu odvija se kao zbroj dviju dionih reakcija koje se odvijaju na odvojenim mjestima, elektrodama tog sistema. Pri tome reakcije koje se odvijaju spontano (kojima je reakcijski rad $\Delta G < 0$, v. *Termodinamika*) daju električnu energiju koja se u vanjskom krugu struje troši, a reakcije koje se odvijaju samo ako se sistemu dovodi energija ($\Delta G > 0$) u elektrokemijskom sistemu se provode tako da mu se dovodi energija iz izvora istosmjerne struje u vanjskom strujnom krugu. Elektrokemijski sistem kojim se proizvodi energija zove se galvanski članak, galvanski element, elektrokemijski strujni generator (v. *Baterija, električna*); elektrokemijski sistem u kojemu se provodi neka kemijska reakcija s pomoću električne energije zove se elektrolitska čelija, elektrolizer ili elektrokemijski reaktor. Pravokutnik u vanjskom krugu na shemi sl. 1 prikazuje, dakle, neko trošilo električne energije ako je prikazani elektrokemijski sistem galvanski članak, a izvor istosmjerne struje ako je taj sistem elektrolitska čelija.



Sl. 1. Elektrokemijski sistem. 1 Elektrode, 2 elektrolit, 3 izvor ili trošilo struje



Sl. 2. Galvanski članak i elektrokemijski reaktor.
K katoda, A anoda

Iz sl. 2 razabire se da je u galvanskom članku anoda za trošilo izvor elektronâ, dakle negativni pol članka (katoda je, prema tome, pozitivni pol), a u elektrolitskoj čeliji katoda je spojena s negativnim polom izvora struje (anoda, prema tome, s pozitivnim polom). Iz toga se vidi da su nazivi katoda i anoda određeni prirodom reakcije na elektrodi (redukcija ili oksidacija), a ne njezinim polaritetom.

Nazive anoda i katoda — kao i nazive elektroliza, elektrolit (grč. λύσις razdvajam, λύσις lysis razdvajanje), elektroda (grč. ὅδος hodos, put, prilaz) i ion (grč. τὸν τὸν ion, on što hoda, putuje) uveo je u nauku M. Faraday. Budući da je prema konvenciji smjer struje jednak smjeru u kojem se prenosi pozitivni elektricitet (dakle suprotan smjeru prenosa elektrona), anoda je prilaz struje koji se nalazi uzvodno (grč. ἀνά ana uz), a katoda prilaz nizvodno (grč. κατά kata niz); ioni koji putuju uz struju prema anodi zovu se anioni, ioni koji putuju niz struju prema katodi, kationi. Otopina elektrolita uz anodu (anodni elektrolit) naziva se skraćeno anolit, a otopina uz katodu (katodni elektrolit) katolit.

Podjela elektrokemije. Razmatranje zbivanja u elektrokemijskom sistemu može se logično podijeliti na razmatranje stanja i pojave na elektrodama (na površini elektroda i u međufaznom području između čvrste elektrode i tekućeg elektrolita) i razmatranje stanja i pojave u elektrolitu između elektroda. Onaj dio konvencionalno (šire) definirane elektrokemije koji se bavi stanjima i pojavama na elektrodama nazvan je *elektrodička*; ona predstavlja elektrokemiju u užem, strožem smislu riječi. Onaj dio konvencionalno definirane elektrokemije koji se bavi stanjima i zbivanjima u elektrolitu naziva se *ionikom*. U okviru elektrodičke može se još razlikovati dio koji se bavi stanjima i pojavama na površini elektrode i u međufaznom području kad električna ravnoteža nije poremećena dovodenjem ili odvodenjem elektronâ (npr. kad vanjski krug nije zatvoren) i onaj dio elektrodičke koji se bavi pojavama na elektrodama i u međufaznom području kad je ravnoteža kontinuirano remećena dovodenjem elektronâ u to područje, odn. odvodenjem elektronâ iz njega, te nastupaju elektrokemijske reakcije.

Pojave u posljednjem dijelu elektrokemijskog sistema, vanjskom strujnom krugu, nisu predmet elektrokemije ni u najširem smislu te riječi.

Prikaz se elektrokemije ranije običavao dijeliti prema tome da li se elektrokemijskim sistemom koji se razmatra proizvodi električna energija na račun reakcijskog rada neke kemijske reakcije ili se u njemu provodi neka kemijska reakcija na račun električne energije doveđene izvana iz nekog izvora istosmrnje struje. Takva podjela prikladna je za prikaz elektrokemijske tehnologije, ali nije prikladna za prikaz suvremenе teorijske elektrokemije, jer su elektrokemijske pojave u objema vrstama elektrokemijskih sistema identične, a okolnosti koje uzrokuju razlike među pojavama bilo u kojem elektrokemijskom sistemu nisu pri toj podjeli uzete u obzir.

Značenje elektrokemije. Elektrokemija se u okviru kemije nalazi na samoj granici prema fizici, ona je tipična interdisciplinska grana nauke. To znači da ma kako mi razgraničili pojam elektrokemije, uže ili šire, granična će linija uvijek prolaziti kroz mnoga područja fizike: termodinamiku, atomsku fiziku, kvantnu i statističku mehaniku, hidrodinamiku, elektrostatiku, kristalografsku, fiziku površina, itd. Za objašnjenje i formuliranje zakonitosti elektrokemijskih pojava potrebno je znanje iz svih tih graničnih naučnih disciplina. Obrnuto, rezultati su elektrokemije bitno utjecali na razvoj kako drugih grana fizičke kemije tako i nekih dijelova fizike i drugih nauka. Treći je zakon termodinamike, npr., formuliran na osnovi opažanja promjena entalpije i slobodne energije elektrokemijskih sistema s promjenom temperature, koloidika bitno zavisi od elektrokemije međufaznih područja, kinetika ionskih reakcija prošireno je područje ionike itd. U novije vrijeme spoznato je da elektrokemijske pojave imaju bitnu ulogu u biološkim sistemima; konstituirala se tzv. *bioelektrokemija*, od koje se očekuju odgovori na mnoga temeljna pitanja u biologiji. U geologiji neke vrste gibanja tla tumače se primjenom koloidike, a preko nje elektrokemije. Tehnička elektrokemija zahvaća dio kemijske tehnologije i metalurgije: hidrometalurgija je cijela dio tehničke elektrokemije, a u piro-metalurgiji se danas heterogene reakcije u talinama (rastaljenim troskama i metalima) tumače kao elektrokemijske. Među danas najznačajnije tehničke primjene elektrokemije ide zaštita metalâ od korozije. U budućnosti će možda još važnija biti uloga gorivnih elemenata, elektrokemijskih sistema s pomoću kojih će se tehnička goriva spaljivati na običnoj ili malo povišenoj temperaturi, bez razvijanja štetnih dimnih plinova, i izravno proizvoditi električna energija uz kudikamo bolje iskorištenje kemijske energije goriva nego što je to i teorijski moguće kad se električna energija prizvodi zaobilazno preko mehaničke.

Ta primjena elektrokemije očekuje se da će spasiti čovječanstvo od nezgodnih — prema nekim i katastrofalnih — posljedica spaljivanja goriva u ognjištima i motorima: zagadjavanja sredine od koje i u kojoj čovječ živi, promjene sastava atmosfere a time i njezine temperature, iscrpljenja zaliha prirodnih goriva.

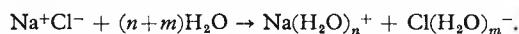
(Pobliže o svemu tome v. odgovarajuće članke u ovoj enciklopediji. O drugim primjenama elektrokemije v. i članke *Elektrodijaliza*, *Elektrokemijska obrada*, *Elektrokinetičke operacije*.)

IONIKA

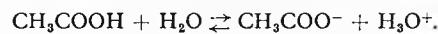
Ionika kao dio (konvencionalno definirane) elektrokemije izučava ona svojstva električki vodljivih otopina i talina koja su relevantna za njihovo ponašanje u sklopu elektrokemijskog sistema i tumači ta svojstva stanjem i ponašanjem ionâ u tim tekućinama.

Elektroliti. Električki vodljive otopine i taline nastaju otpanjem i taljenjem tvari koje se nazivaju elektrolitima. Prema njihovoj strukturi u čistom stanju, elektroliti se mogu podijeliti na dvije vrste: prave i potencijalne.

Pravi elektroliti ili ionofori (grč. »nosioци ionâ«) jesu čvrste tvari kojima se kristalna rešetka sastoji od ionâ (v. Atom, TE 1, str. 470). Ako se takva rešetka razori grijanjem, tj. ako se pravi elektrolit rastali, dobije se tekućina koja se sastoji samo od ionâ, te je stoga električki vodljiva. Ako se kristalna rešetka pravog elektrolita razori time što se sile kojima su ioni među sobom vezani prevladaju silama između dipolnih (ili kvadrupolnih) molekula polarnog otapala i ionâ u rešetki, tj. kad se pravi elektrolit otopi u polarnom otapalu, dobije se otopina u kojoj se osim molekula otapala nalaze gotovo isključivo među sobom nepovezani (solvatirani) ioni, raniji sastojci rešetke; takve su otopine, zbog toga, također vodljive i vodljivost im je praktički nezavisna od koncentracije otopine. Tipični su pravi elektroliti gotovo sve soli; disocijacija natrijum-klorida u vodi mogla bi se, npr., formuliратi ovako:



Potencijalni elektroliti ili ionogeni (grč. »proizvoditelji ionâ«) jesu kemijski spojevi koji se i u čvrstom i u tekućem (rastaljenom) stanju sastoje od neutralnih molekula sastavljenih od atoma među sobom vezanih u biti neionskim vezama, te stoga, kad su čisti, ni rastaljeni ne vode električnu struju, ali otopljeni u pogodnom otapalu reagiraju s njime uz postanak električki nabijenih čestica, ionâ. Tipični su potencijalni elektroliti organske kiseline; octena kiselina, npr., u vodenoj je otopini disocirana u ione zbog reakcije s vodom prema ovoj jednadžbi:



Zbog toga što je ta reakcija reverzibilna, koncentracija ionâ u ravnotežnom stanju, a prema tome i vodljivost otopine, zavisi od koncentracije octene kiseline, tj. od njezine količine u odnosu prema količini vode; ravnotežno stanje, a prema tome također koncentracija ionâ i električna vodljivost uz danu koncentraciju elektrolita, načelno je različito za različite potencijalne elektrolite i za različita otapala. Tako je razrijedena otopina octene kiseline u vodi razmjerno malo vodljiva (ravnoteža je pomaknuta ulijevo), a njezina je razrijedena otopina u tekućem amonijaku jako vodljiva; razrijedena otopina klorovodika u vodi (solna kiselina) ima razmjerno veliku električnu vodljivost, a njezina otopina u ledenoj octenoj kiselinji, malu.

U literaturi se danas još vrlo često nalazi podjela elektrolita na jake i slabe, prema tome da li je električna vodljivost njihovih otopina velika i od koncentracije malo zavisna ili mala i od koncentracije jako zavisna. Ta je podjela uvedena u vrijeme kad se voda smatrala jedinim otapalom koje ionizira elektrolite i uz tu je pretpostavku jednoznačna: *jaki elektroliti* su svi pravi elektroliti i oni potencijalni koji voda jako disocira (mineralne kiseline i baze), a *slabi elektroliti* svi ostali potencijalni elektroliti (npr. organske kiseline). Budući da isti elektrolit — kako je malo prije spomenuto — može davati u jednom otapalu jako vodljivu, a u drugom slabo vodljivu otopinu, podjela elektrolita na jake i slabe danas općenito nije više jednoznačna. U nastavku ovog članka bit će govor o vodenoj otopinama, pa će stoga biti praktično upotrebljavati izraz „jaki elektroliti“ za pravi elektroliti i potencijalni elektroliti koji je u vodenoj otopini unutar širokih granica koncentracije u velikoj mjeri disocirani na ione, i „slabi elektroliti“ za ostale potencijalne elektrolite.

Kako se vidi, električna je vodljivost za elektrokemiju najvažnije svojstvo ionskih otopina. Nju općenito određuju dva činioča: broj prenosilaca naboja (ionâ) i njihova pokretljivost (brzina kretanja). U otopinama »jaka« elektrolita, koji su (kako je naprijed izloženo) u vodenoj otopini praktički potpuno disociirani na ione, broj se ionâ s ukupnom (analitičkom) koncentracijom elektrolita malo mijenja, ali se pokretljivost ionâ mijenja s koncentracijom zbog toga što ioni, prisutni u velikom broju, jedan na drugi djeluju, i to s tim više što im je koncentracija veća, tj. što su bliže jedan drugome. Potencijalni elektroliti (osim jaka kiselina i baza) u vodenoj otopini malo su disociirani na ione (reakcijom između vode i neutralne molekule elektrolita), njihovi ioni stoga po pravilu jedan na drugi ne djeluju (pogotovo ako je otopina razrijedena), pa se promjena pokretljivosti s promjenom koncentracije može u prvom približenju zanemariti, ali se broj prisutnih prenosilaca naboja, ionâ, s koncentracijom mijenja kako se ravnoteža reverzibilne reakcije između neutralnog elektrolita i vode mijenja s koncentracijom prema zakonima kemijske ravnoteže.

Teorija otopinā slabih elektrolita. Teorija elektroličke disocijacije. Kako se iz upravo rečenog vidi, teorija vodljivosti otopina mora za jake elektrolite biti zamršenja nego za slabe, jer dok je za izvođenje zakona u teoriji slabih elektrolita uvelike dovoljno poznati zakone kemijske ravnoteže koje pruža termodynamika, za tumačenje ponašanja jake elektrolita u otopini potrebno je znati ne samo kako i zašto na ione i elektrolite djeluju molekule otapala, nego također kako i zašto ti ioni djeluju jedni na druge, tj. potrebno je steći više ili manje jasnu sliku o strukturi i energetici ionske otopine.

Za razvoj teorijske elektrokemije mora se stoga smatrati sretnom okolnošću što se prva teorija ionskih otopina, teorija elektroličke disocijacije (Arrhenius 1887), osnivala poglavito na pokusima s otopinama organskih kiselina, tipičnih slabih, potencijalnih elektrolita. Prema toj teoriji molekule elektrolita u vodenoj se otopini spontano raspadaju na električno nabijene ione, pri čemu raspad elektrolita (elektrolička disocijacija) po pravilu nije potpun, nego se u otopini između iona i molekula otapala i elektrolita uspostavlja ravnoteža. Disocijacijom nastali ioni, putujući u električnom polju prema elektrodama, prenose električne naboje i u svom su djelovanju nezavisni od prisutnosti trećih iona u otopini. Na tim pretpostavkama izgrađena je teorija vodljivosti (razrijedjenih) otopina (slabih) elektrolita uz primjenu Ohmovog zakona i zakonā kemijske ravnoteže.

Električna vodljivost otopina potencijalnih elektrolita. Količina elektriciteta prenesena kroz elektrokemijski sistem u jedinicu vremena (jakost struje I) zavisi od vodljivosti G tekućeg elektrolita i napona U među elektrodama prema Ohmovu zakonu: $I = U G$. Pri tome je $G = \gamma A/l$, gdje je γ specifična vodljivost svojstvena otopini elektrolita, A dužina a l presjek stupca elektrolita kroz koji teče električna struja. (Umjesto vodljivosti i specifične vodljivosti upotrebljavaju se i recipročne veličine: otpor $R = 1/G$ i specifični otpor $\rho = 1/\gamma$.) U tabl. 1 navedene su vrijednosti

Tablica 1
SPECIFIČNA VODLJIVOST VODENIH OTOPINA
NEKIH ELEKTROLITA
koncentracije 0,01 mol/l, na temperaturi 18 °C

Elektrolit	HCl	KOH	KCl	NH ₄ OH	CH ₃ COOH
Specifična vodljivost, mS/cm	3,68	2,28	1,22	0,097	0,145

specifične vodljivosti vodenih otopina nekih elektrolita jednake koncentracije; vidi se koliko se razlikuju vodljivosti otopina slabih elektrolita (amonijska NH₄OH i octene kiseline CH₃COOH) od otopina jake elektrolita (otopinā pravog elektrolita KCl i dvaju jake elektrolita, kalijumske lužine KOH i solne kiseline HCl). U drugom stupcu tabl. 2 navedene su specifične vodljivosti otopinā octene kiseline različitih koncentracija. Vidi se da specifična vodljivost raste s analitičkom koncentracijom (s apsolutnim porastom broja prenosilaca naboja), ali ne proporcionalno, nego sporije, što znači da se s povišenjem koncentracije smanjuje relativni broj prenosilaca naboja, broj ionā, u odnosu prema broju nedisociiranih molekula. To se djelovanje promjene relativnog broja prenosilaca naboja s promjenom koncentracije izražava molarnom i ekvivalentnom vodljivošću otopina, koje su definirane jednadžbama

$$\Lambda_m = \frac{\gamma}{c}, \quad \Lambda_e = \frac{\gamma}{cz}, \quad (1)$$

gdje je Λ_m molarna, Λ_e ekvivalentna vodljivost, c molarna koncentracija, a z broj ekvivalenta u molu. (cz je ekvivalentna koncentracija).

Kad se ova veličinska jednadžba upotrebljava kao brojčana, numeričke vrijednosti treba u nju uvrstiti u koherentnim jedinicama, npr. γ u S/m i c u kmol/m³, te se dobiti Λ_m u Sm²/kmol; ili γ u S/cm i c u mol/cm³, pa se Λ_m dobiti u Sm²/mol. Ako se c izražava (kako je to uobičajeno) u mol/l, treba, da bi se dobiti Λ_m u Sm²/mol, upotrijebiti brojčanu jednadžbu

$$\Lambda_m = \frac{1000 \gamma}{c}.$$

U nastavku ovog članka bit će slovom Λ (bez indeksa) označena ekvivalentna vodljivost.

U posljednjem stupcu tabl. 2 vidi se kako ekvivalentna vodljivost raste s razrijedenjem zbog toga što se s razrijedenjem sve veći broj neutralnih molekula raspada na ione. Jednadžba za ekvivalentnu vodljivost može se pisati i ovako: $\Lambda = \gamma V$, gdje je V volumen tekućine u kojemu je sadržan jedan ekvivalent elektrolita. Ekvivalentna vodljivost u Sm²/val brojčano je, dakle, jednaka vodljivosti (u S) otopine smještene između dvije planarne elektrode koje su jedna od druge udaljene 1 cm, a imaju toliku površinu da se između njih može smjestiti volumen tekućine (u cm³) koji sadrži jedan ekvivalent elektrolita. Razrijedenjem otopine njezina se ekvivalentna vodljivost ne mijenja ako se ne mijenja broj prenosilaca naboja, jer se djelovanje porasta površine elektroda na vodljivost uslijed povećanog volumena ukida smanjenjem broja prenosilaca naboja po jedinicu volumena. Ako, dakle, razrijedenjem nastaje povećanje ekvivalentne vodljivosti, to znači da se daljom disocijacijom povećao broj prenosilaca naboja, a povećanje ekvivalentne vodljivosti mjeri je za povećanje disocijacije. (To sve vrijedi, dakako, i za molarnu vodljivost.)

S porastom razrijedenja, vrijednost ekvivalentne vodljivosti teži prema nekoj maksimalnoj graničnoj vrijednosti Λ_0 :

$$\Lambda_0 = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\gamma}{c}.$$

Λ_0 je očito ekvivalentna vodljivost elektrolita koji je potpuno disociiran na ione. Stupanj disocijacije elektrolita α ($0 \leq \alpha \leq 1$), omjer između broja molekula elektrolita koje su se disocijirali raspolaze i ukupnog broja molekula elektrolita (raspalih i nepromijenjenih) u otopini, može se očito izračunati iz jednadžbe

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}. \quad (2)$$

Λ_0 može se odrediti ekstrapolacijom krivulje c, Λ do $c = 0$.

Tablica 2
VODLJIVOST OCTENE KISELINE
U ZAVISNOSTI OD KONCENTRACIJE
na 18 °C

Koncentracija mol/l	Specifična vodljivost mS/cm	Ekvivalentna vodljivost Sm ² /mol
0,01	0,145	14,5
0,03	0,255	8,50
0,08	0,417	5,22
0,10	0,467	4,67

Prema zakonu o djelovanju masa (v. *Termodinamika*) u ravnotežnom stanju između koncentracijā sudionika u reverzibilnoj reakciji disocijacije binarnog elektrolita,

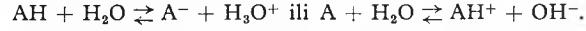


postoji, ako su te koncentracije male (a samo je o razrijedenim otopinama riječ u Arrheniusovoj teoriji), relacija

$$\frac{[A^-][B^+]}{[AB]} = K_e \quad (3)$$

gdje su $[A^-]$, $[B^+]$ i $[AB]$ ravnotežne koncentracije sudionika u reakciji a K_e je konstanta ravnoteže, ovdje zvana konstanta disocijacije.

Kako danas znamo, djelomična je disocijacija posrijedi samo kod (slabih) potencijalnih elektrolita i ona se zbiva prenosom protonā prema reakciji



Za ravnotežu npr. prve od te dvije reakcije, prema zakonu o djelovanju masa, vrijedi jednadžba

$$\frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH][H_2O]} = K_e'$$

ili, budući da se u razrijenoj otopini može smatrati koncentracija vode konstantnom, $[H_2O] = \text{konst.}$,

$$\frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = K_e. \quad (4)$$

Ako je a stupanj disocijacije a c analitička koncentracija elektrolita, vrijede jednadžbe

$$[A^-] = [H_3O^+] = a c, \quad [AH] = c(1 - a).$$

Ako se to uvrsti u jednadžbu (4), dobije se

$$\frac{a^2}{1 - a} \cdot c = K_c,$$

ili, sa $\alpha = A/A_0$,

$$\frac{(A/A_0)^2 c}{1 - A/A_0} = \frac{A^2 c}{A_0(A_0 - A)} = K_c. \quad (5)$$

To je tzv. Ostwaldov zakon razrjeđenja, s pomoću kojeg se može izračunati konstanta disocijacije iz mjerena vodljivosti razrjeđene otopine binarnog potencijalnog elektrolita. Jedn. (5) vrijedi za slučaj kad od jedne molekule elektrolita nastaju disocijacijom dva iona. Ako disocijacijom nastaje od jedne molekule elektrolita p ionâ, Ostwaldov zakon razrjeđenja dobiva oblik

$$K_c = \frac{A^p c^{p-1}}{A_0^{p-1} (A_0 - A)}.$$

Jednadžba (2) postavljena je uz pretpostavku da je promjena vodljivosti s koncentracijom uzrokovana isključivo promjenom disocijacije pri promjeni koncentracije, a da je zanemarljiv utjecaj djelovanja jednih iona na druge i, prema tome, utjecaj promjene tog djelovanja s promjenom koncentracije. Ta pretpostavka vrijedi kad je konstanta disocijacije K_c mala (kad je potencijalni elektrolit »vrlo slab«) i kad mu je koncentracija c vrlo mala. Kad je konstanta disocijacije potencijalnog elektrolita i/ili njegova koncentracija veća (srednje jaki i jaki potencijalni elektroliti), omjer A/A_0 nema više značenje stupnja disocijacije nego se naziva koeficijentom vodljivosti i označuje slovom φ :

$$\frac{A}{A_0} = \varphi. \quad (6)$$

Time se okolnosti približavaju, ili i izjednačavaju s okolnostima u otopinama pravih (jakih) elektrolita.

Kohlrausch je za jake elektrolite empirijski našao zakon

$$A = A_0 - a \sqrt{c}, \quad (7)$$

tj. ako se u pravokutnom koordinatnom sistemu nanese ekvivalentna vodljivost otopine iznad drugog korijena njezine koncentracije, dobije se pravac s koeficijentom smjera a (različitim za različite elektrolite), a odsječak na osi ordinata jednak je graničnoj ekvivalentnoj vodljivosti A_0 . c je, u stvari, koncentracija prenosilaca naboja, koja je za jake elektrolite (jer su praktički potpuno disociirani) jednak analitičkoj koncentraciji. Za slabije potencijalne elektrolite, koji su samo djelomično disociirani, treba umjesto jedn. (7) pisati:

$$A = A_0 - a \sqrt{ac}. \quad (8)$$

To znači da je φ u jedn. (6) jednak

$$\varphi = 1 - \frac{a}{A_0} \sqrt{ac}. \quad (9)$$

Teorija jakih elektrolita kasnije je dokazala da je jedn. (7) jedan oblik Debye-Hückel-Onsagerove jednadžbe, o kojoj će dalje još biti govor.

S pomoću jedn. (8) može se, pošto se grafički odrede A_0 i a , izračunati stupanj disocijacije a mnogo tačnije nego ekstrapolacijom ekvivalentne vodljivosti A_0 na koncentraciju $c = 0$.

Razumljivo je da za jače elektrolite i velike koncentracije slabih ne vrijedi ni Ostwaldov zakon razrjeđenja, tj. vrijednosti od K_c koje se izračunavaju iz njihove vodljivosti nisu konstantne, nego se mijenjaju s promjenom koncentracije.

Teorija otopina jakih elektrolita. Termodinamika uči da kemijski potencijal μ (parcijalna slobodna entalpija) po molu jedne odredene vrste iona i u idealnoj otopini (npr. razrjeđenoj otopini slabog elektrolita) iznosi

$$\mu_{is} = \mu_i^\circ + RT \ln x_i,$$

gdje je x_i molarni razlomak (udio) iona, a μ_i° je kemijski potencijal iona u standardnom stanju. Prije nego što je razvita teorija

jakih elektrolita, zakoni idealnih otopina (a tako i razrijedenih otopina slabih elektrolita) održani su na snazi sasvim formalno i za neidealne otopine (kao što su otopine jakih elektrolita) teko da se molarni razlomak (udio) korigira jednim empirijskim faktorom f_i (zvanim faktorom aktiviteta) i tako korigirana koncentracija $f_i x_i = a_i$, zvana aktivitet, uvrstila umjesto koncentracije u analitičke izraze zakonitosti idealnih otopina, npr. u izraz za kemijski potencijal promatranih iona i jakog elektrolita:

$$\begin{aligned} \mu_{ij} &= \mu_i^\circ + RT \ln a_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i f_i = \\ &= \mu_i^\circ + RT \ln x_i + RT \ln f_i. \end{aligned} \quad (10)$$

Razlika između kemijskih potencijala iona u realnoj i u idealnoj otopini,

$$\mu_{is} - \mu_{i0} = RT \ln f_i, \quad (11)$$

mjera je za veličinu međuinskog djelovanja u otopini jakog elektrolita, djelovanja koje uzrokuje njezin odstupanje od zakona idealnih otopina. Takvu mjeru predstavlja i faktor aktiviteta prema gornjoj jednadžbi, koja daje njegovo fizikalno značenje. Zadača je teorije jakih elektrolita da dade objašnjenje za povećanje kemijskog potencijala iona u otopinama tih elektrolita i da omogući izračunavanje tog povećanja, a time i faktora aktiviteta, iz poznatih fundamentalnih veličina.

Ako se koncentracija izrazi, mjesto molarnim razlomkom x , brojem mоловa ottopljenog elektrolita u litri otopine (molaritetom c) ili na kilogram otapala (molalitetom m), vrijednost μ_i° u jedn. (10) su druge, a na mjesto faktora f dolazi faktor γ_m , odn. γ_m .

Debye-Hückelova teorija jakih elektrolita (1923) prva je u rješavanju tog zadatka postigla velik uspjeh. U prvoj aproksimaciji ta teorija pretpostavlja ovaj pojednostavjeni model sličan u otopini jakih elektrolita: Elektrolit je u otopini potpuno disociiran na ione, promatrani ion predstavlja električki nabijenu materijalnu tačku, a ostatak elektrolita u odnosu prema njemu predstavlja kontinuum koji je u velikoj udaljenosti od promatranoj ionu dielektrik s dielektričnošću jednakom dielektričnosti otapala, a u susjedstvu promatranoj ionu ima prostorni naboј predznaka suprotnog njegovome. (Taj je naboј uzrokovan prisutnošću viška ionâ suprotnog predznaka, pa se kaže da je promatrani ion okružen »ionskim oblakom» suprotnog predznaka.) Između naboja promatranoj ionu i naboja ionskog oblaka djeluju samo Coulombove elektrostatičke sile, a energija tog djelovanja mala je u odnosu prema termičko-kinetičkoj energiji kT (k je Boltzmannova konstanta, a T apsolutna temperatura).

Razlika kemijskih potencijala (parcijalne slobodne entalpije) $\mu_{ij} - \mu_{is}$ između ionâ u realnoj i u idealnoj otopini može se smatrati (prema pretpostavci da između iona i njegovog ionskog oblaka djeluju samo elektrostatičke sile) jednakom razlici u sadržaju električne energije jednog mola iona u realnoj otopini (kad na njega djeluje njegov ionski oblak) i u idealnoj otopini (kad nikakvi drugi ioni na nj ne djeluju). Električna energija nabijenog tijela, tj. rad koji treba utrošiti da se to tijelo električki nabije, jednak je polovici umnoška njegovog naboja i njegovog potencijala (v. Elektricitet, statički, TE 3, str. 582). Električni naboј jednog iona iznosi $z_i e_0$, gdje je z valencija iona i e_0 elementarni električni naboј; električni naboј jednog mola iona iznosi $N_A z_i e_0$ (N_A je Avogadrovo broj, broj ionâ u jednom molu), pa vrijedi jednadžba

$$\mu_{ij} - \mu_{is} = \frac{N_A z_i e_0}{2} \psi, \quad (12)$$

gdje je ψ razlika između potencijala iona u realnoj i u idealnoj otopini.

Ako se u jedinici volumena otopine u promatranoj tački (volumenskom elementu), nalazi broj n_i ionâ i ($i = 1, 2, 3, \dots, n$) od kojih svaki ima naboј $z_i e_0$, gustoća ρ_e neto-naboja jednaka je

$$\rho_e = \sum n_i z_i e_0. \quad (13)$$

Prema Boltzmannovom zakonu raspodjele (klasične statističke mehanike) može se pisati

$$n_i = n_i^\circ \exp(-z_i e_0 \bar{\psi}/kT), \quad (14)$$

gdje je n_i° koncentracija iona i u glavnoj masi otapala, izvan doseg-a djelovanja promatranoj ionu, $\bar{\psi}$ je prosječni elektrostatički potencijal volumenskog elementa, a $z_i e_0 \bar{\psi}$, prema tome (uslijed pretpostavke da djeluju samo Coulombove sile), kulonska

potencijalna energija iona i u volumenskom elementu. Uvrštenjem jedn. (14) u jedn. (13) dobije se

$$\varrho_e = \sum n_i^\circ z_i e_0 \exp(-z_i e_0 \bar{\psi} / kT). \quad (15)$$

S obzirom na pretpostavku Debye-Hückelova modela da je energija uslijed elektrostatičkog djelovanja mala u poređenju s termičko-kinetičkom energijom, tj. da je

$$z_i e_0 \bar{\psi} \ll kT \text{ ili } \frac{z_i e_0 \bar{\psi}}{kT} \ll 1,$$

može se linearizirati Boltzmannova jednadžba tako da se funkcija $\exp(-z_i e_0 \bar{\psi} / kT)$ razvije u McLaurinov red i zanemare svi članovi osim prva dva. Tako se dobije

$$\exp(-z_i e_0 \bar{\psi} / kT) = 1 - \frac{z_i e_0 \bar{\psi}}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{z_i e_0 \bar{\psi}}{kT} \right)^2 \dots$$

To uz zanemarenje viših članova uvršteno u jedn. (15) daje

$$\varrho_e = \sum_i n_i^\circ z_i e_0 \left(1 - \frac{z_i e_0 \bar{\psi}}{kT} \right) = \sum_i n_i^\circ z_i e_0 - \sum_i \frac{n_i^\circ z_i^2 e_0^2 \bar{\psi}}{kT}.$$

Prvi član na desnoj strani jednadžbe predstavlja neto-naboj cijele otopine; budući da je otopina električki neutralna, on je jednak nuli, pa ostaje za gustoću nabaja izraz

$$\varrho_e = - \sum_i \frac{n_i^\circ z_i^2 e_0^2 \bar{\psi}}{kT}. \quad (16)$$

Medutim, prema Poissonovu zakonu elektrostatike gustoća je sfernosimetrično raspodijeljenog nabaja također

$$\varrho_e = - \frac{\epsilon}{4\pi} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\bar{\psi}}{dr} \right) \right], \quad (17)$$

gdje je ϵ dielektričnost, a r udaljenost od središta sfernog nabaja. Iz jednadžbi (16) i (17) slijedi

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\bar{\psi}}{dr} \right) = \left(\frac{4\pi}{\epsilon kT} \sum_i n_i^\circ z_i^2 e_0^2 \right) \bar{\psi}.$$

Konstante u desnoj zagradi mogu se skupiti u novu konstantu

$$\kappa^2 = \frac{4\pi}{\epsilon kT} \sum_i n_i^\circ z_i^2 e_0^2, \quad (18)$$

pa se može pisati

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\bar{\psi}}{dr} \right) = \kappa^2 \bar{\psi}.$$

Opće rješenje te diferencijalne jednadžbe, tzv. *linearizirane Poisson-Boltzmannove jednadžbe*, glasi:

$$\bar{\psi} = A \frac{e^{-\kappa r}}{r} + B \frac{e^{+\kappa r}}{r}.$$

Iz graničnog uvjeta da $\bar{\psi} \rightarrow 0$ kad $r \rightarrow \infty$ slijedi da je integracijska konstanta $B = 0$. Vrijednost integracijske konstante A slijedi iz činjenice da u graničnom slučaju krajnje razrijedene otopine, tj. kad $n_i^\circ \rightarrow 0$, $\bar{\psi}$ predstavlja potencijal na udaljenosti r od izoliranog tačkastog nabaja $z_i e_0$:

$$\bar{\psi} = z_i e_0 / \epsilon r, \quad (19)$$

a u tom slučaju, prema jedn. (18), $\kappa \rightarrow 0$, tj. $e^{-\kappa r} \rightarrow 1$, a $\bar{\psi} = A/r$. Iz toga slijedi da je $A = z_i e_0 / \epsilon$, a rješenje Poisson-Boltzmannove linearizirane jednadžbe:

$$\bar{\psi} = \frac{z_i e_0}{\epsilon} \frac{e^{-\kappa r}}{r}.$$

Tako izračunati potencijal $\bar{\psi}$ predstavlja prosječni potencijal uzrokovan promatranim ionom zajedno s njegovim ionskim oblakom, zbroj je, prema tome, potencijala uzrokovanog ionom (u odsutnosti ionskog oblaka, dakle onakvog kakav je u idealnoj otopini) i potencijala uzrokovanog ionskim oblakom. Potencijal uzrokovan ionom samim iznosi, prema jedn. (19), $z_i e_0 / \epsilon r$, potencijal uzrokovan ionskim oblakom je, prema tome,

$$\bar{\psi} = \frac{z_i e_0}{\epsilon} \frac{e^{-\kappa r}}{r} - \frac{z_i e_0}{\epsilon r} = \frac{z_i e_0}{\epsilon r} (e^{-\kappa r} - 1),$$

predstavlja, dakle, traženi potencijal $\bar{\psi}$ za jednadžbu (12). Veličina κ proporcionalna je izrazu $\sum n_i^\circ z_i^2 e_0^2$, koji se u dovoljno razrijedenoj otopini može smatrati tako malim da postaje $\kappa r \ll 1$, te je $e^{-\kappa r} - 1 \approx -\kappa r$ i s time

$$\bar{\psi} = - \frac{z_i e_0}{\epsilon \kappa r}. \quad (20)$$

To uvršteno u jedn. (12) daje

$$\mu_{ij} - \mu_{is} = - \frac{N_A}{2} \frac{(z_i e_0)^2}{\epsilon \kappa^{-1}},$$

a to uvršteno u jednadžbu (11) daje

$$R T \ln f_i = - \frac{N_A (z_i e_0)^2}{2 \epsilon \kappa^{-1}}. \quad (21)$$

Ako se usporede jedn. (19) i (20), vidi se da veličina κ^{-1} predstavlja udaljenost od izoliranog tačkastog iona naboja $z_i e_0$ na kojoj je potencijal jednak vrijednosti za koju se potencijal uzrokovan promatranim ionom smanjuje uslijed prisutnosti ionskog oblaka. Ionski oblak kao cjelina mora — uslijed zahtjeva da svaki konačni volumen otopine mora biti električki neutralan — imati nabolj jednak po veličini nabolju centralnog iona, ali suprotog predznaka. Stoga se može reći da je utjecaj ionskog oblaka na potencijal uzrokovan ionom ekvivalentan utjecaju nabolja iste veličine a suprotog predznaka koji bi bio koncentriran na udaljenosti κ^{-1} od promatranog iona. Veličina κ^{-1} naziva se stoga efektivnom debjinom ili *efektivnim poljumjerom ionskog oblaka*. Naziva se i *Debye-Hückelova recipročna duljina*.

Jedn. (21) za koeficijent aktiviteta pojedinačnog iona ne može se eksperimentalno verificirati jer se ne može ostvariti otopina koja sadrži samo jednu vrstu iona: da bi otopina bila električki neutralna, u njoj mora biti, uz jednu vrstu iona određenog predznaka, bar još jedna vrsta iona suprotog predznaka. Zajedničko djelovanje suprotno nabitih iona ne može se eksperimentalno razdvojiti da bi se odredio udio pojedine vrste iona; eksperimentalno se mogu odrediti, npr. za elektrolit koji se raspada na po jedan anion i kation, samo srednje vrijednosti promjene kemijskog potencijala, odn. faktora aktiviteta, definirane jednadžbama

$$\begin{aligned} \mu_\pm &= \mu_\pm^\circ + R T \ln x_\pm + R T \ln f_\pm \\ \mu_\pm &= \frac{\mu_+ + \mu_-}{2}, \quad \mu_\pm^\circ = \frac{\mu_+^\circ + \mu_-^\circ}{2}, \\ x_\pm &= (x_+ x_-)^{1/2}, \quad f_\pm = (f_+ f_-)^{1/2}, \end{aligned}$$

gdje su μ_+ i μ_- , μ_+° i μ_-° , x_+ i x_- , f_+ i f_- promjena kemijskog potencijala, kemijski potencijal u standardnom stanju, koncentracija i faktor aktiviteta aniona odn. kationa.

Za elektrolit čija se molekula ne raspada na po jedan ion suprotogn nabaja, nego na v_+ pozitivnih z_+ -valentnih i v_- negativnih z_- -valentnih iona, može se lako dokazati da je

$$f_\pm = (f_+^{v_+} + f_-^{v_-})^{1/v}, \text{ ga je } v = v_+ + v_-.$$

Logaritmiranjem te jednadžbe dobije se

$$\ln f_\pm = \frac{1}{v} (\nu_+ \ln f_+ + \nu_- \ln f_-).$$

Ako se $\ln f_+$ i $\ln f_-$ uvrste iz jedn. (21), dobije se

$$\ln f_\pm = - \frac{1}{v} \left[\frac{N_A e_0^2}{2 \epsilon R T} \kappa (\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2) \right]. \quad (22)$$

Budući da je otopina električki neutralna, $\nu_+ z_+$ mora biti jednak $\nu_- z_-$, iz čega slijedi da je $\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2 = z_+ z_- \nu$, što uvršteno u jedn. (22) daje

$$\ln f_\pm = - \frac{N_A (z_+ z_-) e_0^2}{2 \epsilon R T} \kappa.$$

Ako se u tu jednadžbu uvrsti κ iz jedn. (18), s time da se umjesto n_i° , broja iona i u jedinici volumena, piše $c_i N_A$, gdje je c_i molarna koncentracija iona i , tj. ako se umjesto jedn. (18) piše

$$\kappa = \left(\frac{4\pi N_A e_0^2}{\epsilon k T} \right)^{1/2} (\sum c_i z_i^2)^{1/2}, \quad (23)$$

dobije se jednadžba

$$\ln f_{\pm} = - \frac{N_A (z_+ z_-) e_0^2}{2 \varepsilon R T} \left(\frac{4 \pi N_A e_0^2}{\varepsilon k T} \right)^{1/2} (\sum c_i z_i^2)^{1/2}. \quad (24)$$

Izraz $\frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$ već je prije empirijski uveden kao mjeru za naboje otopine elektrolita, nazvan *ionskom jakosti* i označen slovom I . Ako se to uvede u jednadžbu (24) i uz to, radi kratkoće izraza, uvedu još konstante

$$B = \left(\frac{8 \pi N_A e_0^2}{\varepsilon k T} \right)^{1/2} \quad \text{i} \quad A = \frac{N_A e_0^2}{2 \varepsilon R T} B,$$

dobije se konačno ova jednadžba za srednji koeficijent aktiviteta prema Debye-Hückelovoj teoriji:

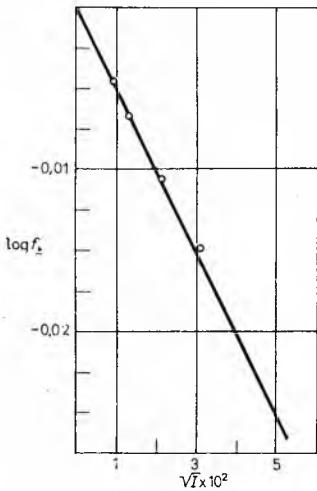
$$\ln f_{\pm} = - A (z_+ z_-) I^{1/2}. \quad (25)$$

Za 1,1-valentne elektrolite $z_+ = z_- = 1$ i $I = c$, pa je

$$\ln f_{\pm} = - A c^{1/2}. \quad (26)$$

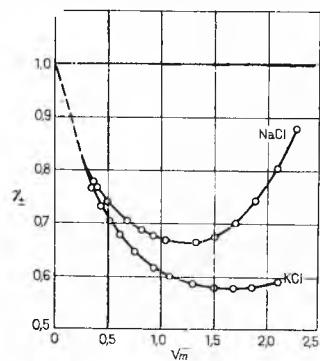
Jedn. (23) napisana je kao veličinska jednadžba, tj. ako se upotrebljava kao brojčana jednadžba, u nju treba uvrstiti molarnu koncentraciju c_i u koherentnim jedinicama, npr. mol/cm³. Ako se želi uvrštati c_i u mol/l, treba jednadžbu (23), a prema tome i jednadžbu (26), kao brojčanu jednadžbu pisati s faktorom 1000 u nazivniku razlomka na desnoj strani. Tako se te jednadžbe većinom nalaze napisane u literaturi.

Kako se vidi iz jedn. (25), $\ln f_{\pm}$ linearno opada s drugim korijenom ionske jakosti. Sl. 3, koja obuhvaća vrlo razrijedene otopine, pokazuje da u tom području koncentracije eksperiment odlično potvrđuje Debye-Hückelovu teoriju i jednadžbu (26). (Na toj se slici, uzgred, vidi da se teorija idealnih otopina ne može primjeniti na otopine jakih elektrolita ni na najnižim koncentracijama.) Sl. 4 pokazuje kako se općenito mijenja $\ln f_{\pm}$ u zavisnosti od \sqrt{I} kad se ide prema višim koncentracijama. Vidi se da je ta zavisnost prikazana krviljom koja prolazi kroz minimum.



Sl. 3. Usporedba eksperimentalno određenih vrijednosti srednjeg koeficijenta aktiviteta i vrijednosti izračunate prema Debye-Hückelovu graničnom zakonu

Sl. 4 pokazuje kako se općenito mijenja $\ln f_{\pm}$ u zavisnosti od \sqrt{I} kad se ide prema višim koncentracijama otopina KCl i NaCl.



Sl. 4. Zavisnost koeficijenta aktiviteta od drugog korijena od molaliteta pri višim koncentracijama otopina KCl i NaCl

mum, a kojog je Debye-Hückelov pravac tangenta u tački $c = 0$, $\ln f_{\pm} = 0$. Debye-Hückelova teorija daje, dakle, granični zakon za male koncentracije otopina jakih elektrolita, kao što Arrheniusova teorija daje takav granični zakon za slabe elektrolite.

Dalji razvoj teorije otopina jakih elektrolita. U svom daljem razvoju teorija otopinâ jakih elektrolita dotjeravana je time što su postepeno napuštane pojednostavnjujuće pretpostavke Debye-Hückelovog modela: pretpostavka da ion predstavlja nabijenu materijalnu tačku, da otapalo u odnosu prema ionu predstavlja kontinuirani dielektrik, da se u susjedstvu iona nalazi kontinuirani prostorni naboje u obliku sfenosimetričnog oblaka, da su elektroliti potpuno disociirani u ione koji (osim posredstvom ionskog oblaka) jedni na druge ne djeluju. Ako se uzme u obzir konačni volumen iona kao kugle, jednadžbu (25) treba pomnožiti s faktorom $1/(1 + \alpha a)$, pri čemu faktor a zavisi od veličine iona:

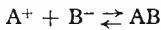
$$\ln f_{\pm} = - \frac{A (z_+ z_-) I^{1/2}}{1 + \alpha a}$$

ili, sa $\alpha = B I^{1/2}$:

$$\ln f_{\pm} = - \frac{A (z_+ z_-) I^{1/2}}{1 + B a I^{1/2}}. \quad (27)$$

Pravac prelazi u konkavnu krvilju različitu i za elektrolite istog $z_+ z_-$, kakvu daje i eksperiment (v. sl. 3). Ako se uzme u obzir da su ioni solvatirani, tj. da imaju čvrsto vezane uz sebe molekule otapala (a činjenica da su molekule vode čvrše vezane uz ion nego što su ioni u sklopu kristala bili vezani jedan za drugi, uopće omogućava otapanje jakih elektrolita) može se objasniti minimum u krvilji $\ln f_{\pm} / \sqrt{I}$: što je veća koncentracija iona to je veća količina otapala imobilizirana kao dio solvatiranog iona, to manja količina efektivnog otapala ostaje, to veća je efektivna koncentracija iona (računata u odnosu prema efektivnom otapalu), to više mora s tog naslova rasti faktor aktiviteta, koji je omjer između efektivne koncentracije (aktiviteta) i analitičke koncentracije, pa počevši od određene koncentracije porast faktora aktiviteta s tog naslova više nego kompenzira njegov opadanje uslijed djelovanja meduionskih sila, i faktor f u rezultatu raste umjesto da opada.

Može se napustiti pretpostavka da ioni suprotnog predznaka djeluju na promatrani ion samo posredstvom ionskog oblaka i pretpostaviti mjesto toga da se po dva, tri ili više suprotne nabijenih iona može združiti u ionske parove, trojke ili nakupine kad se jedni drugima slučajno dovoljno približe. Onda, npr. za slučaj stvaranja ionskih parova (koji je najvjerojatniji), prilike postaju donekle slične prilikama kako ih je pretpostavljao Arrhenius, tj. atomi elektrolita kao da nisu potpuno disociirani. Za asocijaciju dvaju iona A^+ i B^- :



može se definirati stupanj asocijacije $\theta = 1 - a$ (gdje je a stupanj disocijacije), konstanta asocijacije K_a definira se kao recipročna vrijednost konstante disocijacije (3) s time da simboli u uglatim zagradama sad ne znače koncentracije c_i nego aktivitete $a_i = f_i c_i$, odn. $a_+ = f_+ c (1 - \theta)$ i $a_- = f_- c (1 - \theta)$ ako je c koncentracija asociranog ionskog para:

$$K_a = \frac{[AB]}{[A^+] [B^-]} = \frac{\theta c f_{AB}}{(1 - \theta) c f_+ (1 - \theta) c f_-} = \frac{\theta}{(1 - \theta)^2} \frac{1}{c} \frac{f_{AB}}{f_+ f_-},$$

gdje je f_{AB} koeficijent aktiviteta ionskog para.

Može se pretpostaviti da je $f_{AB} = 1$ budući da su prema Debye-Hückelu odstupanja vrijednosti f od jedinice uzrokovane samo elektrostatickim djelovanjima, a u takvima ionski parovi, kao električki neutralni, ne učestvuju. U vrlo razrijedjenim otopinama je $\theta \ll 1$, dakle $1 - \theta \approx 1$, a faktor f teži prema jedinici. Prema tome, za vrlo razrijedene otopine, gornja jednadžba postaje

$$K_a \approx \frac{\theta}{c}.$$

Primjenjujući model po kojemu je pozitivni ion kugla promjera a , a negativni ion materijalna tačka u kontaktu s pozitivnim ionom, Fuoss je izveo za K_a izraz

$$K_a = \frac{\theta}{c} = \frac{3}{4} \pi N_A a^3 e^b,$$

gdje je

$$b = \frac{z_+ z_- e_0^2}{\varepsilon a k T}.$$

Iz te se jednadžbe vidi da je asocijacija iona u parove to veća što je niža dielektričnost ε , što je manji promjer iona a i što su veće valencije ionâ z_+ i z_- . Za faktor aktiviteta f_+ vrijedi jednadžba (26) s time da se umjesto c piše $(1 - \theta) c$, a vrijednost a predstavlja sad najmanju udaljenost na koju se mogu približiti jedan drugome slobodni ion.

Iznad koncentracije od $\sim 0,001$ mol/l model nestrukturiranog ionskog oblaka postaje neprimjenljiv: u tom slučaju proizlazi iz tog modela da je efektivni polumjer oblaka α^{-1} manji nego prosječna udaljenost promatranoj ionu od najbližeg susjednog iona, što je absurdno, jer model pretpostavlja da je ionski oblak, u stvari, obrazovan upravo od susjednih iona. I eksperimentalna činjenica da za koncentrirane otopine jakih elektrolita faktor aktiviteta nije proporcionalan drugom korijenu koncentracije, nego trećem korijenu, ukazuje na to da se za tumačenje ponašanja iona u koncentriranim otopinama jakih elektrolita mora sasvim napustiti Debye-Hückelov model i usvojiti model koji uzima u

obzir kvazi-kristalnu strukturu otapala. Dosad još nije pošlo za rukom pronaći takav model.

Prenos električnog naboja u ionskim otopinama

Ako se otopina elektrolita metne, kao dio elektrokemijskog sistema, u električno polje između dvije elektrode, pozitivno nabijeni ioni kretat će se ka katodi i na njih se izbijati primajući s njih elektrone; negativno nabijeni ioni kretat će se ka anodi i izbijati se predajući joj elektrone. Na taj način uspostavlja se kontinuirani tok električne struje kroz otopinu elektrolita kao »vodič drugog reda«. Prema konvenciji, smjer prenosa elektriciteta (smjer električne struje) jednak je smjeru kretanja pozitivno nabijenih iona, a suprotan smjeru kretanja negativno nabijenih iona; i jedni i drugi ioni prenose, dakle, elektricitet u istom smjeru.

Ako se neka vrsta iona kreće u slabom električnom polju uslijed razlike potencijala $\Delta\varphi$ između dvije elektrode s površinom A , udaljene jedna od druge za dužinu l , fluks tih iona (broj molova koji u jedinici vremena prolazi kroz jediničnu površinu okomito na nju) proporcionalan je jakosti polja $X = \Delta\varphi/l$, i uslijed toga vrijedi Ohmov zakon u obliku $\Delta\varphi = I/G$, gdje je I jakost struje a G vodljivost otopine. Ako se G izrazi s pomoću specifične vodljivosti ($G = \gamma A/l$), dobije se

$$\Delta\varphi = l X = I \frac{l}{\gamma A}, \quad X = \frac{I}{A} \cdot \frac{1}{\gamma} = \frac{j}{\gamma}$$

(j je gustoća struje), iz čega slijedi

$$\gamma = \frac{j}{X}. \quad (28)$$

Ako je otopina vrlo razrijedena, tj. kad jedni ioni na druge ne djeluju, i kretanje je aniona nezavisno od kretanja kationa, ukupna količina elektriciteta koja prolazi kroz jediničnu površinu (gustoća struje j) suma je količinu elektriciteta prenijetih anionima i kationima, tj.

$$j = j_+ + j_-.$$

Iz toga i jedn. (28) odn. jedn. (1), slijedi

$$\gamma = \gamma_+ + \gamma_-, \quad A_0 = A_{0+} + A_{0-}.$$

(Indeks plus odnosi se na anione, indeks minus na katione.) Te jednažbe izražavaju tzv. Kohlrauschov zakon o nezavisnom putovanju iona (1876).

Faradayevi zakoni. Količina elektriciteta koja se prenosi jednim molum z_i -valentnog iona i iznosi

$$Q_i = N_A z_i e_0.$$

Obrnuto, da bi se prenio i na elektrodi izbio jedan mol iona i , potrebno je da prođe kroz elektrolit količina elektriciteta Q_i ; da bi se prenijelo i izbilo n molova, potrebna je, prema tome, količina elektriciteta $n Q_i$. Da bi se prenjo i izbio jedan ekvivalent iona, potrebna je količina elektriciteta $Q_i/z_i = N_A e_0$, dakle količina elektriciteta jednaka za sve ione. Da bi se prenijelo i izbilo n ekvivalenta, potrebna je količina elektriciteta $n N_A e_0$. Dakle, pri prolazu iste količine elektriciteta prenjet će se i izbiti isti broj ekvivalenta različitih iona.

Upravo navedene zakonitosti pronašao je eksperimentalno M. Faraday (1834) proučavajući elektrolizu, te se one nazivaju Faradayevim zakonima. *Prvi Faradayev zakon* kaže da je masa produkata elektrolize proporcionalna količini elektriciteta koja je prošla kroz elektrolit. *Dруги Faradayev zakon* kaže da se mase različitih produkata elektrolize dobivenih prolazom istih količina elektriciteta odnose među sobom kao njihove ekvivalentne težine. Količina elektriciteta $N_A e_0$ potrebna za prenos i izlučivanje jednog ekvivalenta bilo kojeg iona naziva se *faradej* (faraday, F). U jedinicama sistema IS ona iznosi 96 494 C/val (kulona po ekvivalentu).

Ako struja jakosti I za vrijeme dt izluči dn ekvivalenta, količina elektriciteta dQ odredena je jednadžbom

$$dQ = I dt = F dn,$$

iz čega slijedi

$$I = F \frac{dn}{dt}.$$

Jakost struje koja prolazi kroz elektrolit (a tako i gustoća struje j na elektrodi) mijera je, prema tome, za brzinu elektrokemijskih reakcija dn/dt .

Faradayevi zakoni vrijede, dakako, za sve elektrokemijske sisteme, a ne samo za elektrolizu.

Pokretljivost iona. Ioni u električnom polju ispočetka se ubrzavaju, ali budući da otpar sredine (koji raste s brzinom iona) vrlo brzo postane jednak djelujućoj sili, one se dalje kreću jednoličnom brzinom v . Brzina koju čestica u određenom mediju postigne pod djelovanjem jedinične sile zove se *apsolutna pokretljivost* u_a tih čestica:

$$u_a = \frac{v}{F}, \quad (29)$$

gdje je F sila pod čijim djelovanjem čestica postiže brzinu v . U elektrokemiji redovito je zgodnije za ione upotrebljavati pokretljivost definiranu kao brzina postignuta pod djelovanjem jediničnog polja (*elektrokemijska pokretljivost*) u :

$$u = \frac{v}{X},$$

gdje je X jakost polja u kojemu čestica postiže brzinu v . Budući da je sila kojom polje djeluje na nabijenu česticu jednaka umnošku naboja i i jakosti polja, $\vec{F} = z_i e_0 X$, odnos između elektrokemijske pokretljivosti u i apsolutne pokretljivosti u_a proizlazi iz ovih jednadžbi:

$$u = \frac{v}{X} = \frac{v}{\vec{F}} z_i e_0 = u_a z_i e_0. \quad (30)$$

Ponekad se u literaturi, osobito njemačkoj, veličina u (jedinica $\text{cm}^3 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$) naziva brzinom putovanja (Wanderungsgeschwindigkeit), a ionskom pokretljivošću I naziva se umnožak $F u$ (jedinica $\text{S} \text{cm}^2$), koji se u američkoj literaturi naziva ionska vodljivost λ .

Ako ionska vrsta i putuje brzinom v_i , kroz jediničnu površinu okomitu na smjer putovanja iona proći će svi ioni vrste i koji su se prije prolaza kroz tu površinu nalazili unutar udaljenosti $v_i \times 1$ od nje, tj. koji su se nalazili u volumenu otopine $v_i \times 1 \times 1^2$. Ako je molarna koncentracija promatrane ionske vrste c_i , proći će dakle kroz jediničnu površinu u jedinici vremena $c_i v_i$ molova iona te vrste. Prema tome je gustoća struje j_i koja nastaje prenosom naboja iona vrste i jednaka

$$j_i = z_i F c_i v_i,$$

(gdje je F farad), a ukupna gustoća struje:

$$j = \sum_i z_i F c_i v_i.$$

Ako se u tu jednadžbu uvrsti v_i iz jedn. (30), dobiva se

$$j = \sum_i z_i F c_i u_i X, \quad (31)$$

a iz toga s jedn. (28):

$$\gamma = j/X = \sum_i z_i F c_i u_i,$$

što za z , z -valantan elektrolit postaje

$$\gamma = z F c (u_+ + u_-). \quad (32)$$

Ekvivalentna vodljivost izražena elektrokemijskim pokretljivostima prema tome je

$$A = \frac{\gamma}{cz} = F (u_+ + u_-). \quad (33)$$

Kad se ion kreće kroz otopinu jednoličnom brzinom v , to znači da je sila \vec{F} kojom djeluje na ion električno polje jednaka sili trenja, a ova je prema Stokesovom zakonu jednaka $6\pi r\eta v$, gdje je η dinamički viskozitet otopine. Prema tome se može pisati

$$u_a = \frac{v}{6\pi r\eta v} = \frac{1}{6\pi r\eta}$$

$$u = \frac{z_i e_0}{6\pi r\eta}. \quad (34)$$

Tako izražena pokretljivost u naziva se često *Stokesovom pokretljivošću*.

U članku *Difuzija* (TE 3, str. 302) izvedena je *Stokes-Einsteinova jednadžba*, koja povezuje procese difuzije i laminarnog strujanja:

$$D = \frac{k T}{6 \pi r \eta}. \quad (35)$$

Usaporedujući tu jednadžbu s jedn. (34), vidi se da je

$$D = u_a k T, \text{ odn. } D = u \frac{k T}{z_i e_0}. \quad (36)$$

To je tzv. *Einsteinova jednadžba*, veoma važna u teoriji gibanja i putovanja ionâ, atomâ, molekula i drugih submikroskopskih čestica.

Uvrsti li se u iz jedn. (36) u jedn. (33), dobije se

$$\Lambda = \frac{z e_0 F}{k T} (D_+ + D_-).$$

To je tzv. *Nernst-Einsteinova jednadžba*, s pomoću koje se ekvivalentna vodljivost može izračunati iz koeficijenata difuzije pojedinih ionâ. Množenjem brojnika i nazivnika razlomka u toj jednadžbi s Avogadrovim brojem N_A dobiva se ovaj oblik Nernst-Einsteinove jednadžbe:

$$\Lambda = \frac{z F^2}{R T} (D_+ + D_-). \quad (37)$$

Stokes-Einsteinova jednadžba povezuje koeficijent difuzije s viskozitetom medija; *Nernst-Einsteinova jednadžba* prikazuje odnos između koeficijenata difuzije i ekvivalentne vodljivosti. Prema tome, eliminira li se koeficijent difuzije $D = D_+ + D_-$ iz te dvije jednadžbe, može se dobiti izraz koji povezuje ekvivalentnu vodljivost elektrolita s viskozitetom otapala:

$$D = \frac{k T}{6 \pi r \eta} = \frac{k T}{z e_0 F} \Lambda.$$

Iz toga slijedi:

$$\Lambda = \frac{z e_0 F}{6 \pi r \eta} \frac{1}{\eta} \quad \text{ili} \quad \Lambda = \frac{\text{konst.}}{\eta}.$$

Dakle, kad je polumjer r solvatiranih ionâ u dva otapala različitog viskoziteta jednak, umnožak je ekvivalentne vodljivosti elektrolita i viskozite potpala konstantan. Taj je odnos empirijski našao Walden (*Waldenovo pravilo*) i pripisivao mu široku primjenljivost. U stvari, primjena Waldenova pravila uvelike je ograničena uvjetom da r bude jednak u promatranim otapalima. Ono približno vrijedi za niz organskih otapala, ali zatajuje npr. pri primjeni na vodu, tekući sumpor-dioksid i druga, organska otapala. Tome se ne treba čuditi, jer je sigurno da su solvatacija i, prema tome, poljomer solvatiranih ionâ u organskim otapalima i vodi vrlo različita.

Međuzavisnost ionskih kretanja. Budući da različiti ioni imaju općenito različite polumjere r , njihove Stokesove pokretljivosti $u_i = z_i e_0 / 6 \pi r \eta$ moraju biti različite. Gustoća struje prenijete ionima i iznosi, prema jedn. (31),

$$j_i = z_i F c_i u_i X.$$

Ako se usporede gustoće struje j_+ i j_- prenijete ionima z_+, z_- -valentnog elektrolita u jediničnom polju (dakle kad je $z_+ = z_-$, $c_+ = c_-$, $X = 1$), iz te jednadžbe slijedi, budući da općenito, prema malo prije rečenom, $u_+ \neq u_-$,

$$j_+ \neq j_-.$$

Dakle, pozitivni i negativni ioni elektrolita prenose različite količine elektriciteta.

Razlike u pokretljivostima ionâ uzrok su dvjema važnim pojavama: nastaju promjene koncentracije elektrolita u okolini katode i anode, iz kojih se može eksperimentalno odrediti udio svakog iona u ukupnom prenosu elektriciteta, tzv. prenosni broj tog iona, a na granici između dvije otopine elektrolita različite koncentracije nastaje razlika potencijala, zvana difuzijski potencijal.

Prenosni brojevi, koje je W. Hittorf uveo 1853, dakle prije nego što je Arrhenius iznio svoju teoriju elektrolytske disocijacije, predstavljaju udjele pojedinih ionâ u ukupnom prenosu struje

kroz elektrolit:

$$t_i = \frac{j_i}{\sum_i j_i} = \frac{z_i F c_i u_i X}{\sum_i z_i F c_i u_i X}; \quad \sum_i t_i = 1. \quad (38)$$

Npr. za 1,1-valentni elektrolit:

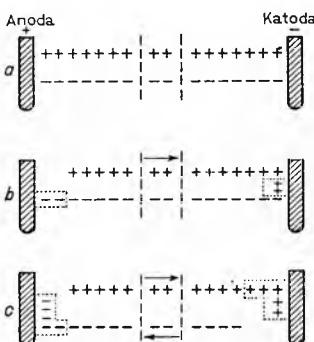
$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-}, \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}. \quad (39)$$

Kako se vidi, pokretljivost svakog iona zavisi od pokretljivosti svih drugih ionâ koji učestvuju u prenosu elektriciteta kroz otopinu.

Dodatakom veće količine nekog elektrolita koji sudjeluje u prenosu struje, ali ne sudjeluje u elektrodnim reakcijama (povećanjem nazivnika u jedn. 38) može se postići da neki ion koji se izbjiga na elektrodi praktički uopće ne sudjeluje u prenosu struje, nego dolazi na elektrodu samo difuzijom. To je npr. svrha dodavanja „indiferentnog“ elektrolita pri elektroanalizi; dovodenje ionâ do elektrode na kojoj se izbjigava, pri tom se ponekad ubrzava mijenjanjem.

Ako od dviju suprotno nabijenih vrsta ionâ jedna putuje brže od druge, otopina na elektrodi od koje odlaze brži ioni mora više osiromašiti nego ona od koje odlaze sporiji ioni. Kako je to moguće a da otopina ostane električki neutralna pokazuje shematski sl. 5.

Sl. 5a prikazuje elektrolit između elektrodâ prije nego je potekla struja. Svaki znak plus



Sl. 5 Promjene koncentracije u elektrodnim prostorima u zavisnosti od pokretljivosti ionâ

odn. minus znači jedan ekvivalent pozitivnog, odn. negativnog iona. Negativni ioni neka uopće ne učestvuju u prenosu struje, dakle uopće ne putuju pod utjecajem električnog polja. Elektrolit je u mislima razdijeljen na tri prostora: anodni, srednji i katodni. Elektrodnne reakcije neka se sastoje isključivo u izbijanju ionâ. Sl. 5 b pokazuje stanje pošto su se na katodi izbjila dva ekvivalenta kationa koja su doputovala (tačkasto uokvireni). Vidi se da su se istovremeno na anodi izbjila dva ekvivalenta aniona (koja su do nje došla difuzijom); anodni prostor postao je siromašniji za dva ekvivalenta aniona i dva ekvivalenta kationa, dakle za dva ekvivalenta elektrolita, a u srednjem i katodnom prostoru koncentracija elektrolita ostala je nepromijenjena. Sl. 5 c pokazuje prilike u elektrolitu kojemu anioni i kationi učestvuju u prenosu elektriciteta u omjeru 3 : 2 (prenosni brojevi su im 0,6 odn. 0,4), a pošto se na elektrodamu izbilo po 5 ekvivalenta ionâ. Vidi se da je anodni prostor postao siromašniji za dva ekvivalenta elektrolita, a katodni prostor za tri, tj. relativna promjena koncentracije u anodnom prostoru proporcionalna je prenosnom broju t_+ , a relativna promjena koncentracije u katodnom prostoru prenosnom broju t_- . Analizom elektrolita u elektrodnim prostorima mogu se, dakle, odrediti prenosni brojevi.

Difuzijski potencijal. Neka u posudi po sredini pregradenoj bude s jedne strane pregrada otopina z_+ -valentnog elektrolita, a s druge strane čista voda. Neka se u jednom trenutku ukloni pregrada: budući da za oba ionâ postoji gradijent koncentracije, oni počinju difundirati iz otopine elektrolita u čistu vodu. Pokretljivosti u_{a+} ionâ općenito su različite; neka je $u_{a+} > u_{a-}$. Jasno je iz Einsteinove jednadžbe (36) da su onda ionima i koeficijenti difuzije D različiti: $D_- < D_+$. Pozitivni ioni nastoje, dakle, da istreže ispred negativnih, električni se naboji nastoje razdvojiti; težišta suprotnih nabojâ, koja su se u prvobitnoj, električki neutralnoj otopini poklapala, u otopini nastaloj difuzijom ionâ u čistu vodu imaju tendenciju da se jedno od drugog sve više udalje. Između dva odvojena nabaja nastaje razlika potencijala koja raste s udaljenosću među nabojima i koja se suprotstavlja povećanju te udaljenosti time što ubrzava sporije ione, a usporava brže. Na kraju se uspostavlja stacionarno stanje u kojem razliku između pokretljivosti ionâ upravo kompenzira ubrzanje sporih i usporene brzih ionâ nastalo električnim poljem. Potencijalna razlika koja se u stacionarnom stanju uspostavlja u međufaznom

području na granici dviju otopina različitih koncentracija zove se općenito difuzijski potencijal.

Iz navedenog se vidi kako se može sprječiti da se pojavi difuzijski potencijal na graničnoj plohi između dvije otopine: treba te otopine razdvojiti otopinom elektrolita kojem anioni i kationi imaju jednaku pokretljivost. To je amisao tzv. elektrolytskog mosta. (V. *Električna mjerena*, TE 3, str. 643, sl. 17.)

Ako se međufazni prostor ograniči time što se otopine smjeste s obju strana električki neutralne porozne pregrade, tako da su koncentracije otopina sve do same pregrade jednolične, razlika potencijala (difuzijski potencijal) između graničnih ploha porozne pregrade zove se *potencijal tekuće granice*. Ako su dvije otopine elektrolita odijeljene membranom koja je bar za jednu prisutnu ionsku vrstu nepropusna, nastaje u stacionarnom stanju, tzv. Donnanovoj ravnoteži, potencijalna razlika koja se naziva *Donnanovim potencijalom*. Kroz membrane napravljene od izmjenjivača ionâ, tj. tvari koje imaju jednu vrstu iona fiksiranu u strukturi, a druga je pokretljiva i može učestvovati u zamjeni iona s nekom otopinom, uspostavljuju se ravnoteže i potencijalne razlike analognе Donnanovim. Membranske ravnoteže i potencijali imaju raznoliku primjenu u znanosti i tehniци, a velika im je i važnost u biološkim sistemima (v. *Membrane, Elektrodijaliza, Izmjenjivači ionâ*).

U stacionarnom stanju difuzijski tok i električni tok na graniči tekućih faza jednaki su i suprotnog smjera, pa se može izjednačiti s nulom suma difuzijskog i električnog rada izvršenog pri prenosu iona kroz sloj debljine dx u međufaznom prostoru. Električni je rad za prenos jednog ekvivalenta (pozitivnih i negativnih) iona kroz taj sloj jednak $F d\psi$, gdje je ψ difuzijski potencijal. Taj se ekvivalent sastoji od t_+/z_+ molova pozitivnih i t_-/z_- molova negativnih iona; difuzijski rad iznosi $d\mu_i$ po molu (gdje je μ kemijski potencijal koji je uzrok difuziji), dakle $(t_+/z_+) d\mu_+$, odn. $(t_-/z_-) d\mu_-$ za ione promatrano ekvivalenta elektrolita. Prema tome,

$$F d\psi + \frac{t_+}{z_+} d\mu_+ + \frac{t_-}{z_-} d\mu_- = 0$$

ili, s jedn. (10),

$$- d\psi = \frac{1}{F} \sum_i \frac{t_i}{z_i} d\mu_i = \frac{R T}{F} \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i.$$

Da bi se integrirala ta diferencijalna jednadžba i dobila mjerljiva razlika potencijala ($-\Delta\psi$) kroz granično područje (od udaljenosti $x = 0$ do udaljenosti $x = l$ od granične plohe), trebalo bi zamijeniti izraz pod znakom sume određenim integralom. Za općeniti slučaj taj se integral analitički ne može riješiti, ali ako se pretpostave idealne prilike ($a_i = c_i$), konstantnost prenosnih brojeva t_i i linearna zavisnost koncentracije od udaljenosti x , integral je lako izračunati; dobiva se kao konačni rezultat:

$$-\Delta\psi = \frac{RT}{F} \sum_i \frac{t_i}{z_i} \ln \frac{c_i(l)}{c_i(0)}.$$

To je tzv. *Planck-Hendersanova jednadžba za difuzijske potencijale*. U slučaju 1,1-valentnog elektrolita (kad je $z_+ = z_- = 1$, $c_+ = c_- = c$) dobije se

$$-\Delta\psi = \frac{RT}{F} (t_+ - t_-) \ln \frac{c(l)}{c(0)}$$

ili, budući da je $t_+ + t_- = 1$,

$$-\Delta\psi = \frac{RT}{F} (2t_+ - 1) \ln \frac{c(l)}{c(0)}.$$

Prenosni brojevi t_i zavise od pokretljivosti iona (jedn. 39); kad je pretpostavljena njihova konstantnost (nezavisnost od koncentracije), pretpostavljena je, prema tome, da je konstantna i pokretljivost. Ta je pretpostavka opravdana samo za idealne otopine (kad jedni ioni na druge ne djeluju). Planck-Hendersanova jednadžba i zbog toga (a ne samo zbog zamjene aktiviteta koncentracijom) vrijedi strogo samo za idealne otopine, a za realne predstavlja granični zakon koji prikazuje njihovo ponašanje kad im koncentracija teži k nuli.

Vodljivost jakih elektrolita. U dosadašnjim razmatranjima o vodljivosti ionskih otopina zanemaren je utjecaj jednih iona na druge; dobiveni rezultati, stoga, strogo vrijede samo za prilike kad je to zanemarenje opravданo, tj. kad je koncentracija

ionâ beskonačno mala. Uzajamno djelovanje među ionima u Debye-Hückelovoj teoriji reprezentira ionski oblak oko tačkastog iona. Da bi se teorijski objasnila empirijska Kohlrauschova jednadžba (7)

$$\Lambda = \Lambda_0 - a c^{1/2},$$

iz koje s jedn. (33),

$$\Lambda = F(u_+ + u_-),$$

slijedi

$$\Lambda_0 = F(u_{0+} + u_{0-}),$$

i dalje

$$(u_+ + u_-) = u_{0+} + u_{0-} - \left[\left(\frac{1}{2} \frac{a}{F} \right) (c_+^{1/2} + c_-^{1/2}) \right],$$

što znači da je

$$u_+ = u_{0+} - a' c_+^{1/2},$$

$$u_- = u_{0-} - a' c_-^{1/2},$$

to jest, da bi se odredio utjecaj koncentracije na pokretljivost iona, potrebno je, služeći se Debye-Hückelovim modelom, odrediti kako ionski oblak modificira brzinu kretanja iona u električnom polju.

Može se pretpostaviti da će djelovanje ionskog oblaka na brzinu kretanja ionâ (odn. njihovu pokretljivost) biti dvojako: a) ionski oblak, povećavajući volumen tvorevine koja se kreće, povećat će otpor sredine protiv tog kretanja, i b) ionski oblak, budući nabijen suprotnim neto-nabojem, vući će u suprotnom smjeru tvorevinu koja se kreće, i time kočiti njezino kretanje.

Kretanje makromolekula i čestica većih od molekula u električnom polju naziva se elektroforezom (v. članak *Elektrokinetičke operacije*), stoga se, po analogiji, usporavajuća komponenta brzine kretanja centralnog iona koja potječe od povećanja otpora sredine zbog prisutnosti ionskog oblaka naziva *elektroforetskom komponentom*. Oblak, ubrzan ispočetka električnom silom $z e_0 X$, postiže (nakon vrlo kratkog vremena) jednoličnu elektroforetsku brzinu v_e kad sila trenja koja se suprostavlja gibanju ($\vec{F}_t = 6\pi r \eta v$ prema Stokesu) postane jednaka električnoj sili:

$$z e_0 X = 6\pi r \eta v_e.$$

Iz toga slijedi

$$v_e = \frac{z e_0}{6\pi r \eta} X. \quad (40)$$

(U gornjim jednadžbama uvršten je za r efektivni polumjer ionskog oblaka κ^{-1} , a za v elektroforetska komponenta brzine v_e , z je broj nabojâ promatrano centralnog iona.)

Drugo usporavajuće djelovanje, ono zbog nastojanja ionskog oblaka da migrira u smjeru suprotnom smjeru migracije centralnog iona, naziva se *efektom relaksacije*. (Relaksacijom naziva se u fizici pojava da je nekom sistemu potrebno dulje ili kraće vrijeme da pređe iz labilnog stanja u stanje ravnoteže pošto prestane djelovanje sile koja ga je iz ravnotežnog stanja izbacila.) Naime, kad se ion sa svojim sfenosimetričnim ionskim oblakom stavi u kretanje iz ravnotežnog stanja mirovanja, ravnoteža između iona i njemu suprotno nabitog oblaka se poremećuje, te se uspostavlja sila (sila relaksacije) koja nastoji uspostaviti novo ravnotežno stanje. To se novo ravnotežno stanje ne bi moglo uspostaviti trenutačno ni da ion nakon početnog pomaka stane, jer se premještanje ionâ koji tvore oblak može odvijati samo konačnom brzinom. Za to je potrebno određeno konačno vrijeme (vrijeme relaksacije). Budući da se ion ne prestaje gibati u električnom polju, nova se ravnoteža između iona i ionskog oblaka ne može postići, nego se uspostavlja stacionarno stanje u kojemu sila relaksacije neprestano djeluje nasuprot sili električnog polja i usporava kretanje iona. U tom stacionarnom stanju ionski oblak nije više sfenosimetričan, nego ima oblik jajeta i stalno se obnavlja kako na nizvodnoj strani (ispred promatrano centralnog iona) novi suprotno nabijeni ioni dolaze na dohvat sile privlačenja putujućeg iona, a na uzvodnoj se strani (iza centralnog iona) oblak, izmakaq djelovanju centralnog iona, raspršava difuzijom (poput brzice na potoku, koja zadržava stalno isti oblik, a obrazuju je u svakom trenutku druge čestice vode). Središte električnog nabaja putujućeg centralnog iona ne poklapa se sa središtem suprotnog nabaja jajolikog ionskog oblaka; stoga se unutar oblaka obrazuje električno polje (polje

relaksacije) koje djeluje u smjeru suprotnom smjeru električnog polja između elektroda. Sila kojom djeluje relaksacijsko polje predstavlja u stvari relaksacijsku silu \vec{F}_r koja usporava ion. Između relaksacijske brzine v_r i te relaksacijske sile postoji prema jedn. (29) odnos

$$v_r = \vec{F}_r \cdot u_a. \quad (41)$$

Ako se pretpostavi da je relaksacijska sila proporcionalna razmaku d između tačke u kojoj se nalazi putujući ion, pošto je od početka njegovog kretanja proteklo vrijeme relaksacije, i prvo-bitnog centra sfernosimetričnog oblaka u kojem se je ion nalazio prije nego što je krenuo, relaksacijska će sila biti jednak ukupnoj sili kojom oblak djeluje na centralni ion pomnoženoj s omjerom među razmakom d i ukupnim efektivnim polumjerom κ^{-1} sfernosimetričnog oblaka. Ukupna sila kojom oblak djeluje na ion iznosi prema Coulombovom zakonu $z^2 e_0^2 / \epsilon (\kappa^{-1})^2$ pa je

$$\vec{F}_r = \frac{z^2 e_0^2}{\epsilon (\kappa^{-1})^2} \frac{d}{\kappa^{-1}}. \quad (42)$$

Razmak d na koji je ion pod djelovanjem električnog polja odmaknuo od prvo-bitnog središta naboja za vrijeme relaksacije τ_r jednak je $d = \tau_r v_0$, ako je v_0 brzina kretanja golog iona pod djelovanjem električnog polja X među elektrodama. Može se dokazati (v. dalje) da je vrijeme relaksacije $\tau_r = (\kappa^{-1})^2 / 2 D$, ili, s Einsteinovom jednadžbom $D = u_{a0} k T$,

$$\tau_r = \frac{(\kappa^{-1})^2}{2 u_{a0} k T}, \quad (43)$$

gdje je u_{a0} pokretljivost „golog“ centralnog iona (bez ionskog oblaka).

Kao vrijeme relaksacije τ_r uzeto je vrijeme za koje se oblak iza odmaklog iona raspršio, tj. za koje su ioni oblaka dospjeli odifundirati do granice djelovanja iona, što znači: do udaljenosti κ^{-1} . Da je to vrijeme jednako $(\kappa^{-1})^2 / 2 D$ dokazuje se na isti način kako je u članku *Difuzija* (TE 3, str. 300) dokazano za molekularnu difuziju plinova da je koeficijent difuzije $D_{AB} = w_x \lambda_x / 2$, gdje je w_x brzina molekule u smjeru x , a λ_x srednji slobodni put molekula u smjeru x . Ako se vrijeme za koje molekula prevali put λ_x označi sa τ , brzina je $w_x = \lambda_x / \tau$, a $D_{AB} = \lambda_x^2 / 2 \tau$, ili $\tau = \lambda_x^2 / 2 D_{AB}$ (jednadžba Einsteina i Smoluchowskog). Ako se umjesto puta λ_x što ga prevale molekula u smjeru x uzme put κ^{-1} što ga ioni oblaka difundirajući prevale u smjeru suprotnom kretanju iona, dobiva se jednadžba $\tau = (\kappa^{-1})^2 / 2 D$.

Ako se izraz (43) za τ_r uvrsti u jednadžbu $d = \tau_r v_0$, dobije se

$$d = \frac{v_0 (\kappa^{-1})^2}{2 u_{a0} k T},$$

a to uvršteno u jedn. (42) daje za silu relaksacije izraz

$$\vec{F}_r = \frac{z^2 e_0^2}{\epsilon (\kappa^{-1})^2} \frac{1}{\kappa^{-1}} \frac{v_0 (\kappa^{-1})^2}{2 u_{a0} k T} = \frac{z^2 e_0^2 \kappa}{2 \epsilon k T} \frac{v_0}{u_{a0}}. \quad (44)$$

Brzina v_0 uzrokovana je isključivo poljem X ; stoga je, prema definiciji pokretljivosti u_a , omjer v_0/u_{a0} jednak električnoj sili \vec{F} :

$$\frac{v_0}{u_{a0}} = \vec{F} = z e_0 X.$$

Uvrstivši to u jedn. (44) dobije se da je sila relaksacije

$$\vec{F}_r = \frac{z^3 e_0^3 \kappa}{2 \epsilon k T} X.$$

Kako je Onsager pokazao, zbog činjenice da sfernu simetriju ne narušava, u stvari, pravolinijsko kretanje iona, nego jedno Brownovo gibanje amo-tamo kojemu je superponirano kretanje uslijed djelovanja polja, ovaj izraz treba korigirati: prvo, time što se umjesto faktora $1/2$ piše faktor $1/3$ i, drugo, time što se izraz pomnoži faktorom $\omega/2 z^2$, pri čemu je

$$\omega = z_+ z_- \frac{2q}{1 + \sqrt{q}}$$

sa

$$q = \frac{z_+ z_-}{z_+ + z_-} \frac{\lambda_+ + \lambda_-}{z_+ \lambda_+ + z_- \lambda_-},$$

gdje su λ_+ i λ_- funkcije pokretljivosti kationa odn. aniona. Stroži izraz za silu relaksacije glasi, dakle:

$$\vec{F}_r = \frac{z^3 e_0^3 \kappa}{3 \epsilon k T} \frac{\omega}{2 z^2} X = \frac{z e_0^3 \kappa \omega}{6 \epsilon k T} X. \quad (45)$$

Uvrstili se jednadžba (45) u jedn. (41) za relaksacijsku komponentu brzine putovanja iona v_r , i zamijeni li se apsolutna pokretljivost u_{a0} elektrokemijskom pokretljivosti $u_0 = u_{a0} z e_0$, dobije se

$$v_r = \frac{u_0 e_0^2 \kappa \omega}{6 \epsilon k T} X.$$

Ta jednadžba, kao po pravilu sve jednadžbe u ovoj enciklopediji, pisana je kao veličinska jednadžba, tj. kad se upotrebljava kao računska formula, u nju treba uvrstiti numeđne vrijednosti svih veličina u koherentnim jedinicama. U literaturi ta jednadžba i jedn. (45), kao i u nastavku iz njih izvedene jednadžbe, nalaze se pisane kao brojčane jednadžbe s faktorom $1/300$ jer zahtijevaju uvrštanje jakosti polja u V/cm, a svih ostalih veličina u jedinicama elektrostatickog cgs-sistema. ($1 \text{ V/cm} = 1/300 \text{ e.s. } \text{c./cm.}$)

Kretanje iona u električnom polju jakosti X usporava se, prema tome, uslijed elektroforetskog i relaksacijskog efekta ionskog oblaka od brzine v_0 na brzinu

$$v_u = v_0 - (v_0 + v_r) = v_0 - \left(\frac{z e_0 \kappa}{6 \pi \eta} X + \frac{u_0 e_0^2 \kappa \omega}{6 \epsilon k T} X \right) = \\ = v_0 - \left(\frac{z e_0}{6 \pi \eta} - \frac{u e_0^2 \omega}{6 \epsilon k T} \right) \kappa X.$$

Ako se ta jednadžba podijeli sa X , dobije se, budući da je prema definiciji elektrokemijske pokretljivosti $u = v/X$,

$$u = u_0 - \left(\frac{z e_0}{6 \pi \eta} + \frac{u_0 e_0^2 \omega}{6 \epsilon k T} \right) \kappa.$$

Budući da je κ prema jednadžbi (23) zavisan od koncentracije, zavisna je od koncentracije i pokretljivost iona u . Ako koncentracija c teži prema nuli, teži prema nuli i κ , a u teži prema u_0 . Veličina u_0 predstavlja, prema tome, graničnu pokretljivost iona u beskonačno razrijedenoj otopini elektrolita, te se može smatrati da je data Stokesovom pokretljivošću (jednadžba 34) $u_0 = z e_0 / 6 \pi r \eta$.

Ekvivalentna vodljivost A otopine elektrolita povezana je s pokretljivostima njezinih iona jednadžbom (33):

$$A = F(u_+ + u_-).$$

Prema tome

$$A = F \left[u_{+0} - \kappa \left(\frac{z_+ e_0}{6 \pi \eta} + \frac{e_0^2 \omega}{6 \epsilon k T} u_{+0} \right) \right] + \\ + F \left[u_{-0} - \kappa \left(\frac{z_- e_0}{6 \pi \eta} + \frac{e_0^2 \omega}{6 \epsilon k T} u_{-0} \right) \right]. \quad (46)$$

Za simetrični elektrolite $z_+ = z_- = z$ ili $z_+ + z_- = 2z$, pa jedn. (46) postaje

$$A = F(u_{+0} + u_{-0}) - \left[\frac{z e_0 F \kappa}{3 \pi \eta} + \frac{e_0^2 \omega \kappa}{6 \epsilon k T} \right] F(u_{+0} + u_{-0})$$

ili, s jedn. (33), $A_0 = F(u_{+0} + u_{-0})$,

$$A = A_0 - \left(\frac{z e_0 F \kappa}{3 \pi \eta} + \frac{e_0^2 \omega \kappa}{6 \epsilon k T} A_0 \right).$$

Uvrstivši li se κ iz jedn. (23), dobije se

$$A = A_0 - \left[\frac{z e_0 F}{3 \pi \eta} \left(\frac{8 \pi z^2 e_0^2 N_A}{\epsilon k T} \right)^{1/2} + \right. \\ \left. + \frac{e_0^2 \omega}{6 \epsilon k T} \left(\frac{8 \pi z^2 e_0^2 N_A}{\epsilon k T} \right)^{1/2} A_0 \right] c^{1/2}.$$

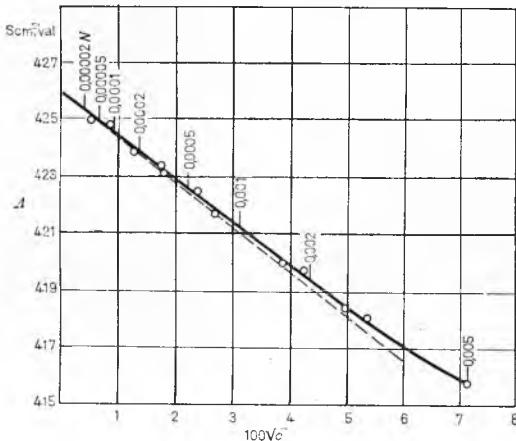
To je *Debye-Hückel-Onsagerova jednadžba* za simetrični elektrolit. Piše li se A za prvi član u uglatoj zagradi, a B za koeficijent od A_0 u drugom članu, dobije se jednadžba

$$A = A_0 - (A + B A_0) c^{1/2} = A_0 - \text{konst. } c^{1/2},$$

koja ima isti oblik kao Kohlrauschova empirijska jednadžba (7).

Konstante A i B potpuno su određene tipom elektrolita (z , z), temperaturom T , dielektričnošću ϵ , viskozitetom η i univerzalnim konstantama (ϵ_0 , k).

Ekvivalentne vodljivosti izračunate s pomoću Debye-Hückel-Onsagerove jednadžbe uspoređene su sa mnogim tačnim eksperimentalnim podacima. Sl. 6 prikazuje uspoređenje izračunatih i eksperimentalnih vrijednosti. Na vrlo niskim koncentracijama (ispod $\sim 0,001$ N) teorija se s iskustvom odlično slaže; nema sumnje da teorijska jednadžba dobro prikazuje tangentu na eksperimentalne krivulje A , $c^{1/2}$ u tački $A = A_0$, $c = 0$, tj. da ona predstavlja granični zakon za $c \rightarrow 0$. S porastom koncentracije razilaženje između teorije i prakse postaje sve veće. U stvari, ne



Sl. 6. Usporedba eksperimentalnih vrijednosti ekvivalentne vodljivosti HCl s vrijednostima izračunatim s pomoću Debye-Hückel-Onsagerove jednadžbe

može se ni očekivati da će Debye-Hückel-Onsagerova jednadžba za ekvivalentnu vodljivost jakih elektrolita biti tačnija od Debye-Hückelove jednadžbe za srednji faktor aktiviteti, jer obje su te jednadžbe izvedene na osnovi istog modela. U svom daljem razvoju teorija vodljivosti jakih elektrolita dotjeravana je time što su postepeno napuštene pojednostavnjujuće pretpostavke Debye-Hückelova modela, kako je to iznjeto na str. 368. Fuoss i Onsager su, ne napuštajući model ionskog oblaka, uzeli u obzir konačnu veličinu iona, stvaranje ionskih parova (smanjivanje broja nabijenih čestica koje prenose struju), uzajamno djelovanje između elektroforetskog i relaksacijskog efekta, komponentu brzine u smjeru kretanja iona uslijed činjenice da u jajolikom ionskom oblaku ima više suprotno nabijenih iona iz centralnog iona nego ispred njega, i promjenu lokalnog viskoziteta uslijed te iste činjenice. Iznad koncentracije pri kojoj srednja udaljenost između iona postaje reda veličine ionskih dimenzija, model ionskog oblaka postaje neprimjenljiv, kako je već prije rečeno. Rješavanje problema koncentriranih ionskih otopina, kao i čistih (bezvodnih) tekućih elektrolita zahtijeva sasvim drugi pristup, o kojemu će biti govor u nastavku ovog članka.

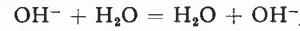
Anomalna pokretljivost ionâ vodika i hidroksidnih ionâ. Usporede li se pokretljivosti različnih ionâ, upada u oči da ion vodika i (u nešto manjoj mjeri) hidroksidni ion OH^- imaju znatno veću pokretljivost nego ostali ioni. Npr. kationi metalâ, a tako i anioni mineralnih i organskih kiselina, imaju na 25°C elektrokemijsku pokretljivost između $2 \cdot 10^{-4}$ i $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, ion vodika, pak, ima pokretljivost $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, a hidroksidni ion $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Te se velike pokretljivosti tih ionâ ne mogu objasniti mehanizmom prenosa naboja koji je dosad pretpostavljan za objašnjenje pokretljivosti ionâ.

Ako se vodik ionizira, tj. liši jedinog elektrona njegove elektrokske ljske, preostala gola jezgra, kao elementarna čestica zvana proton, toliko je mala da bi se njezinom putovanju u tekućem mediju suprotstavlja vrlo mali otpor, te bi joj pokretljivost morala biti još mnogo veća nego što je eksperimentalno određena pokretljivost ionâ vodika. Međutim, energija je ionizacije atoma vodika toliko velika, tj. afinitet je protona prema elektronu toliko velik, da proton ne može kao takav uopće op-

statiti u vodenoj otopini, tj. u susjedstvu slobodnih elektronskih parova kisika molekule H_2O , nego se s vodom spaja u »hidr(oks)-onijum-ion« koji se obično formulira H_3O^+ , mada je utvrđena prisutnost i nakupina od više molekula H_2O , npr. H_4O_4^{+} . Ion H_3O^+ ima otprilike istu veličinu kao ion kalijuma, te bi — kad bi prenosio naboј putujući u smjeru katode — morao imati i približno istu pokretljivost kao ion kalijuma, $7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, a ne pet puta veću, kako je eksperimentalno određeno. Mora se stoga pretpostaviti da ion vodika prenosi naboј na sasvim drugi način.

Zadovoljavajuće slaganje teorije s eksperimentalno određenim podacima o pokretljivosti protiona, o temperaturnom koeficijentu te pokretljivosti i o omjeru između pokretljivosti $\text{H}_3\text{O}-\text{iona}$ u H_2O i $\text{D}_3\text{O}-\text{iona}$ u D_2O dobiva se na osnovi pretpostavke da ion H_3O^+ ne prenosi električni naboј — kao gotovo svi drugi ioni — time što nabijen njime putuje u smjeru katode, nego najvećim dijelom (80%), time što pod djelovanjem električnog polja predaje jedan od svoja tri protona susjednoj molekuli H_2O i pretvori je time u ion H_3O^+ , sam se reducirajući na H_2O . Novonastali ion, opet, predaje jedan proton idućoj molekuli H_2O , i tako dalje, dok jedan proton na taj način ne stigne na katodu te se tamo novonastali $\text{H}_3\text{O}-\text{ion}$ izbjige. Tako je prenijet naboј a da se većina $\text{H}_3\text{O}-\text{iona}$ nije makroskopski pomaknula. Na osnovi tog modela treba još pretpostaviti da je najsporiji i stoga za ukupnu brzinu prenosa naboja mjerodavni dioni proces okretanje molekule vode — pod djelovanjem kulonskih sila — u položaj povoljan za preskok protona s $\text{H}_3\text{O}-\text{iona}$ na molekulu H_2O .

Na analogan način tumači se prenos naboja ionom OH^- :



tj. s molekulom vode preskače jedan proton na ion OH^- i pretvara ga u molekulu vode, sam se pretvarajući pri tom u ion OH^- ; na taj ion opet sa susjedne molekule vode preskače proton, itd.

Navedeni model predstavlja i osnovu za tumačenje vodljivosti otopina potencijalnih elektrolita. Reakcija potencijalnog elektrolita s vodom u stvari je prenos protona s molekulom potencijalnog elektrolita na molekulu vode ili obrnuto, čime nastaju iz električki neutralnih molekula električki nabijeni ioni. Prema tom tumačenju, kiseline su spojevi čije neutralne molekule u vodenom mediju predaju neutralne molekule vode proton (djelujući kao *donor protona*) stvaraju hidronijum-ione; baze su spojevi čije neutralne molekule primajući protone od neutralne molekule vode (djelujući kao *akceptori protona*) stvaraju hidroksidne ione. Brönsted je poopćio pojmove kiseline i baze time što je kiselinu definirao kao tvar (električki neutralnu ili nabijenu) koja djeluje kao donor protona molekulama ne samo vode nego bilo koje druge tvari (s neutralnim ili električki nabijenim molekulama), a bazom takav spoj koji djeluje kao akceptor protona od bilo koje druge takve tvari, a ne samo vode. Više o tome v. u članku *Kiselina i baza* ove enciklopedije.

Prenos električnog naboja u rastaljenim pravim elektrolitim

Jedan način da se ioni pravih elektrolita oslobode iz sklopa kristalne rešetke i učine pokretljivim u električnom polju jest da se na njih djeluje solvatacijskim silama, tj. da se elektrolit otopi u polarnom otapalu. O svojstvima tako dobivenih ionskih otopina bilo je govora u prethodnom poglavljiju ovog članka. Drugi način oslobađanja iona iz sklopa kristalne rešetke jest da se kristalu dovodi toplina dok toplinska energija ne prevlada nad energijom veza među ionima u rešetki, tj. da se kristali elektrolita rastale. Dobivena električki vodljiva talina sastoji se samo od ionâ rastaljenog elektrolita, ona predstavlja *čisti tekući elektrolit*. O osobinama tekućina sastavljenih samo od ionâ, kao dijela elektrosmiskog sistema, riječ je u ovom poglavljju.

Modeli tekućine. Svaki model tekućine kojim se želi objasniti njezino ponašanje u električnom polju mora biti kadar objasniti i srodne pojave (kao difuziju, strujanje), a prije svega činjenicu da rastaljeni elektroliti zauzima veći volumen nego kristal prije taljenja. Stoga svi predloženi modeli pretpostavljaju da unutar rastaljenog elektrolita ima među ionima više slobodnog prostora nego u kristalu, mada je prosječni razmak među ionima prije i poslije taljenja jednak ili se taljenjem čak smanjuje. Jedan model smatra tekućinu kvazi-kristalnom tvari koja sadrži u kristalnoj rešetki mnogo praznina ionskih dimenzija, praznih mesta nastalih time što su se ioni s njih premjestili na površinu tekućine (model *upražnjenih mesta*). Drugi model (model *šupljina*) pretpostavlja da se u tekućini stvaraju šupljine uslijed termički uzrokovanih fluktuacija lokalne gustoće. Takve su šupljine u svakom trenutku slučajno raspoređene, a u toku vremena nastaju i nestaju i mijenjaju veličinu. Treći model ne promatra tekućinu kao rastaljeni čvrsti tvar, nego kao kondenzirani plin. Ionima, koji u plinskom stanju imaju neograničenu slobodu kretanja u prostoru, nakon kondenzacije sloboda je kretanja ograničena, oni se mogu krećati samo u granicama »celija« praznog prostora među ionima (model *celija*). Prazan prostor koji predstavlja razliku između volumena tekućine i volumena kristala pripada tekućini kao cijlini, a razdjeljen je među celije na slučajan način. Više o svemu tome v. članak *Tekuće stanje* u ovoj enciklopediji.

Vodljivost čistih tekućih elektrolita. Za objašnjenje i kvantitativno formuliranje zakonitosti kretanja iona rastaljenih elektrolita u električnom polju najplodnijim se pokazao model šupljina. Kretanje ionâ tekućine u bilo kojem polju i pod djelovanjem bilo koje sile tumači se s pomoću tog modela time što ioni pri svom termičkom osciliranju uskaču u šupljine, pri čemu je uskakivanje u smjeru polja vjerojatnije i stoga češće nego u drugim smjerovima. S pomoću tog modela izvedeni su u članku *Difuzija* (TE 3, str. 303) za koeficijent difuzije i za viskozitet izrazi oblika

$$D = D_0 \exp(-\Delta G_a / RT),$$

$$\eta = \eta_0 \exp(-\Delta G_a / RT)$$

(gdje je ΔG_a slobodna entalpija aktivacije, otprilike jednaka u objema jednadžbama, a D_0 i η_0 konstante koje ne zavise mnogo od supstancije i temperature) i Stokes-Einsteinova jednadžba (v. jedn. 35) koja povezuje te dvije veličine. Analogno se može izvesti jednadžba za ekvivalentnu vodljivost

$$\Lambda = \Lambda_0 \exp(-\Delta G_a / RT),$$

gdje je ΔG_a slobodna entalpija aktivacije. Eksperimentalno se nalazi da je slobodna entalpija aktivacije za putovanje iona u električnom polju manja nego za difuziju i viskozno strujanje, mada je u sva tri slučaja posrijedi isti mehanizam uskakivanja ionâ u šupljine. Isto tako se nalazi da su eksperimentalno određene vrijednosti za ekvivalentnu vodljivost manje od vrijednosti izračunatih iz koeficijenata difuzije sastavnih iona prema Nernst-Einsteinovoj jednadžbi (37). Ta se odstupanja tumače time što u tekućini ima iona koji difundiraju pod djelovanjem polja kemijskog potencijala, ali ne putuju pod djelovanjem električnog polja. To su ioni koji su privremeno spareni s ionima suprotnog naboja te tako tvore električki neutralni ionski par; ioni tog para difundiraju time što zajednički uskaču u šupljine dovoljno velike da ih oba istodobno prime, ali na njih ne djeluje električno polje. Ukupni molarni fluks ionâ jedne vrste koji putuju difuzijom jednak je fluksu slobodnih iona te vrste plus fluks sparenih iona te vrste, tj. plus fluks ionskih parova. Može se lako dokazati da je stoga i ukupni koeficijent difuzije D_t , jednak sumi koeficijenata difuzije slobodnih iona D_{ts} i ionskih parova D_p , dakle za simetrični elektrolit:

$$D_+ = D_{+s} + D_p,$$

$$D_- = D_{-s} + D_p.$$

Zbroj tih dviju jednadžbi daje

$$(D_{+s} + D_{-s}) = (D_+ + D_-) - 2D_p. \quad (47)$$

Nernst-Einsteinova jednadžba može se primijeniti samo na slobodne ione, a ne na ione koji tvore neutralan par; prema tome je

$$D_{+s} + D_{-s} = \frac{R T}{z F^2} \Lambda', \quad (48)$$

gdje je Λ' eksperimentalno odredena vrijednost ekvivalentne vodljivosti elektrolita. Uvrstivši jedn. (47) u jedn. (48) dobije se

$$\frac{R T}{z F^2} \Lambda' = (D_+ + D_-) - 2D_p$$

ili

$$\Lambda' = \frac{z F^2}{R T} (D_+ + D_-) - \frac{2 z F^2}{R T} D_p.$$

Prvi član na desnoj strani jednadžbe predstavlja vrijednost ekvivalentne vodljivosti koja bi se izračunala s pomoću Nernst-Einsteinove jednadžbe iz eksperimentalno određenih koeficijenata difuzije. Upotrijebi li se za tu vrijednost oznaka Λ_{izr} , dobije se jednadžba

$$\Lambda' = \Lambda_{izr} - \frac{2 z F^2}{R T} D_p,$$

koja pokazuje da eksperimentalno odredena vrijednost ekvivalentne vodljivosti mora biti manja od vrijednosti izračunate s pomoću Nernst-Einsteinove jednadžbe iz eksperimentalnih koeficijenata difuzije sastavnih iona.

Vodljivost smjesa čistih tekućih elektrolita. Postoje binarne smjesе tekućih elektrolita kojima ekvivalentna vodljivost zavisi linearno od molarnih udjela sastojaka u smjesi, tj. kojima je ekvivalentna vodljivost ponešto prosjek ekvivalentnih vodljivosti njezinih sastojaka. Međutim, mnoge binarne smjesе ne ponašaju se tako "idealno", kako se vidi iz primjera smjese $KCl-CdCl_2$ prikazanog na sl. 7.

To se odstupanje od idealnosti objašnjava time što se u rastaljenom smjesi obrazuju (bar prolažno) kompleksni ioni koji se mogu usporediti s hidratiziranim ionima u vodenim otopinama. Takvi ioni, koji nastaju u različitim količinama i različitog su sastava u smjesama različitih molarnih udjela sastojaka, putuju dakako drukčijom brzinom nego ioni sastojaka.

Sl. 7. Zavisnost ekvivalentne vodljivosti binarne smjese $CdCl_2-KCl$ od njezina sastava. x_{KCl} molarni udio KCl u smjesi. Crtkani pravac pokazuje kakva bi bila zavisnost λ , x_{KCl} u slučaju aditivnosti

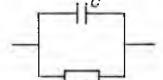
ELEKTRODIKA

Kako je već rečeno u uvodu ovog članka, elektrodika, dio elektrokemije koji se bavi stanjima i pojavama na elektrodama, može se podijeliti na dva dijela: a) *elektrokemijsku statiku*, koja se bavi stanjima i pojavama u međufaznom području na elektrodama kad nema kontinuiranog prelaza elektrona s elektrode u elektrolit i obrnuto, i b) *elektrokemijsku kinetiku*, koja se bavi pojavama pri prolazu struje kroz međufazno područje na granici između elektronskih i ionskih vodiča.

Kontinuiranog prelaza elektrona sa elektrode u elektrolit ili obrnuto nema u tri slučaja: kad je vanjski krug struje elektrokemijskog sistema prekinut, kad je razlika potencijala među elektrodama galvanskog članka kompenzirana izvorom struje čiji je potencijal suprotnog predznaka i kad je elektroda idealno polarizabilna.

Polarizirati elektrodu znači mijenjati joj potencijal. Idealno nepolarizabilna elektroda opire se promjeni potencijala: ako joj se dovodi naboј i time joj se pokuša narinuti potencijal povrh ravnotežnoga, ona propušta naboј kroz svoju površinu u elektrolit te potencijal ne može narasti. Idealno polarizabilna elektroda, naprotiv, postaje nepropusna za električne naboјe, svaki naboј koji se narinje povisuje joj potencijal (polarizira je). Idealno nepolarizabilna elektroda je reverzibilna, t.i. beskonačno malom promjenom EMS može se promijeniti smjer reakcije koja se na njoj zviba.

Razlika između nepolarizabilne i polarizabilne elektrode lako je uočljiva ako se elektroda prikaže njenom ekvivalentnom električnom shemom, kondenzatorom i otpornikom spojenim paralelno (sl. 8). Idealno polarizabilno je elektrodi otpor veliki (teži neizmjerljivosti), kad se ona spoji s izvorom potencijala, sav naboј ide na kondenzator i nabiće ga do potencijala izvora; idealno nepolarizabilnoj elektrodi otpor je vrlo malen (otpor teži nuli); spojena s izvorom potencijala, ona propušta sav naboј i potencijal kondenzatora ne može narasti. Idealno polarizabilna i nepolarizabilna elektroda ne mogu se realizirati; realne im se elektrode svojim ponašanjem mogu samo više ili manje pri-



Sl. 8. Ekvivalentna shema elektrode

biljiti.

U nastavku će u prvom dijelu ovog poglavlja biti riječ o međufaznom području u ravnotežnom stanju, tj. kad nema izmjene neto-nabojâ između elektrolita i elektrode. Kad se u tom poglavlju govori o naboju elektrode, podrazumijeva se idealno polarizabilna elektroda, koja ne propušta kontinuirano (neto-)naboј u elektrolit. U drugom dijelu ovog poglavlja tretiraju se zbijanja povezana s kontinuiranim prelazom elektronâ s elektrode u elektrolit i obrnuto.

Elektrokemijska statika

Glavna masa elektrolita, o kojoj je bila riječ u poglavlju o ionici, u stanju ravnoteže električki je neutralna i u odnosu prema silama koje djeluju na njezine sastavne čestice ona je izotropna tj. te sile djeluju u prostornom i vremenskom prosjeku na sve strane jednako. Na granicama faza, naprotiv, izotropnost u pogledu sila poremećena je prisutnošću susjedne faze, pa je poremećena i elektroneutralnost: u međufaznom području dipoli otapala nisu više slučajno orijentirani i ionii u tom području nisu raspodijeljeni na slučajan način, te srednji električni naboјi u dvije plohe paralelne s granicom faza ne moraju biti jednaki. (To znači da u međufaznom području postoji i u ravnotežnom

stanju električno polje.) Potencijalne razlike između dvije maksi-malno razmaznute takve plohe u međufaznom području nisu velike (na granici između elektrolita i metala iznose npr. $\sim 1 \text{ V}$), ali budući da su dimenzije međufaznog područja vrlo male ($\sim 10^{-7} \text{ cm}$), jakost polja (gradijent potencijala) vanredno je velika ($\sim 10^7 \text{ V cm}^{-1}$). (Tom enormnom jakošću polja objašnjavaju se, u stvari, elektrokemijske pojave na elektrodama.)

Anizotropna i električki nabijena područja pojavljuju se na svakoj granici između dvije faze. Za elektrokemiju od fundamentalne je važnosti područje na granici između otopine elektrolita i metalne elektrode, pa će o tom međufaznom području u nastavku biti prvenstveno riječ.

Elektrodni potencijal. Zaroni li se metalna elektroda u otopinu elektrolita, npr. srebrna elektroda u otopinu soli srebra, preći će, budući da kemijski potencijal akceptora elektrona (u uzetom primjeru iona srebra Ag^+) s obju strana međufazne granične plohe općenito nije jednak, elektroni s metala (u kojemu su slobodno pokretljivi) kroz graničnu plohu u elektrolit dok se (za vrlo kratko vrijeme, tisućinke sekunde) uspostavi ravnoteža, tj. jednakost kemijskih potencijala. Usljed toga se poremećuje elektroneutralnost obiju fazu, i elektroda i elektrolit dobiju električni naboј. U uzetom primjeru srebrena bi se elektroda zbog gubitka elektrona nabila pozitivno, a elektrolit negativno; u drugom slučaju, elektroni mogu preći s elektrolita na elektrodu, te se faze nabijaju obrnuto nego u uzetom primjeru. U stvari, smatra se da uspostavljena ravnoteža nije statička, nego dinamička, tj. da u ova navedena slučaja elektroni neprestano prolaze kroz graničnu plohu u oba smjera, ali prolaze u jednom smjeru ispočetka brže nego u drugom, dok se u ravnotežnom stanju brzine u oba smjera ne izjednače:

$$\text{Ag} - e_0 \rightleftharpoons \text{Ag}^+.$$

Usljed razdvajanja naboja nastaje na granici faza skok potencijala. Objašnjenje i određivanje tog skoka potencijala predstavlja glavnu zadaću elektrokemijske statike.

Izravno se, eksperimentom, skok potencijala u međufaznom području na jednoj elektrodi ne može odrediti. Mjerenje razlike potencijala između dvije tačke zahtijeva da mjerni instrument bude sa te dvije tačke vodljivo spojen; u ovom slučaju to znači da instrument mora nužno biti spojen sa dvije elektrode: onom na kojoj se želi mjeriti skok potencijala i drugom, zaronjenom u elektrolit na mjestu prema kojemu se razlika potencijala želi mjeriti; mjerni će instrument pokazivati zbroj razlika potencijala na svim granicama faza u tako uspostavljenom elektročnom krugu (razliku ima u tom strujnom krugu bar četiri: po jedna na granici između obje elektrode i elektrolita, jedna između metalâ elektroda u vanjskom krugu i pad napona među priključnicama mjernog instrumenta, koji je jednak zbroju prvih triju razlika potencijala; v. sl. 9). Iz tog zbroja pojedini se skokovi potencijala ne mogu rekonstruirati. Drugim riječima: može se mjeriti samo razlika među potencijalima elektrodâ elektrokemijskog sistema (npr. elektromotorna sila galvanskog članka), a ne pad potencijala na pojedinim elektrodama.

Zahvaljujući činjenici da postoje elektrode sa međufaznim područjem kroz koje je skok potencijala na određenoj temperaturi praktički konstantan bez obzira na to u kakav su elektrolit zaronjene, može se ustanoviti skala relativnih potencijala u odnosu prema jednoj takvoj (nepolarizabilnoj) elektrodi, koja se naziva *referentnom ili standardnom elektrodom*.

Umjesto »pad (razlika, skok) potencijala kroz međufazno područje uz elektrodu itd.« govori se obično, radi kratkće, »potencijal elektrode«, itd. Skok potencijala na granici dviju čvrstih faza naziva se »kontaktnim potencijalom«.

Pod nazivom »elektroda« razumijeva se u elektrokemiji često ne samo vodič kroz koji električna struja ulazi u elektrolit nego i sistem koji obuhvaća osim vodiča također elektrolit u njegovu susjedstvu. (V. npr. i elektrode u članku *Električna mjerjenja*, TE 3, str. 666.)

Elektromotornom silom galvanskog članka naziva se razlika između potencijala njegovih elektroda u ravnotežnom stanju (kad ne teče struja). V. *Baterija*, TE 1, str. 687.

Nepolarizabilna elektroda čiji je potencijal na 25°C uzet kao nula skale relativnih potencijala jest normalna vodikova elektroda. Nju obrazuje platinска ploča koja je prevučena poroznom platinom, zasićenom plinovitim vodikom pod pritiskom 1 atm, i zaronjena u otopinu koja sadrži vodikove ione u koncentraciji 1 mol/l. Relativni potencijal polarizabilne elektrode

jest elektromotorna sila galvanskog članka kojemu je spomenuta vodikova elektroda jedna, a polarizabilna elektroda druga elektroda. Kad se određuju relativni potencijali različitih elektroda, od sume (najmanje triju) potencijala koja se pri tom mjeri ostaje konstantna suma skoka potencijala na vodikovoj elektrodi i samo dijela kontaktog potencijala na granici platine i metala ispitivane elektrode. Određeni relativni potencijal ne predstavlja, u stvari, skok potencijala na ispitivanoj elektrodi u odnosu prema potencijalu vodikove elektrode, nego sumu tog skoka potencijala i drugog dijela kontaktog potencijala na granici među metalima. Srećom kontaktni potencijali između platine i različnih drugih metala mnogo se medju sobom ne razlikuju, pa diferencije između različitih relativnih potencijala (koje su jedine praktički važne) predstavljaju dovoljno tačno i razliku među apsolutnim potencijalima različitih elektroda. Budući da ni promjene okolnosti kojima se može mijenjati potencijal između određene elektrode i elektrolita (npr. djelovanje vanjskog izvora potencijala) relativno malo djeluje na kontaktni potencijal na granici dvaju različitih metala, s pomoću nepolarizabilne elektrode mogu se dovoljno tačno mjeriti i promjene potencijala jedne elektrode koje nastaju kad joj se narine napon s pomoću vanjskog izvora istosmjerne struje (v. sl. 20).

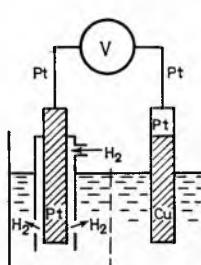
U praksi se umjesto vodikove elektrode kao referentne upotrebljavaju druge nepolarizabilne elektrode kojima je potencijal prema vodikovoj elektrodi poznat; najčešće se upotrebljavaju kalomska i srebromeridna elektroda (v. *Električna mjerjenja*, TE 3, str. 666).

Komponente elektrodnog potencijala. Analizom sile koje djeluju na graničnoj plohi između elektrode i vodene otopine elektrolita dolazi se do zaključka da površina elektrode mora biti pokrivena monomolekularnim slojem dipolnih molekula vode, a tek onkraj tog sloja prostire se međufazno područje koje sadrži i ione elektrolita. U metalnoj elektrodi nabolj se nalazi u ravnotežnom stanju samo na površini, stoga i unutar metala postoji na granici faza dipolni sloj. Može se, dakle, pretpostaviti da se ukupni skok potencijala između metalne elektrode i otopine sastoji od dva dijela: jednog dijela $\Delta\psi$ koji potječe od djelovanja naboja na metalu i na ionima, i drugog dijela $\Delta\chi$ koji potječe od djelovanja dipolnih slojeva s obju strana razdjelne površine između metala i tekućine. Prvi skok potencijala $\Delta\psi$, zvan *vanjski skok potencijala* ili Volta-potencijal, predstavlja razliku između tzv. vanjskog potencijala metala ψ_m i vanjskog potencijala otopine ψ_o , tj. između rada potrebnog da se jedinični nabolj u vakuumu, tj. u odsutnosti tekućine i njezinog naboja, dovede iz neizmjernosti do neke tačke izvan nabijenog metala gdje taj nabolj još ne djeluje indukcijom, i rada potrebnog da se jedinični nabolj dovede do iste tačke u otopini, u odsutnosti metalne elektrode i njezinog naboja. Drugi skok potencijala $\Delta\chi$, prinos dipolova ukupnom skoku potencijala, predstavlja razliku tzv. površinskih ili *dipolnih potencijala* metala i otopine, χ_m i χ_o , tj. između rada potrebnog da se jedinični nabolj provede kroz dipolni sloj u metalu, u odsutnosti tekućine i njenog dipolnog sloja, i rada potrebnog da se taj nabolj provede kroz dipolni sloj u tekućini, u odsutnosti metala i njegovog dipolnog sloja. Zbroj vanjskog potencijala $\Delta\psi$ i dipolnog potencijala $\Delta\chi$ predstavlja apsolutni skok potencijala, naziva se *unutrašnjim potencijalom* (ili Galvani-potencijalom) i označuje se slovom φ .

Prema dosad rečenom može se pisati:

$$\begin{aligned}\varphi &= \Delta\psi + \Delta\chi = (\psi_m - \psi_o) + (\chi_m - \chi_o) \\ &= (\psi_m + \chi_m) - (\psi_o + \chi_o) = \psi_m - \psi_o.\end{aligned}$$

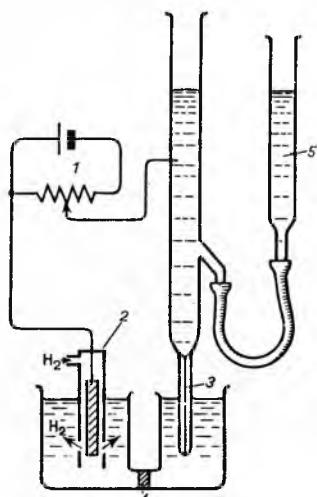
Odatle slijedi da je apsolutni skok potencijala na jednoj elektrodi razlika dvaju unutrašnjih potencijala. Od njegove dvije komponente, vanjskog i površinskog skoka potencijala, vanjski se skok potencijala (prinos naboja na metalu i u elektrolitu) može i izračunati s pomoću Coulombova zakona i eksperimentalno odrediti (mjerjenjem pada napona u krugu: uredjena elektroda — mjerni instrument — druga elektroda (neuronjena) — ionizirani plin — elektrolit), ali se druga komponenta, prinos dipola, ne može ni izračunati ni eksperimentalno odrediti. Zbog toga se



Sl. 9. Princip mjerjenja relativnog potencijala elektrode

ni apsolutni skok potencijala na jednoj elektrodi ne može odrediti. S pomoću nepolarizabilne elektrode mogu se, međutim, odrediti promjene apsolutnog potencijala, kao razlike relativnih potencijala, zbog toga što se mjerjenje ukupne razlike unutrašnjih potencijala članka pri tom određivanju svodi na mjerjenje razlike vanjskog potencijala istog metalna na priključnicama mjernega instrumenta (sl. 9), pa je nemjerljiva razlika $\Delta\chi$ tu jednaka nuli.

Elektrokapilaritet. Budući da se eksperimentalno može odrediti samo ukupni pad potencijala kroz električki nabijeno međufazno područje, a ne i njegove komponente, iz samog određivanja potencijala elektrode i njegovih promjena ne može se stići uvid u strukturu međufaznog područja. Treba pronaći neku pojavu koja od potencijala elektrode zavisi na takav način da se promjene strukture međufaznog područja s promjenama potencijala odražavaju u mjerljivim promjenama te pojave. Takva



Sl. 10. Shema uređaja za mjerjenje elektrokapilariteta. 1 Potenciometar, 2 vodikova elektroda, 3 kapila, 4 membrana, 5 nivo-cijev

napon žive u zavisnosti od potencijala. Elektrolit je smješten u posudi oblika slova U. Lijevi krak posude predstavlja nepolarizabilnu vodikovu elektrodu, elektrolit u njemu je, stoga, otopina klorovodika (solna kiselina) koja sadrži jedan ekvivalent H-iona u litri; u desnom je kraku u elektrolit (HCl pogodne koncentracije) uronjena živila elektroda.

Živila se nalazi u uskoj kapilari; s pomoću nivo-cijevi položaj se stupca žive održava stacionarnim, pritisak na stupac žive u kapilari mjeri se visinom žive u nivo-cijevi. Miješanje elektrolita u oba kraja posude sprečava porozna membrana od sinterovanog stakla. Razlika potencijala kroz sistem može se mijenjati potencijometrom.

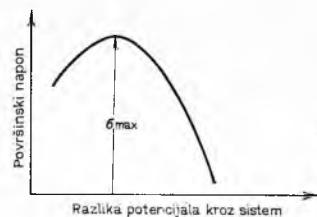
U stanju mehaničke ravnoteže (prema sl. 11) težina stupca žive jednaka je ukupnoj sili njegovog površinskog napona:

$$mg = r^2 \pi h \sigma g = 2r \pi \sigma \cos \theta,$$

gdje je m masa živinog stupca, r polujer njegova presjeka, h njegova visina, σ gustoća žive, θ površinski napon, ϑ kut dodira između žive i stakla, g ubrzanje sile teže. Iz toga slijedi da je $\sigma = r h g \cos \theta / 2$. Za živilu je $\theta \approx 0$, pa je $\sigma = r h g / 2$. Mjerjenjem visine h određuje se površinski napon σ . Površinski napon mjeri se obično u dinima po centimetru (dyn/cm).

Zavisnost površinskog napona od potencijalne razlike kroz sistem prikazana je *elektrokapilarnom krivuljom*. Kako se vidi na sl. 12, koja prikazuje tipičnu elektrokapilarnu krivulju, oblik je te krivulje sličan paraboli; razlika potencijala kod koje je napon površine maksimalan naziva se *elektrokapilarnim maksimumom*. Površinski napon pri tom maksimumu zavisan je od prirode i koncentracije elektrolita: s porastom koncentracije on opada.

Površinski napon zavisi, osim od stupnja polarizacije, i od toga koji se ioni i molekule i na koji način nakupljaju u međufaznom području, a to znači da površinski napon zavisi od



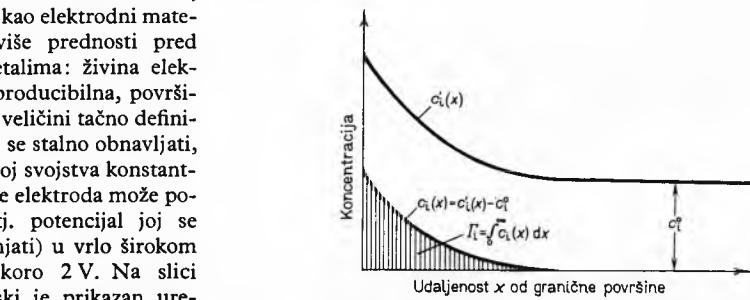
Sl. 12. Tipična elektrokapilarna krivulja

strukture tog područja. Elektrokapilarne krivulje sadrže stoga, u neku ruku šifrirano, informacije o strukturi međufaznog područja; one se mogu dešifrirati ako se s pomoću termodynamike i pogodnih modela izvedu kvantitativni odnosi između površinskog napona, naboja i potencijala elektrode, te sastava elektrolita kao celine i u međufaznom području.

Termodynamički se može izvesti ova općenita diferencijalna jednadžba za idealnu polarizabilnu graničnu površinu međufazama:

$$d\sigma = -q_m dV - \frac{q_m}{z_j F} d\mu_j - \sum_i \Gamma_i d\mu_i,$$

gdje je σ površinski napon, q_m gustoća naboja na metalu, V potencijal, z_j valencija iona koji reagira s elektronima iz elektrode do uspostavljanja ravnoteže, μ_j kemijski potencijal tog iona, μ_i kemijski potencijal iona i koji učestvuje u promjeni sastava elektrolita u međufaznom području, a Γ_i je tzv. *Gibbsov površinski eksces* iona i , mjeri za višak (ili manjak) koncentracije iona i u cijelom međufaznom području povrh (ili ispod) njegove koncentracije u glavnoj masi elektrolita c_i^0 . Gibbsov povr-



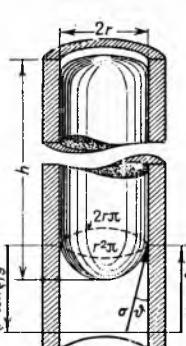
Sl. 13. Izvod jednadžbe za Gibbsov površinski eksces Γ_i

šinski eksces Γ_i definiran je prema sl. 13; on je mjerljiva veličina.

Održi li se sastav otopine konstantnim, tj. kad je za sve prisutne ione i molekule $d\mu = 0$, dakle i $d\mu_i = d\mu_j = 0$, dobije se

$$q_m = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{\mu_i, \mu_j} \quad (49)$$

(*Lippmannova jednadžba*), tj. gustoća naboja na površini metala pri potencijalu V data je koeficijentom smjera tangente povučene na elektrokapilarnu krivulju u tački s apscisom V . Iz toga slijedi da je elektrokapilarni maksimum potencijal pri kojem je naboja na metalu jednak nuli.



Sl. 11. Uz izvod jednadžbe $\sigma = r h g \cos \theta / 2$

Međufazno područje može se simulirati pločastim kondenzatorom. Kapacitet je kondenzatora prema definiciji $K = q/V$, gdje je q naboј potreban da se potencijalna razlika među pločama kondenzatora povisi za iznos V . Taj se kapacitet, zvan integralni kapacitet, redovito upotrebljava za kondenzatore kojima je kapacitet o potencijalu nezavisan. Kad je kapacitet o potencijalu zavisan, on se definira kao diferencijalni kvocijent $C = dq/dV$ (*diferencijalni kapacitet*). Diferencijalni kapacitet međufaznog područja prema tome je pri konstantnom sastavu elektrolita općenito

$$C = \left(\frac{\partial q_m}{\partial V}\right)_{\mu_i, \mu_j} = -\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial V^2}\right)_{\mu_i, \mu_j}, \quad (50)$$

tj. zavisnost kapaciteta od potencijala data je koeficijentom smjera tangente povučene na krivulju koja prikazuje zavisnost gustoće naboja od potencijala prema jedn. (49).

Struktura električki nabijenog međufaznog područja. Po samoj svojoj prirodi, termodynamika mogla je u primjeni na izučavanje električki nabijenog međufaznog područja dati samo fenomenološke rezultate, tj. otkriti zakonitosti koje povezuju različite mjerljive veličine. Da bi se rasvijetlila struktura tog pod-

ručja, tj. otkrila skrivena stvarnost koja pojave uzrokuje, potrebno je izmišljati modele te stvarnosti i ispitivati da li se i ukoliko njima mogu objasniti opažene pojave.

Helmholtz-Perrinov model dvosloja. Najstariji takav model osniva se na radu Helmholtza i Perrina (1881). Prema tom modelu, naboј na metalu privlači iz otopine ione suprotog predznaka, te se ioni svrstavaju u jednoj plohi paralelnoj s površinom metala. Međufazno područje tvore, prema tome, dva električki nabijena sloja, jedan na elektrodi a drugi u otopini. (Odatle naziv dvosloj, koji se zadržao kao sinonim za naziv električki nabijeno međufazno područje i kad njegov model sadrži više od dva sloja.) Gustoća je naboјa na oba sloja Helmholtz-Perrinova modela jednaka po veličini, ali suprotna po predznaku, dvosloj je dakle ekvivalentan kondenzatoru s paralelnim pločama. Razlika potencijala V između ploča takvog kondenzatora iznosi

$$V = \frac{4\pi d}{\epsilon} q_m, \quad (51)$$

gdje je d razmak među pločama, a ϵ dielektričnost medija između ploča. Prema tome, iz Helmholtz-Perrinova modela slijedi ovaj odnos između razlike potencijala V i gustoće naboјa q_m :

$$dV = \frac{4\pi d}{\epsilon} dq_m. \quad (52)$$

Iz Lippmannove jednadžbe (49) slijedi

$$\int d\sigma = - \int q_m dV.$$

Uvrštenjem jedn. (52) u tu jednadžbu dobiva se

$$\int d\sigma = - \frac{4\pi d}{\epsilon} \int q_m dq_m$$

ili

$$\sigma = - \frac{4\pi d}{\epsilon} \cdot \frac{q_m^2}{2} + \text{konst.}$$

Integracijska konstanta slijedi iz činjenice da za $q_m = 0$ površinski napon σ postiže maksimum, tj. konst. = σ_{\max} . Prema tome,

$$\sigma = \sigma_{\max} - \frac{2\pi d}{\epsilon} q_m^2 = \sigma_{\max} - \frac{\epsilon}{8\pi d} V^2. \quad (53)$$

To je jednadžba parabole simetrične u odnosu prema paraleli s osi σ kroz elektrokapilarni maksimum. Helmholtz-Perrinov model objašnjava, prema tome, tipični oblik elektrokapilarnih krivulja, ali ne potpuno, jer elektrokapilarne krivulje nisu savršene parabole.

Iz jednadžbi (50) i (52) slijedi da je kapacitet dvosloja prema Helmholtz-Perrinovu modelu

$$C = \frac{dq_m}{dV} = \frac{\epsilon}{4\pi d},$$

tj., ako se uzme da su ϵ i d konstantni, kapacitet je dvosloja konstantan, nezavisno od potencijala. Ta posljedica Helmholtz-Perrinova modela dvosloja ne slaže se nikako s eksperimentalnim nalazima: prema ovima, kapacitet dvosloja nije od potencijala nezavisno. Taj model, dakle, očito sadrži dio istine, ali je daleko od toga da je sadrži cijelu.

Gouy-Chapmanov model dvosloja. Model koji su iznijeli, nezavisno jedan od drugoga, Gouy i Chapman (1910) ima neke formalne sličnosti s Debye-Hückelovim modelom iona u otopini jakog elektrolita (modela koji je, međutim, iznijet tek trinaest godina kasnije). Prema tom modelu, elektroda sa svojim površinskim naboјem u doticaju je (poput golemog iona) s elektrolitom, kontinuumom koji u većoj udaljenosti od elektrode predstavlja dielektrik, a u susjedstvu elektrode ima prostorni naboј po veličini jednak, a po predznaku suprotan naboјu elektrode. (Taj prostorni naboј, analogan ionskom oblaku oko iona, naziva se »difuznim naboјem« dvosloja.) Matematičkim tretmanom umnogome analognom tretmanu koji je upotrijebljen u Debye-Hückelovoj teoriji, dolazi se do rezultata da je jakost polja (gradijent potencijala) u udaljenosti x od elektrode prikazana jednadžbom

$$\frac{d\psi_x}{dx} = - \left(\frac{16\pi k T n_0}{\epsilon} \right)^{1/2} \sinh \frac{z e_0 \psi_x}{2kT}. \quad (54)$$

Ako se pretpostavi da je (zbog toga što je ψ_x malo)

$$\sinh \frac{z e_0 \psi_x}{2kT} \approx \frac{z e_0 \psi_x}{2kT},$$

dobije se iz jedn. (54):

$$\frac{d\psi_x}{dx} = - \left(\frac{16 n_0 \pi k T}{\epsilon} \right)^{1/2} \cdot \frac{z e_0 \psi_x}{2kT} = - \left(\frac{4\pi n_0 (ze_0)^2}{\epsilon k T} \right)^{1/2} \psi_x$$

i, s jedn. (18),

$$\frac{d\psi_x}{dx} = - \kappa \psi_x. \quad (55)$$

I ovde se može dokazati da se efekt jednak efektu difuznog naboјa dobiva naboјem $q_d = -q_m$ u ravnini paralelnoj s elektrodom i smještenoj na udaljenosti κ^{-1} od nje. Područje difuznog naboјa simulirano je, dakle, pločastim kondenzatorom s razmaka ploča κ^{-1} .

Integracijom jedn. (55) dobiva se

$$\ln \psi_x = - \kappa x + \text{konst.}$$

Budući da kad $x \rightarrow 0$, $\psi_x \rightarrow \psi_0$, konst. = $\ln \psi_0$, i stoga

$$\psi_x = \psi_0 e^{-\kappa x},$$

gdje je ψ_0 potencijal na površini elektrode, u odnosu prema potencijalu u glavnoj masi elektrolita, koji je uzet jednak nuli.

Potencijal u Gouy-Chapmanovom području difuznog naboјa opada, dakle, eksponencijalno prema potencijalu u masi elektrolita. S porastom koncentracije n_0 raste κ , te ψ_x naglijije opada.

Uz primjenu Gaussova zakona elektrostatike, koji se u ovom slučaju može pisati

$$q = \frac{\epsilon}{4\pi} \frac{d\psi}{dx},$$

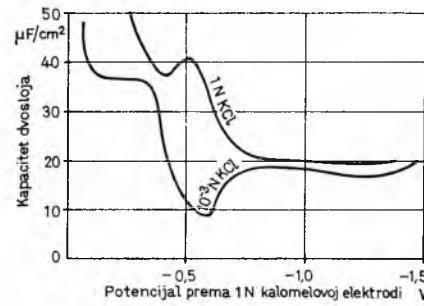
dobiva se iz jedn. (54) za naboј q_d dispergiran topinskim i električnim silama u međufaznom prostoru između elektrode ($x = 0$) i glavne mase elektrolita ($x = \infty$) izraz

$$q_d = - \left(\frac{2\epsilon n_0 k T}{\pi} \right)^{1/2} \sinh \frac{z e_0 \psi_0}{2kT}.$$

Diferencijalni kapacitet dvosloja prema Gouy-Chapmanovu modelu (jedn. 54) dat je diferencijalnim kvocijentom $\partial q_d / \partial \psi_m$. Ako se postavi $\psi_m = \psi_0$ (tj. ako se pretpostavi da ioni predstavljaju tačkaste naboјe koji prianjanju uz samu površinu elektrode), vrijedi jednadžba

$$C = \frac{\partial q_d}{\partial \psi_m} = - \frac{\partial q_d}{\partial \psi_0} = \left(\frac{\epsilon z^2 e_0^2 n_0}{2\pi k T} \right)^{1/2} \cosh \frac{z e_0 \psi_0}{2kT}. \quad (56)$$

Funkcija \cosh prikazana je grafički konkavnom krivuljom sličnom paraboli. Kapacitet dvosloja prema Gouy-Chapmanovu



Sl. 14. Zavisnost kapaciteta električnog dvosloja na površini žive u kontaktu s otopinom KCl različite koncentracije

modelu nije, dakle, konstantan, nego od potencijala zavisno po zakonu hiperbolnog kosinusa. Na sl. 14, koja prikazuje eksperimentalno određenu zavisnost kapaciteta dvosloja od potencijala, vidi se da pri niskoj koncentraciji otopine elektrolita pri-

kazana krivulja ima približno parabolni oblik koji zahtijeva Gouy-Chapmanov model, ali na višoj koncentraciji zavisnost je kapaciteta od potencijala sasvim drukčija. Ni velika zavisnost kapaciteta od koncentracije, koju predviđa taj model, eksperimentat ne potvrđuje: na višim koncentracijama (npr. 1 M) izračunati je kapacitet za skoro cijeli red veličine veći od eksperimentalno određenog. I Gouy-Chapmanov model otkriva, dakle, samo dio istine o strukturi električnog dvosloja.

Sternov model dvosloja. Sternu (1924) došla je spasonosna misao da se dijelovi istine Helmholtzova i Gouy-Chapmanova modela međusobno ne isključuju, nego da su komplementarni. On je spojio ta dva modela u jedan: napustio je pretpostavku da ioni predstavljaju tačkaste naboje koji prianjanju uz samu elektrodu i pretpostavio, kao Helmholtz i Perrin, da se ioni mogu približiti elektrodi samo na određenu udaljenost, gdje obrazuju sloj suprotnog naboja. Taj naboje, međutim, nije po veličini jednak naboju elektrode, nego manji; ostatak naboja, razlika između veličine naboja elektrode i tog »Helmholtzovog naboja«, tzv. »Gouy-Chapmanov naboja«, difuzno je raspršen prema predodžbi Gouya i Chapmana onkraj »(Stern-Perrin-)Helmholtzova područja« dvosloja i tvori »Gouy-Chapmanovo područje« Sternova modela. Vrijedi, dakle, jednadžba

$$-q_m = q_0 = q_H + q_G,$$

gdje je q_H gustoća »Helmholtzova naboja«, a q_G gustoća »Gouy-Chapmanova naboja«.

U (Stern-Perrin-)Helmholtzovu području unutrašnji potencijal s porastom udaljenosti opada od φ_m do φ_H linearno kao u Helmholtz-Perrinovu modelu, a od φ_H do φ_0 eksponencijalno prema Gouy-Chapmanovu modelu (sl. 15). Pri tom između padova potencijala postoji relacija

$$\varphi_m - \varphi_0 = (\varphi_m - \varphi_H) + (\varphi_H - \varphi_0)$$

(φ_H je potencijal na »Helmholtzovoj plohi« na kojoj se nalazi Helmholtz naboje, a φ_0 je potencijal otopine izvan dvosloja).

Ako se ta jednadžba diferencira po gustoći naboja i postavi

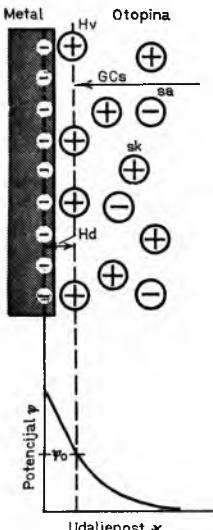
$$\begin{aligned} \partial(\varphi_m - \varphi_0) &= \partial V, \\ \partial(\varphi_m - \varphi_H) &= \partial V_H, \\ \partial(\varphi_H - \varphi_0) &= \partial V_G \end{aligned}$$

dobiće se, s jedn. (50),

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G}, \quad (57)$$

gdje je C ukupni diferencijalni kapacitet dvosloja, C_H kapacitet Helmholtzova, a C_G kapacitet Gouy-Chapmanova područja. Dvosloj se, dakle, može simulirati dvjema serijski spojenim kondenzatorima.

Jednadžbom (57) može se objasniti činjenica da je mjereni kapacitet dvosloja pri većim koncentracijama elektrolita znatno veći od kapaciteta izračunatog prema Gouy-Chapmanovu modelu i da samo kod malih koncentracija elektrolita dolazi do izražaja jedn. (56). Ako koncentracija n_0 raste, prema jedn. (56) raste C_G , dok C_H ostaje (prema Helmholtz-Perrinu) konstantan. Iznad određene koncentracije postaje $1/C_G \ll 1/C_H$, tj. $1/C_G \approx 0$ i $C \approx C_H$. To znači da u elektrolitu velike koncentracije Gouy-Chapmanovo područje je neto-naboj dvosloja koncentriran u Helmholtz-Perrinovu području; mjereni diferencijalni kapacitet takvog dvosloja nužno je veći nego kapacitet izračunat uz pretpostavku da je sav naboje raspršen. Kad je koncentracija elektrolita mala, postaje kapacitet Helmholtz-Perrinova područja malen prema kapacitetu Gouy-Chapmanova područja, pa dolazi do izražaja zavisnost kapaciteta od potencijala izražena jedn. (56); zbog toga krivulja za nisku koncentraciju u sl. 14 ima paraboli sličan dio.



Sl. 15. Sternov model električnog dvosloja. Hv vanjska Helmholtzova ploha, GCs Gouy-Chapmanov sloj, si solvatirani ion, Hd Helmholtzov dvosloj

Specifična ili kontaktna adsorpcija. Iz Sternova modela, kakav je naprijed prikazan, prema upravo rečenom slijedi da Gouy-Chapmanovo područje dvosloja kod viših koncentracija praktički nestaje. Ostaje samo jedno područje kao u Helmholtz-Perrinovu modelu, pa Sternov model ne objašnjava zašto diferencijalni kapacitet dvosloja nije, kao što Helmholtz-Perrinov model traži, kod viših koncentracija elektrolita uvijek nezavisno od potencijala, nego tek kad je potencijal dovoljno negativan (v. sl. 14). Tumačenje toga dobije se ako se Sternov model dopuni pretpostavkom da se na samoj površini metala, između nje i Helmholtzove plohe, mogu nalaziti adsorbirani ioni, koji tvore još jedan električki nabijeni sloj. Drugim riječima, tako dopunjeno Sternov model pretpostavlja da je međufazno područje, u stvari, trošloj. Pri višim koncentracijama, kad praktički nestaje Gouy-Chapmanovo područje difuznog naboja, ostaje opet dvosloj, koji se može simulirati dvjema serijski spojenim kondenzatorima.

Kako je već jednom rečeno (u vezi s komponentama elektrodnog potencijala), na površini elektrode nalazi se uvijek sloj adsorbiranih dipolnih molekula otapala (vode), a tek onkraj tog sloja, odvojen od njega molekulama vode hidratiranog iona, nalazi se na Helmholtzovoj plohi Helmholtzov naboje iona (sl. 16). Tu predodžbu potvrđuju mjerjenja dielektričnosti otapala (vode) u međufaznom području pod uvjetima kad je diferencijalni kapacitet nezavisno od potencijala. Nalazi se, naime, da ta dielektričnost iznosi $16\cdots 17 \mu\text{F/cm}$, gotovo nezavisno od prirode iona koji se nalaze na Helmholtzovoj plohi. Ta se ista vrijednost dobiva kao prosječna vrijednost računom ako se dvosloj simulira dvjema pločastim kondenzatorima u seriji, jednim s razmakom ploča jednakom promjeru molekule vode (adsorbirane), a drugim s razmakom ploča jednakom promjeru molekule vode (hidratacijske) plus polumjer iona na Helmholtzovu sloju, iako se pretpostavlja da je dielektričnost dielektrika prvog kondenzatora $\sim 6 \mu\text{F/cm}$ (jer su dipolne molekule vode u električnom polju savršeno orijentirane), a u drugom kondenzatoru da je dielektričnost medija u prosjeku $\sim 40 \mu\text{F/cm}$ (srednja vrijednost između dielektričnosti adsorbirane vode, 6, i vode u glavnoj masi elektrolita, $78 \mu\text{F/cm}$).

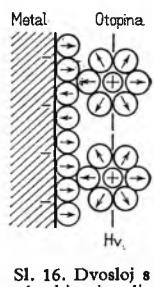
Kad se potencijalna razlika kroz dvosloj u odnosu prema elektrokapiarnom maksimumu (gdje je $q_m = 0$), polazeći od negativne vrijednosti pri kojoj je C od φ nezavisno, učini sve pozitivnjom, sve veći se broj iona (uglavnom aniona) adsorbira na metalu, zamjenjujući tamo molekule vode koje su s njegovom površinom bile u kontaktu. Ta adsorpcija nije uzrokovana kulonskim elektrostatičkim silama, nego kemijskim, te se negativni ioni mogu tako adsorbirati i na negativno nabijenoj elektrodi.

Takva je adsorpcija nazvana *specifičnom adsorpcijom*, jer se pretpostavlja da se ioni adsorbiraju na neki nepoznati, specifičan način. Zove se i *kontaktom adsorpcijom* jer su adsorbirani ioni u kontaktu s metalom, za razliku od iona u Helmholtzovu sloju, koji su od njega odvojeni slojem otapala. Ta se adsorpcija nazivala i superekivalentnom adsorpcijom jer uslijed toga što nije uzrokovana elektrostatičkim silama, između naboja u sloju tako adsorbiranih iona i naboja na metalu ne postoji ekivalencija.

Na taj način nastaje na udaljenosti jednakoj polumjeru kontaktne adsorbiranih iona još jedna električki nabita ploha, tzv. *unutrašnja Helmholtzova ploha* (sl. 17). Dosad spominjana Helmholtzova ploha pri ovom se modelu, za razliku od unutrašnje, naziva *vanjskom Helmholtzovom plohom*. Skok potencijala između površine metala i vanjske Helmholtzove plohe (ili, ako se zbog veće koncentracije elektrolita može zanemariti Gouy-Chapmanovo područje: između metala i glavne mase otopine) može se, dakle, rastaviti na dva dijela:

$$\varphi_m - \varphi_0 = (\varphi_m - \varphi_{Hu}) + (\varphi_{Hu} - \varphi_{Hv}) \quad (58)$$

(indeks Hu odnosi se na unutrašnju, a indeks Hv na vanjsku Helmholtzovu plohu).



Sl. 16. Dvosloj s adsorbiranim dipolnim molekulama vode. (Nevezane molekule vode u elektrolitu nisu označene.)

Izraze li se skokovi potencijala na desnoj strani jednadžbe (58) s pomoću naboja i integralnog kapaciteta obaju područja između površine metala i vanjske Helmholtzove plohe, tj.

$$\varphi_m - \varphi_{Hu} = \frac{q_m}{K_{m \rightarrow Hu}}, \quad \varphi_{Hu} - \varphi_{Hv} = \frac{q_d}{K_{Hu \rightarrow Hv}},$$

može se jedn. (58) pisati u obliku

$$\varphi_m - \varphi_o = \frac{q_m}{K_{m \rightarrow Hu}} + \frac{q_d}{K_{Hu \rightarrow Hv}}.$$

Diferenciranjem te jednadžbe po q_m dobiva se

$$\frac{d(\varphi_m - \varphi_o)}{dq_m} = \frac{1}{K_{m \rightarrow Hu}} + \frac{1}{K_{Hu \rightarrow Hv}} \frac{dq_d}{dq_m}. \quad (59)$$

Diferencijalni kvocijent na lijevoj strani jednadžbe prema definiciji je jednak $1/C$. Zbog uvjeta elektroneutralnosti mora biti $q_m = q_a + q_d$ (gdje je q_a gustoća naboja kontaktne adsorbiranih iona), što diferenciranjem po q_m daje

$$\frac{dq_d}{dq_m} = 1 - \frac{dq_a}{dq_m}.$$

To dvoje uvršteno u jedn. (59) daje

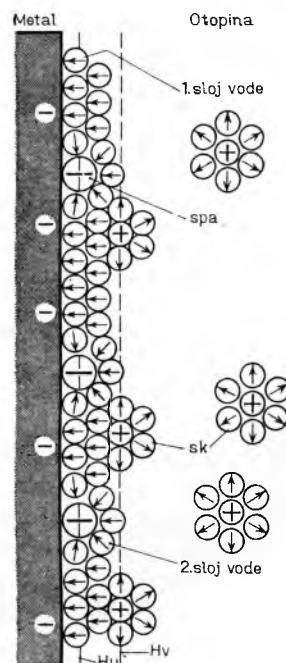
$$\begin{aligned} \frac{1}{C} &= \frac{1}{K_{m \rightarrow Hu}} + \frac{1}{K_{Hu \rightarrow Hv}} \left(1 - \frac{dq_a}{dq_m} \right) = \\ &= \left(\frac{1}{K_{m \rightarrow Hu}} + \frac{1}{K_{Hu \rightarrow Hv}} \right) - \frac{1}{K_{Hu \rightarrow Hv}} \frac{dq_a}{dq_m}. \end{aligned}$$

Zbroj razlomaka u zagradi, kao zbroj recipročnih vrijednosti kapaciteta dvaju kondenzatora spojenih u seriji, jednak je recipročnoj vrijednosti ukupnog kapaciteta obaju kondenzatora, tj. recipročnoj vrijednosti kapaciteta cijelog područja između metala i vanjske Helmholtzove plohe:

$$\frac{1}{K_{m \rightarrow Hu}} + \frac{1}{K_{Hu \rightarrow Hv}} = \frac{1}{K_{m \rightarrow Hv}}.$$

Ako se to uvrsti u prethodnu jednadžbu, dobije se konačno izraz za kapacitet električnog dvosloja u prisutnosti kontaktne adsorpcije iona:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{K_{m \rightarrow Hv}} - \frac{1}{K_{Hu \rightarrow Hv}} \frac{dq_a}{dq_m}. \quad (60)$$



Sl. 17. Elektročni dvosloj sa specifično adsorbiranim ionima. spa Specifično adsorbiran anion, sk solvatirani kation, Hv vanjska Helmholtzova ploha, Hv unutarnja Helmholtzova ploha

naboj na njoj izvesti zakonitost koja kvalitativno pravilno tumači takav tok krivulje. Prema toj zakonitosti, broj kontaktne adsorbiranih iona (populacija iona na unutrašnjoj Helmholtzovoj plohi) zavisi od aktiviteta iona koji se adsorbira, od njegovog poljuma, od razlike slobodne entalpije pri ravnotežnoj reakciji adsorbiranja iona i o naboju na elektrodi. (Zbog toga se adsorbiraju prvenstveno nehidratirani negativni ioni, koji imaju po pravilu manje poljume nego hidratirani pozitivni.)

Utjecaj sloja adsorbiranih molekula otapala na kapacitet međufaznog područja. Sloj pretežno jednako orijentiranih dipolnih molekula na površini električki nabijenog metala, u zajednici s električki nabijenom površinom metalne elektrode, ekvivalentan je pločastom kondenzatoru diferencijalnog kapaciteta $C_{dip} = dq_m/d\Delta\chi$, gdje je $\Delta\chi$ pad potencijala kroz sloj dipolnih molekula (v. str. 375). Za ukupni diferencijalni kapacitet dvosloja C vrijedi jednadžba

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{nab}} + \frac{1}{C_{dip}}, \quad (61)$$

gdje je C_{nab} kapacitet uslijed naboja metala (bilo s kontaktne adsorbiranim ionima ili bez njih), koji je prikazan jednadžbom (60). Teorija sloja dipolnih molekula vode, osnovana na predodžbi da te molekule mogu biti (različitom vjerojatnošću) orijentirane ili s atomom kisika ili s atomima vodika prema površini metala, dovodi do rezultata da je diferencijalni kapacitet tog sloja vrlo velik u poređenju s mjerenim ukupnim kapacitetom dvosloja. To znači da je kapacitet koji se mjeri u stvari jednak kapacitetu C_{nab} jer, zbog $C_{dip} \gg C_{nab}$, jednadžba (61) prelazi u jednadžbu $1/C \approx 1/C_{nab}$. Zbog toga je teorijski opravdano što se utjecaj sloja molekula otapala na diferencijalni kapacitet električnog dvosloja redovito zanemaruje.

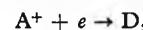
Međutim, teorija sloja dipolnih molekula na elektrodi bitna je za tumačenje adsorpcije organskih tvari na elektrodi, adsorpcije koja ima važnu ulogu pri tumačenju djelovanja organskih inhibitora korozije, katalitičkog djelovanja elektrode gorivih elemenata i djelovanja organskih dodataka elektrolitu u galvanoteknici (v. članke *Gorivni elementi, Korozija, Galvanotekhnika*).

O pojavama u električnom dvosluju između faza koje se jedna u odnosu prema drugoj gibaju, v. *Elektrokinetičke operacije*.

O električnom dvosluju na česticama koloidnih dimenzija, v. *Koloidika*. O membranskim i srodnim potencijalima v. *Membrane, Izmjenjivači iona*. O poluvodičima kao elektrodnom materijalu v. *Poluvodiči*.

Elektrokemijska dinamika

Kako je već rečeno (str. 375), kad se elektroda koja nije spojena ni s kakvim vanjskim izvorom struje zaroni u otopinu elektrolita, uspostavlja se dinamička ravnoteža kad brzina prelaza elektrona s otopine na elektrodu postane jednaka brzini prelaza elektrona s elektrode u otopinu. Elektroni pri tim prelazima u jednom i drugom smjeru moraju preći energetsku barijeru, tj. moraju se aktivirati. Brzina prelaska elektrona u jednom ili drugom smjeru (broj elektrona koji pređe u jedinici vremena) jednak je produktu koncentracije donora ili akceptora elektrona na površini elektrode i udjela od ukupnog broja elektrona koji uspijeva aktivirati se i preći energetsku barijeru. Za elektrodnu reakciju elektronacije, tj. za prelaz elektrona s elektrode na akceptor A^+ u otopini, u odsutnosti električnog polja:



dio od ukupnog broja prisutnih molekula akceptora na koji uspijeva preskočiti elektron iznosi prema Boltzmannovoj raspodjeli

$$\vec{k} = \frac{k T}{h} e^{-\vec{\Delta G}_{ak}/R T},$$

gdje je k Boltzmannova, h Planckova, R plinska konstanta, T apsolutna temperatura a $\vec{\Delta G}_{ak}$ slobodna entalpija aktivacije za tu reakciju. Za reakciju deelektronacije, tj. prelaz elektrona s donora na elektrodu, konstanta brzine je

$$\vec{k} = \frac{k T}{h} e^{-\vec{\Delta G}_{ak}/R T}.$$

Kad se uspostavi ravnoteža između brzine elektronacije i brzine deelelektronacije, uslijed poremećenja elektroneutralnosti nastaje između elektrode i međufaznog područja razlika potencijala, koja koči prelaz elektrona u jednom smjeru a podupire prelaz elektrona u drugom smjeru, tj. povisuje energetsku barijeru za jednu, a snizuje ju za suprotnu reakciju. Međutim, na povišenje odn. sniženje energetske barijere ne utječe cijela nastala razlika potencijala $\Delta\varphi$, nego samo njezin dio između granične plohe dvoслоja na kojoj se nalaze ioni i plohe u kojoj je maksimum energetske barijere, odnosno, između druge granične plohe (površine metala) i tog maksimuma, jer samo taj dio pomaže energiji elektrona da se popne do vrha barijere i time omogući da elektron barijeru pređe. Energija utrošena ili oslobođena koja odgovara razlici potencijala $\Delta\varphi$ iznosi $\Delta\varphi e_0$ po elektronu ili $\Delta\varphi F$ po molu iona. Označi li se sa β omjer

$$\beta = \frac{\text{Udaljenost između granične plohe i maksimuma}}{\text{Ukupna udaljenost između graničnih ploha}}$$

(koji je nazvan *faktorom simetrije*), razlika energije za koju električno polje snizuje ili povisuje energetsku barijeru iznosi $\beta \Delta\varphi F$, odn. $(1 - \beta) \Delta\varphi F$. Ukupna slobodna entalpija aktivacije, tj. energija koju elektronu treba dovesti iz vanjskog polja da bi on mogao preći energetsku barijeru, iznosi, prema tome,

$$\overrightarrow{\Delta G}_a = \overrightarrow{\Delta G}_{ak} \pm \beta \Delta\varphi F, \quad \text{odn. } \overleftarrow{\Delta G}_a = \overleftarrow{G}_{sk} \mp (1 - \beta) \Delta\varphi F,$$

gdje je G_{ak} kemijska slobodna entalpija aktivacije (razlika kemijskih potencijala). Električni dijelovi slobodne entalpije aktivacije imaju suprotne predznake (ako polje jednu reakciju koči, drugu podupire), pri čemu je predznak pozitivan za reakciju koju polje ubrzava.

U odsutnosti električnog polja brzina je elektronacije

$$\overrightarrow{v}_k = \frac{k T}{h} c_A e^{-\overrightarrow{\Delta G}_{ak}/RT} = \overrightarrow{k}_k c_A,$$

u prisutnosti električnog polja

$$\begin{aligned} \overrightarrow{v}_e &= \frac{k T}{h} c_A e^{-\overrightarrow{\Delta G}_{ak}/RT} e^{-\beta F \Delta\varphi / RT} \\ &= v_k e^{-\beta F \Delta\varphi / RT} = \overleftarrow{k}_k c_A e^{-\beta F \Delta\varphi / RT}. \end{aligned}$$

(U tim jednadžbama indeks k označuje prisutnost samo razlike kemijskih potencijala, a indeks e prisutnost i razlike električnih potencijala. c_A je koncentracija akceptora elektrona A^+ . Pretpostavljeno je da prisutnost polja koči reakciju elektronacije a podupire reakciju deelelektronacije.) Brzina deelelektronacije je analogno

$$\overleftarrow{v}_e = \overleftarrow{k}_k c_D e^{(1-\beta) F \Delta\varphi / RT},$$

gdje je c_D koncentracija donora elektrona.

Uumnožak $F v_e$ predstavlja gustoću struje elektronacije, odn. deelelektronacije, j , stoga se može pisati

$$\begin{aligned} \overrightarrow{j} &= F v_e = F \overrightarrow{k}_k c_A e^{-\beta F \Delta\varphi / RT}, \\ \overleftarrow{j} &= F v_e = F \overleftarrow{k}_k c_D e^{(1-\beta) F \Delta\varphi / RT}. \end{aligned} \quad (62)$$

Kad na elektrodi koja nije spojena s izvorom potencijala brzina elektronacije postane jednaka brzini deelelektronacije, postaju jednake i gustoće struje tih reakcija:

$$\overrightarrow{j} = \overleftarrow{j} = j_0.$$

Pri gustoći struje j_0 (koja se naziva i *strujom izmjene*) potencijal $\Delta\varphi$ ima određenu ravnotežnu vrijednost $\Delta\varphi_r$ za određenu elektrodnu reakciju (elektronacije ili deelelektronacije, redukcije ili oksidacije), te vrijede jednadžbe

$$j_0 = \overrightarrow{j} = F \overrightarrow{k}_k c_A e^{-\beta F \Delta\varphi_r / RT} = \overleftarrow{j} = F \overleftarrow{k}_k c_D e^{(1-\beta) F \Delta\varphi_r / RT}.$$

Iz toga slijedi da je

$$e^{F \Delta\varphi_r / RT} = \frac{\overrightarrow{k}_k \cdot c_A}{\overleftarrow{k}_k \cdot c_D}.$$

Logaritmiranjem se dobiva

$$\Delta\varphi_r = \frac{RT}{F} \ln \frac{\overrightarrow{k}_k}{\overleftarrow{k}_k} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_A}{c_D}. \quad (63)$$

Vrijednost

$$\Delta\varphi_r^\circ = \frac{RT}{F} \ln \frac{\overrightarrow{k}_k}{\overleftarrow{k}_k} \quad (64)$$

predstavlja vrijednost ravnotežnog potencijala $\Delta\varphi_r^\circ$ u specijalnom slučaju kad je omjer c_A/c_D jednak 1. Ona se naziva *standardnom ravnotežnom vrijednosti elektrodnog potencijala* za određenu reakciju. Jedn. (63) s jedn. (64) daje

$$\Delta\varphi_r = \Delta\varphi_r^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_A}{c_D}. \quad (65)$$

Da se u cijelom gornjem izvodu govorilo, egzaktnije, o aktivitetima mjesto o koncentracijama, ova bi jednadžba primila egzaktniji oblik

$$\Delta\varphi_r = \Delta\varphi_r^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_A}{a_D}.$$

To je tzv. *Nernstova jednadžba* za ravnotežni potencijal pojedinačne elektrode na kojoj akceptor A^+ prima od donora D jedan elektron. Ako akceptor A^{2+} od donora D prima z elektrona, lako je dokazati da vrijedi jednadžba

$$\Delta\varphi_r = \Delta\varphi_r^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A}{a_D}. \quad (66)$$

Notacija A^{2+} ne znači da akceptor elektrona mora biti ion, nego samo da se donor i akceptor razlikuju za *z* nabroja, a pri tom ion može biti ili donor, ili akceptor, ili i donor i akceptor elektrona.

Potencijali $\Delta\varphi_r$ i $\Delta\varphi_r^\circ$ pojedine elektrode, kao unutrašnji potencijali, ne mogu se eksperimentalno odrediti. Zbog toga jedn. (65), odn. (66), nije praktički upotrebljiva. Mjeriti se može samo razlika potencijala između elektroda galvanskog članka, a upotrebljavajući kao jednu, referentnu, elektrodu članka normalnu vodikovu elektrodu, može se odrediti relativni standarni ravnotežni potencijal druge elektrode u odnosu prema toj referentnoj elektrodi (v. str. 375). Prema tome, Nernstova jednadžba može se pisati u ovom obliku:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A}{a_D}, \quad (67)$$

gdje E znači ravnotežni relativni potencijal elektrode (u odnosu prema normalnoj vodikovoj elektrodi) koji se uspostavio uslijed reakcije $A^{2+} + z e_0 \rightleftharpoons D$, a E° relativni standardni ravnotežni potencijal te iste elektrode, tj. relativni ravnotežni potencijal kad je omjer $a_A/a_D = 1$. Ako je poznat relativni standarni ravnotežni potencijal E° , može se s pomoću jedn. (67) izračunati relativni ravnotežni potencijal elektrode E pri bilo kojem drugom omjeru aktivitetâ (odn. koncentracijâ) a_A/a_D .

Nernst je svoju jednadžbu izveo 1891 s pomoću termodinamičkih ciklusa. U obliku (67) ona je bila najviše upotrebljavana jednadžba u klasičnoj elektrokemiji. Klasična elektrodruga (prije postojanja tog naziva) tu je jednadžbu upravo učinila svojim centralnim zakonom. Elektrokemičari su često zaboravljali da ona vrijedi samo za ravnotežno stanje, te su smatrali da u njoj posjeduju jednadžbu koja se može mnogo šire upotrebljavati nego što je to, u stvari, opravданo. Kroz šezdesetak godina (1891 — ~1950) zapostavljen je zbog toga studij teorijskih osnova kinetike radnih elektroda (tj. elektroda koje nisu u stanju ravnoteže), pa je istaknuti američki elektrokemičar Bockris taj period zastojao fundamentalnih kinetičkih istraživanja, period vladavine termodinamičkog načina misljenja u elektrokemiji, nazvao »velikim nernstovskim zivnjekom« (the great Nernstian hiatus). Preporod elektrokemije nastao je u SSSR pod vodstvom velikog sovjetskog elektrokemičara Frumkina u četrdesetim godinama ovog stoljeća.

Predznak elektrodnog potencijala. Od mogućih dviju vrsta elektrodnih reakcija (elektronacije ili elektroredukcije i deelelektronacije ili elektrooksidacije) izabrana je za promatranje radi izvoda Nernstove jednadžbe reakcija elektronacije (elektro-redukcije), u skladu s konvencijom koja je u Evropi isključivo uobičajena i koju je Međunarodna unija za čistu i primjenjenu kemiju (IUPAC) prihvatala kao standardnu. Zbog toga jedn. (66), odn. (67) prikazuje *reduksijski potencijal* elektrode, tj. φ_r° , odn. E° je pozitivan kad je $\overrightarrow{k}_k > \overleftarrow{k}_k$, a φ_r° , odn. E raste s porastom aktivitetâ akceptora elektronâ a_A u odnosu prema aktivitetu donora elektronâ a_D . Drugim riječima, prema spomenutoj konvenciji predznak ravnotežnog elektrodnog potencijala jednak je predznaku elektriciteta kojim se nabija *elektroda*. U Americi je uobičajena i suprotna konvencija, prema kojoj se pri izvodu

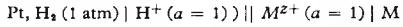
Nernstove jednadžbe promatra reakcija deelektronacije (elektrooksidacije), jedn. (66) i (67) dobivaju negativni predznak među članovima desne strane umjesto pozitivnog, φ_r i E predstavljaju oksidacijske potencijale i imaju predznak jednak predznaku naboja elektrolita.

Neke primjene Nernstove jednadžbe. Elektrodama prve vrste nazivaju se elektrode na kojima pri prelazu elektrona s donora na akceptor nastaje promjena koncentracije bar s jedne strane fazne granice. To su, dakle, u prvom redu elektrode na kojima se neto-reakcija sastoji u tome da se neutralne molekule i atomi pretvaraju u ione, ili obrnuto. Ako se npr. elektrodna reakcija sastoji u tome da se materijal elektrode (metal, adsorbirani plin pod standardnim pritiskom) otapa u elektrolitu uz postanak iona A^{z+} ili A^{z-} , glasit će Nernstova jednadžba, s obzirom na to da je aktivitet čiste čvrste tvari i tekućine, ili plinovite tvari pod standardnim pritiskom, jednak jedinicu, $a_D = 1$,

$$E = E^\circ \pm \frac{R T}{z F} \ln a_A, \quad (68)$$

gdje predznak plus vrijedi za metale i katione, a predznak minus za nemetale i anione. Relativni potencijal E° , tj. relativni potencijal elektrode kad je aktivitet iona A^{z+} odn. A^{z-} u otopini $a_A = 1$ (odn. koncentracija $c_A = 1$), naziva se u ovom slučaju standardnim ravnotežnim elektrodnim potencijalom elementa A. Standardni ravnotežni elektrodni potencijali elemenata, poredani prema veličini, tvore tzv. elektrokemijski naponski niz (v. u članku *Baterija*, TE 1, str. 688, tabl. 1 i 2).

Premda gore rečenom, standardni ravnotežni elektrodni potencijal elementa jednak je ravnotežnom potencijalu (EMS) galvanskog članka u kojemu je jedna elektroda taj element zaronjen u otopinu jediničnog aktiviteta njegovog iona, a druga elektroda normalna vodikova elektroda. Tzv. linijskom notacijom takav je članak prikazan ovako:



Premda međunarodnoj konvenciji potencijal ovako napisanog članka i, prema tome, elektrode M, pozitivan je kad unutar članka elektročna struja teče slijeva nadesno, a negativan kad struja teće zdesna natijevo. Iz toga slijedi da prema toj konvenciji elementi koji zaronjeni u otopinu jediničnog aktiviteta svojih iona u galvanskom članku s normalnom vodikovom elektrodom tvore katodu (koji su od vodika »plemeniti«, npr. bakar) imaju pozitivan standardni elektrodni potencijal, a oni koji tvore anodu (koji su »manje plemeniti« nego vodik, npr. cink), negativan (konvencija »bakar plus, cink minus«). Prema staroj američkoj konvenciji prednaci su standardnih elektrodnih potencijala u elektrokemijskom nizu obrnuti (konvencija »cink plus, bakar minus«).

Budući da EMS galvanskog članka ima uvijek pozitivan predznak, linijskom notacijom treba članak kojemu nijedna elektroda nije vodikova pisati tako da struja teće slijeva nadesno. Tzv. Daniellov element, npr., prikazuje se ovako:



Elektrodu druge vrste tvori metal pokriven nekom svojom slabotopljivom soli i zaronjen u otopinu elektrolita kojemu je anion jednak anionu te slabotopljive soli (npr. srebro pokriveno srebrom-kloridom i zaronjeno u otopinu nekog klorida). U toj elektrodi zapravo se također zbiva reakcija $A^+ + e_0 \rightleftharpoons A$, ali budući da je otopina ionima A^+ zasićena, metalni ioni nastali tom reakcijom (zdesna natijevo) moraju odmah ispasti u obliku slabotopljive soli, odnosno, metalni ioni koji se na metalu izbijaju (reakcijom slijeva nadesno) moraju se odmah nadoknadići otapanjem slabotopljive soli. Za samu metalnu elektrodu bez sloja netopljive soli vrijedi jednadžba

$$E_M = E_M^\circ + \frac{R T}{z F} \ln a_M,$$

gdje je a_M aktivitet kationa. Umnožak aktiviteta ionâ slabotopljive soli je konstanta (proizvod topljivosti L_{MA}):

$$a_M \cdot a_A = L_{MA},$$

gdje je a_A aktivitet aniona. Spojio li se obje posljednje jednadžbe, dobiva se relativni potencijal elektrode druge vrste:

$$E_M = E_M^\circ + \frac{RT}{F} \ln L_{MA} - \frac{RT}{F} \ln a_A = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_A,$$

gdje je konstanta $E^\circ = E_M^\circ + \frac{RT}{F} \ln L_{MA}$. Vidi se da potencijal takve elektrode zavisi od koncentracije aniona na isti način kao potencijal nemetalne elektrode prve vrste, ali mu je apsolutna vrijednost (zbog različitog E°) različita. Elektrode druge

vrste teško su polarizabilne pa se stoga mnogo upotrebljavaju u mjerenoj tehnici kao referentne elektrode, npr. kalomelska elektroda $2\text{Hg}/\text{Hg}^{2+}$ i srebrom-kloridna elektroda Ag/AgCl , te u etalonskim elementima, npr. Westonovu etalonskom elementu (v. *Elektročna mjerjenja*, TE 3, str. 610, 666).

Redoks-elektrode. Ako su u elektrodnjoj reakciji i donor i akceptor elektronâ ioni, te se ta reakcija sastoji u promjeni valencije iona (oksidaciji na višu ili redukciji na nižu valenciju), elektroda na kojoj se takva reakcija odvija naziva se reduksijsko-oksidacijskom elektrodom (u užem smislu, jer su, u stvari, sve elektrode reduksijsko-oksidacijske) ili, kraće, redoks-elektrodom. Ako se, npr., platinski žlivi zaroni u otopinu koja sadrži istodobno ion Fe^{2+} i ion Fe^{3+} , uspostaviti će se potencijal (redoks-potencijal) izražen jednadžbom

$$E = E^\circ + \frac{R T}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]},$$

gdje formule u zagradama znače koncentracije (tačnije aktivitete) odnosnih iona. Standardni relativni ravnotežni redoks-potencijali E° predstavljaju mjeru sa jakost oksidacijskog odn. reduksijskog djelovanja odnosnih iona.

Redoks-elektrodu ponešto različitog tipa predstavlja *kinhindronska elektroda*, koja se mnogo upotrebljava za mjerjenje koncentracije vodikovih iona (v. *Elektročna mjerjenja*, TE 3, str. 665).

Gustoča struje i potencijal radne elektrode. U elektrokemijskom sistemu koji »radi« — proizvodi energiju kao galvanski element ili proizvodi supstancije kao elektrokemijski reaktor — elektrode služe kao kontinuirani izvor i ponor elektronâ koji sudjeluju u elektrokemijskim reakcijama na takvim »radnim« elektrodama. Da bi tako kroz granične plohe između katode i elektrolita kontinuirano prolazili elektroni (tekla elektročna struja), ravnoteža na elektrodi mora biti poremećena, gustoča struje elektronacije i deelektronacije moraju se po veličini razlikovati. Razlika među njima predstavlja gustoču struje na radnoj elektrodi

$$j = j_+ - j_-.$$

Pišući jednadžbu za gustoču struje na ovaj način, definira se smjer struje deelektronacije (smjer prelaza negativnog naboja iz otopine na elektrodu, što je ekvivalentno smjeru prelaza pozitivnog naboja s elektrode u otopinu) kao pozitivan smjer struje.

Uvrste li se u tu jednadžbu jednadžbe (62), dobiva se

$$j = F \overleftarrow{k}_k c_D e^{(1-\beta)F\Delta\varphi/RT} - F \overrightarrow{k}_k c_A e^{-\beta F\Delta\varphi/RT}, \quad (69)$$

gdje je $\Delta\varphi$ neravnotežna potencijalna razlika kroz elektročni dvo-sloj ($\Delta\varphi \neq \Delta\varphi_r$) koja odgovara gustoći struje j . Ta se potencijalna razlika može razdvojiti na ravnotežnu $\Delta\varphi_r$ i višak potencijalne razlike povrh ravnotežne:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_r + (\Delta\varphi - \Delta\varphi_r) = \Delta\varphi_r + \eta. \quad (70)$$

Potencijal $\eta = \Delta\varphi - \Delta\varphi_r$ naziva se *prenaponom*.

Uvrštenjem jedn. (70) u (69) dobiva se

$$j = [F \overleftarrow{k}_k c_D e^{(1-\beta)F\Delta\varphi_r/RT}] e^{(1-\beta)F\eta/RT} - [F \overleftarrow{k}_k c_A e^{-\beta F\Delta\varphi_r/RT}] e^{-\beta F\eta/RT}. \quad (71)$$

Faktori u uglatim zagradama predstavljaju izraze za struju izmjene j_0 ; stoga se jedn. (71) može jednostavnije pisati ovako:

$$j = j_0 [e^{(1-\beta)F\eta/RT} - e^{-\beta F\eta/RT}]. \quad (72)$$

To je *Butler-Volmerova jednadžba*, osnovna jednadžba moderne elektrodičke. Ona povezuje gustoču struje radne elektrode s prenaponom η na toj elektrodi. Male promjene prenapona η uzrokuju velike promjene gustoće struje j .

Gustoča struje j (kako je prikazano na str. 369) mjeri je za brzinu elektrodičnih reakcija. Promjenom prenapona mijenja se, prema tome, brzina elektrodične reakcije; elektroda djeluje kao svojevrsni katalizator (elektrokataliza). Zbog toga se mnoge reakcije koje se čisto kemijski odvijaju dovoljnom brzinom tek na visokoj temperaturi mogu elektrokemijski provoditi na običnoj ili malo povišenoj temperaturi (npr. spaljivanje goriva).

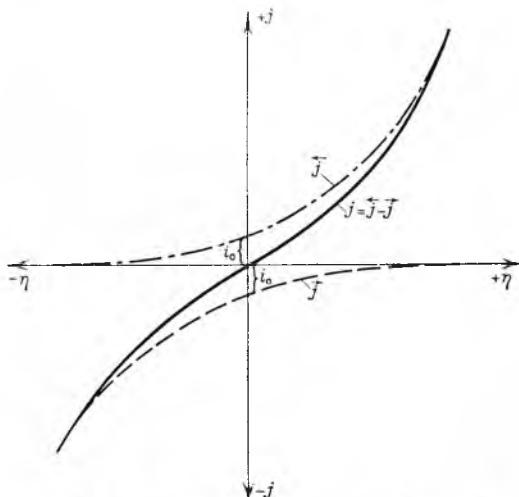
Prenapon η predstavlja potencijal koji u elektrokemijskom reaktoru, narinut iz vanjskog izvora, tjeraju struju kroz elektrokemijski sistem, a u galvanskom članku, proizveden strujom kroz trošilo, održava tu struju. Prema jednadžbi (72) za $\eta=0$ postaje $j = j_0$, na elektrodi vlada ravnoteža, struje nema.

Elektroda u stanju ravnoteže nema polaritet (ona nije ni pozitivna ni negativna), ona dobiva polaritet tek kad postane radnom elektrodom, kad dobiva prenapon. (Katoda, npr., postaje pozitivna ili negativna prema tome da li postaje elektrodom u galvanskom članku ili u elektrokemijskom reaktoru.) Stoga se dobivanje prenapona naziva i *polarizacijom*, a ponekad se i sam prenapon tako naziva.

O polarizaciji se govori redovito kad se absolutna vrijednost potencijala povećava. Kad je posrijedi smanjivanje absolutne vrijednosti potencijala (prenapona), po pravilu mijenjanjem elektrodne reakcije, govori se o *depolarizaciji*.

Neki autori razlikuju *prenapon*, višak potencijala elektrode povrh ravnotežnog potencijala uz pretpostavku da je elektrodna reakcija reverzibilna (da je elektroda reverzibilna na anion, odn. kation), od *polarizacije*. Viška potencijala elektrode povrh potencijala elektrode kojom ne prolazi struja (potencijala mirovanja), a elektrodna je reakcija irreverzibilna. Moderni elektrokemičari izbjegavaju pojam depolarizacija, smatrajući da se temelji na pretpostavkama koje nisu u skladu s rezultatima suvremene elektrokemijske kinetike.

U vrijeme suverenog vladanja Nernstove jednadžbe u elektrokemiji, značenje prenapona nije elektrokemičarima bilo uviđek jasno. Ravnotežni potencijal smatrao se često kao nekom barijerom koja sprečava struju da teče; ako se ta barijera prekoraci samo za diferencijalnu vrijednost, tako se smatralo, trebalo bi teorijski da struja poteče bez ograničenja kroz elektrokemijski sistem. Prenapon se nije smatrao onim što jest, tj. uvjetom za prolaz struje, nego isključivo neželenom posljedicom prolaza struje; na polarizaciju se gledalo, u neku ruku, kao na bolest koja je snasla elektrodu.



Sl. 18. Grafički prikaz Butler-Volmerove jednadžbe

Jedn. (72) prikazana je grafički na sl. 18. Eksponencijalne funkcije u zagradama jednadžbe (72), pomnožene sa j_0 , prikazane su crtkano, a razlika crtkano prikazanih funkcija, funkcija izražena Butler-Volmerovom jednadžbom, prikazana je izvučenom krivuljom. Kako se vidi u dijagramu, za velike absolutne vrijednosti od η , kad postaje $\vec{j} \gg \vec{j}$, odn. $\vec{j} \ll \vec{j}$, i zbog toga $\vec{j} \approx 0$, odn. $\vec{j} \approx 0$, izvučena krivulja stapa se s crtkanima, tj. može se pisati

$$\vec{j} = j_0 e^{(1-\beta)F\eta/RT}, \quad \text{odn. } \vec{j} = j_0 e^{-\beta F\eta/RT}.$$

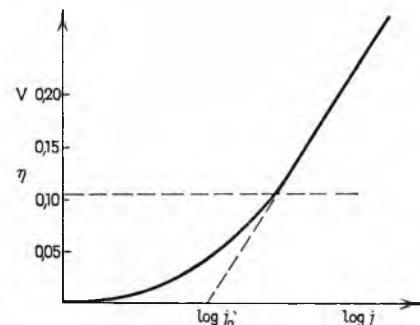
Logaritmiranjem prvog, odn. drugog od ta dva izraza dobiva se

$$\eta = -\frac{R T}{(1-\beta)F} \ln j_0 + \frac{R T}{(1-\beta)F} \ln \vec{j}, \quad (73)$$

odn. analogna jednadžba sa $-\beta F$ u nazivnicima. Vidi se da je za veliko η prenapon linearno zavisao od logaritma gustoće struje. To je empirijski našao Tafel već 1902. Po njemu nazvana empirijska jednadžba (*Tafelova jednadžba*), koja kaže da prenapon pri kojemu se neka elektrokemijska reakcija odvija zavisi linearno od logaritma gustoće struje, $\eta = a + b \ln j$, uz Nernstovu jednadžbu ide među najviše upotrebljavane elektrokemijske jednadžbe: prije izvođenja Butler-Volmerove jednadžbe, potencijal se radne elektrode po pravilu izračunavao kao zbroj ravnotežnog potencijala određenog Nernstovom jednadžbom i prenapona izračunatog s pomoću Tafelove jednadžbe.

Eksperimentalno određena krivulja $\ln j, \eta$ (*Tafelova linija*) za određenu reakciju (sl. 19), ima linearni dio koji odgovara Ta-

felovoj jednadžbi. Koeficijent smjera je tog linearne dijela Tafelove linije prema jedn. (73) $RT/\beta F$, a njegovo sjecište s osi apscisā (ekstrapolacija do $\eta = 0$) daje $\ln j_0$. Određivanje Tafelove linije predstavlja dakle način eksperimentalnog određivanja veličina j_0 i β u Butler-Volmerovoj jednadžbi.



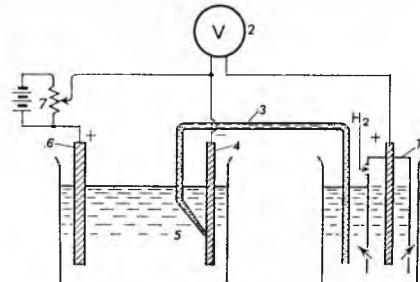
Sl. 19. Tipična Tafelova linija za elektrokemijsku reakciju s prenosom jednog elektrona

Faktor simetrije β , kao broj što kaže koji se dio od ukupne na elektrodi raspolaže električne energije $F \Delta\varphi$ upotrebljava za ubrzanje elektrodne reakcije, neke je vrste koeficijenta iskorištenja, predstavlja stoga za praksu vrlo važnu veličinu.

Sl. 20 prikazuje shematski kako se eksperimentalno određuju $\Delta\varphi$ i $\Delta\varphi_r$, pa prema tome i $\eta = \Delta\varphi - \Delta\varphi_r$, u zavisnosti od j . Referentna elektroda spojena je s ispitivanom radnom elektrodom preko voltmetra velikog otpora, a njihovi elektroni preko tzv. Lugginove kapilare koja seže do neposredne blizine površine ispitivane elektrode. Struja iz izvora 7 u polarizirajućem strujnom krugu između tzv. protuelektrode 6 i radne elektrode može se mijenjati, čime se mijenja i potencijal radne elektrode. Potencijal E_r koji voltmeter pokazuje kad kroz polarizirajući krug ne teče struja predstavlja (relativni) ravnotežni potencijal ispitivane elektrode: $E_r = \Delta\varphi_r$. Potencijal E koji voltmeter pokazuje kad kroz polarizirajući krug teče struja I predstavlja potencijal radne elektrode smanjen za pad potencijala uslijed otpora R elektrolita između elektrode i vrha Lugginove kapilare: $E = \Delta\varphi - IR$. Iz toga slijedi da je

$$\eta = \Delta\varphi - \Delta\varphi_r = (E - E_r) + IR.$$

Pad potencijala IR , zvan *omski prenapon*, može se isključiti time što se R učini što manjim, tj. birajući elektrolite velike vodljivosti i približavajući vrh Lugginove kapilare što više površini elektrode (ali ne do dodira s njom, da se na mjestu mjerjenja ne prekine polarizirajući krug struje).



Sl. 20. Shema uređaja za određivanje zavisnosti prenapona od gustoće struje na elektrodi. 1 Volnukova elektroda, 2 voltmeter, 3 elektrolitski most, 4 katoda, 5 Lugginova kapilara, 6 anoda, 7 izvor struje i potenciometar

Polarizabilnost elektrode. Za male absolutne vrijednosti od η , u blizini tačke $\eta = 0$, $j = 0$ (gdje vrijedi Nernstova jednadžbu), zavisnost je između η i j linearna (v. sl. 18). Tamo vrijedi linearizirana Butler-Volmerova jednadžba, dobivena time što su eksponencijalne funkcije u zagradama jedn. (72) razvite u MacLaurinov red i od svakog razvoja zadržana samo prva dva člana:

$$j \approx j_0 \left[1 + \frac{(1-\beta)F\eta}{RT} - 1 + \frac{\beta F\eta}{RT} \right] = \frac{j_0 F}{RT} \eta. \quad (74)$$

U ovom području (i samo u ovom području) vrijedi, dakle, Ohmov zakon proporcionalnosti struje i napona. Linearizirana Butler-Volmerova jednadžba može se pisati

$$\frac{\eta}{j} = \frac{R T}{F j_0} = \varrho, \quad (75)$$

gdje $\varrho = \eta/j$ predstavlja otpor elektrodne reakcije; on je, kako se vidi, funkcija ravnotežne struje izmijene j_0 . Ako $j_0 \rightarrow \infty$, $\eta/j \rightarrow 0$, tj. $\eta \rightarrow 0$ bez obzira na to kolika struja prolazi kroz elektrodu, elektroda je nepolarizabilna. Ako $j_0 \rightarrow 0$, $\eta/j \rightarrow \infty$, tj. $\eta \rightarrow \infty$ za svaku konačnu vrijednost od j , elektroda je polarizabilna: ako gustoća struje j i najneznatnije odstupi od ravnotežne vrijednosti, pojavljuje se prenapon. Struja izmijene j_0 ne može, dakako, biti nikad ni neizmjerno velika ni jednaka nuli; stoga su idealno nepolarizabilna i idealno polarizabilna elektroda granična stanja kojima se stvarne elektrode mogu samo više ili manje približiti. Mjeru za polarizabilnost elektrode predstavlja omjer η/j (koji se i sam naziva *polarizabilnošću*; on kaže koliki prenapon izaziva jedinično povišenje gustoće struje), odn. struja izmijene j_0 , kojoj je taj omjer obrnuto proporcionalan. (Usporedi s tim kvantitativnim izvodima ono što je kvalitativno rečeno o polarizabilnosti elektroda na str. 374.)

Jednadžba (75) za $\varrho > 0$ pokazuje također zašto mjeri instrument na sl. 20 mora imati veliku impedanciju (ili otpor), tj. ne smije propuštati znatniju struju. Ta bi struja, naime, prolazeći kroz površinu elektrode, izazvala dodatni prenapon, za koji bi mjereni elektrodni potencijal bio pogrešan.

Pri izvodu Butler-Volmerove jednadžbe zanemarena je struktura elektičnog dvosloja utoliko što je pretpostavljeno da se ioni akceptorji, odn. donori elektrona nalaze na vanjskoj Helmholtzovoj plohi u koncentraciji koja je jednak koncentraciji tih iona u glavnoj masi elektrolita. Uslijed činjenice da se onkraj vanjske Helmholtzove plohe u dvosloju nalazi i Gouy-Chapmanovo područje i da se koncentracija iona u međufaznom prostoru razlikuje od koncentracije u glavnoj masi otopine, egzaktniji oblik Butler-Volmerove jednadžbe sadrži korekturne faktore za $\Delta\varphi$ i c , a Tafelova linija dobiva malo manje jednostavan oblik. Međutim, utjecaj strukture dvosloja na elektrodni potencijal neznatan je u koncentriranim otopinama kakve se pojavljuju u praksi, pa se redovito zanemaruje.

Kvantna elektrokemijska reakcija. U dosadašnjim razmatranjima o mehanizmu elektrodnih reakcija bilo je govora samo o transportu ionâ iz glavne mase elektrolita do mjesta gdje primaju ili predaju elektrone, a ne i o transportu elektronâ s elektrode do tog mjesta. Studij tog transporta uz pomoć kvantne mehanike pokazuje da su elektrokemijske reakcije (za razliku od gotovo svih čisto kemijskih) kvantne prirode. Elektroni ne prelaze energetsku barijeru time što im se energija penje na njezin vrh, nego većinom »tuneliranjem« kroz nju, a uvjet za tuneliranje elektrona jest da se veze u ionu rastegnu toliko da su elektronska stanja raspoloživa elektronu koji tunelira do iona jednaka elektronskim stanjima u metalu koji ion napušta. Energija $\Delta\varepsilon$ potrebna da se veza u ionu toliko rastegne predstavlja dio ukupne razlike ΔE između potencijalnih energija sistema prije i poslije prelaza elektrona s metala na ion. Pokazuje se da faktor simetrije β predstavlja omjer $\Delta\varepsilon/\Delta E$. Na osnovi takvih predodžaba podgrađena je Butler-Volmerova jednadžba kvantnomehanički, što omogućava da se gustoća struje na elektrodi poveže sa svojstvima čvrstog materijala elektrode i s fizikom čvrstog stanja uopće. Time su položeni temelji za objašnjenje odnosa npr. između brzine korozije, katalitičkog djelovanja, a možda i nekih bioloških procesa prenosa nabroja, s jedne strane, i svojstava čvrste faze, s druge strane.

Opći oblik Butler-Volmerove jednadžbe. Sve što je dosad rečeno o elektrodnim reakcijama i njihovim zakonitostima (u prvom redu Butler-Volmerovoj jednadžbi) odnosilo se na najjednostavniju elektrodnu reakciju: jednokratni prenos jednog elektrona s elektrode na jedan ion elektrolita ili obrnuto, uz uvjete čiste, neblokirane metalne elektrode i dovoljnog snabdijevanja međufaznog područja ionima iz glavne mase elektrolita. Elektrode reakcije nisu uvijek tako jednostavne i ne odvijaju se uvijek uz te pretpostavljene okolnosti. Sumarna reakcija koja se utvrđuje kemijskom analizom reaktanata i produkata reakcije može se, u stvari, sastojati od više dionih elektrokemijskih ili kemijskih i elektrokemijskih reakcija koje se odvijaju za redom; može se dogoditi da kao izvor elektrona djeluje samo dio površine metalne elektrode jer je drugi dio površine blokiran adsorbiranim molekulama ili netopljivim produktima reakcije; u međufaznom području može uslijediti velike brzine neto-prenosa elektrona nastupiti oskudica reaktanata-iona, pa sumarna brzina reakcije može postati zavisna od brzine kojom ti ioni iz glavne mase pridolaze elektrodi

difuzijom i migracijom u električnom polju. Na ovom mjestu razmotrit će se najprije kako se modificira Butler-Volmerova jednadžba kad se od jednostavne reakcije s prenosom jednog elektrona prede na općeniti slučaj reakcije koja se odvija u više stepena.

Uzmimo u razmatranje elektrodnu reakciju koja se sastoji od n uzastopnih dionih reakcija, jednim dijelom kemijskih, tj. reakcijâ bez prelaza elektrona iz metala u otopinu ili obrnuto, a drugim dijelom elektrokemijskih, i to s prelazom po jednog elektrona na jedan ion ili obrnuto. (Zbog vrlo male vjerojatnosti da bi mogli biti ispunjeni kvantnomehanički uvjeti za istovremeno tuneliranje više od jednog elektrona kroz energetsku barijeru s iste čestice na metal ili obrnuto, ne treba uzeti u obzir mogućnost takvog istovremenog prelaza više od jednog elektrona.) Može se pretpostaviti da je brzina ukupne reakcije (a prema tome i brzine dionih reakcija, koje u stacionarnom stanju moraju biti među sobom jednak i jednakim ukupnoj brzini) jednakima brzini one dione reakcije koja ima najmanju slobodnu entalpiju aktivacije u odnosu prema slobodnoj entalpiji reaktanata u početnom stanju. (Tu dionu reakciju koja je mjerodavna za brzinu ukupne reakcije zvat ćemo radi kratkoće »mjerodavnom reakcijom«.) S tom pretpostavkom može se izvesti ovaj općeniti oblik Butler-Volmerove jednadžbe:

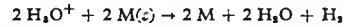
$$j = j_0 (e^{\frac{-\alpha F \eta}{R T}} - e^{\frac{-\bar{\alpha} F \eta}{R T}}), \quad (76)$$

tj. za elektrodnu reakciju koja se odvija u više uzastopnih stepena vrijedi ista jednadžba kao za jednostepenu reakciju, s time da se umjesto faktora simetrije β i razlike $(1 - \beta)$ pišu tzv. *koefficijenti prenosa* $\overset{\leftarrow}{\alpha}$ i $\overset{\rightarrow}{\alpha}$ za deelektronaciju i elektronaciju u mjerodavnoj reakciji. Ti su koefficijenti definirani ovim jednadžbama:

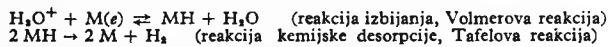
$$\overset{\leftarrow}{\alpha} = \frac{n - \gamma}{\nu} - r\beta, \quad \overset{\rightarrow}{\alpha} = \frac{\gamma}{\nu} + r\beta, \quad (\overset{\leftarrow}{\alpha} + \overset{\rightarrow}{\alpha}) = \frac{n}{\nu}. \quad (77)$$

U tim jednadžbama n je broj uzastopnih dionih reakcija, γ je broj dionih reakcija koje prethode mjerodavnoj reakciji, ν je tzv. stehiometrijski broj, tj. broj koji kaže koliko se puta mora ponoviti mjerodavna reakcija (s prenosom po jednog elektrona) da bi se dobio potreban broj deelektroniranih, odn. elektroniranih molekula za narednu dionicu reakciju; r je jednak 1 ako je mjerodavna reakcija elektrokemijska, a jednak 0 ako je kemijska (bez prenosa elektronâ).

Pretpostavimo, npr., da se reakcija katodnog razvijanja vodika pri elektrolizi vode,



(M znači metal, $\text{M}(e)$ metal s elektronom) odvija po tzv. Volmer-Tafelovu mehanizmu, tj. u dvije uzastopne dione reakcije, jednoj elektrokemijskoj i jednoj kemijskoj:

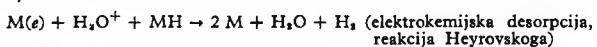


(MH je metal s adsorbiranim atomarnim vodikom). Neka je izbijanje znatno više kočeno nego kemijska desorpcija, tj. neka predstavlja mjerodavnu reakciju. Onda je $n = 2$, $\gamma = 0$, $\nu = 2$ (jer jednadžbu reakcije izbijanja treba pomnožiti sa 2 da bi zbrojena s jednadžbom desorpcije dala ukupnu jednadžbu), $r = 1$ (jer je mjerodavna jednadžba elektrokemijska). Ako se pretpostavi $\beta = \frac{1}{2}$, izlazi iz jedn. (77) da je $\overset{\leftarrow}{\alpha} = \frac{1}{2}$. Ako se pretpostavi da je desorpcija mjerodavna reakcija ($n = 2$, $\gamma = 2$, $\nu = 1$, $r = 0$), izlazi, nezavisno od β , $\overset{\rightarrow}{\alpha} = 2$.

Koefficijent prenosa $\overset{\leftarrow}{\alpha}$ može se — kao i faktor simetrije za jednostepenu elektrokemijsku reakciju uz prenos jednog elektrona — izračunati iz koefficijenta smjera eksperimentalno odredene Tafelove linije (taj je koefficijent smjera $R T / \vec{F}$).

Kako se iz upravo navedenih primjera može zaključiti, određivanje koefficijenta prenosa dragocjeno je pomagalo pri određivanju mehanizma višestepene reakcije, ali kako koefficijent prenosa o mehanizmu reakcije ne zavisi jednoznačno, ovaj se mehanizam iz samog koefficijenta prenosa po pravilu ne može odrediti.

Pretpostavili se, npr., da reakcija katodnog razvijanja vodika ide po tzv. mehanizmu Volmer-Heyrovsky, tj. da nakon mjerodavnog prvog stepena, reakcije katodnog izbijanja vodika (Volmerove reakcije), slijedi kao drugi stepen reakcija



izlazi da je $\overset{\leftarrow}{\alpha} = \frac{1}{2}$, kao i za Volmer-Tafelov mehanizam s mjerodavnom Volmerovom reakcijom.

Mehanizam višestepene elektrokemijske reakcije, a time također koeficijent smjera Tafelove linije i koeficijent α , zavisi ne samo od prirode metala elektroda nego takoder od stanja njegove površine te od sastava i čistoće elektrolita.

Rad elektrode u uvjetima zavisnosti od brzine migracije iona. U dosadašnjim razmatranjima o elektrodnim reakcijama pretpostavljalo se da donori ili akceptor elektrona pridolaze difuzijom i električnom migracijom na vanjsku Helmholtzovu plohu (gdje se zbiva elektrokemijska reakcija) tolikom brzinom da se oni, i pored toga što se reakcijom troše, tamo nalaze uvek u koncentraciji koja je jednaka nijihovoj koncentraciji u glavnoj masi elektrolita. Drugim riječima, pretpostavljeno je da je brzina izmjene elektrona u ravnotežnom stanju, izražena strujom izmjene j_0 , mala u odnosu prema brzini kojom donori ili akceptor elektrona mogu difundirati kroz međufazno područje. Međutim, ima slučaja kad je struja izmjene j_0 vrlo velika, te se donori ili akceptor elektrona na vanjskoj Helmholtzovoj plohi troše brže nego što se migracijom kroz međufazno područje mogu nadoknaditi. Kad u takvom slučaju poteče struja kroz elektrodu koja je dotad mirovala, te je stoga koncentracija donorâ ili akceptorâ elektrona na njezinu vanjskom Helmholtzovu sloju jednaka kao u masi elektrolita, ta će se koncentracija s vremenom smanjivati dok nakon određenog vremena — ako migracija donorâ ili akceptorâ nije remećena konvekcijskim strujanjima elektrolita — ne padne na vrijednost $c_H = 0$. Interval vremena τ , trajanje prelazne pojave, naziva se *vremenom prelaza*; ono zavisi od koncentracije glavne mase elektrolita, c° , koeficijenta difuzije D , broja z naboja česticâ koje migriraju i gustoće struje, narinute elektrodi (j_n) prema jednadžbi

$$\sqrt{\tau} = \frac{zF}{2j_n} c^{\circ} \sqrt{\pi D}.$$

Ako je vrijeme τ izračunato po toj jednadžbi malo (do nekoliko sekundi), ono se može stvarno postići i izmjeriti. (Na tome se osniva analitička metoda određivanja koncentracije c° zvana *kronopotenciometrija*.) Ako je izračunato vrijeme veće od nekoliko sekundi, razlike gustoća uslijed promjenâ koncentracije izazivaju »prirodna« konvekcijska strujanja koja stalno dovode u međufazno područje nove količine elektrolita, tako da koncentracija c_H na vanjskom Helmholtzovu sloju ne dospije pasti na nulu. Isto se događa ako se miješanjem elektrolita izaziva prisilna konvekcijska strujanja.

Kako je poznato (v. članke *Difuzija*, TE 3, str. 307, i *Granični sloj*), i pri najintenzivnijem miješanju zadržava se na površini elektrode sloj tekućine koji miruje ili struji laminarno, te se kroz nj ioni ne mogu prenijeti konvekcijom, nego samo molekularnom migracijom u polju kemijskog i električnog potencijala. Miješanjem se, prema tome, brzina prenosa donorâ ili akceptorâ elektrona do vanjske Helmholtzove plohe može ubrzati samo do odredene granične vrijednosti. Ako je ta brzina u odnosu prema neto-brzini elektrotronacije ili deelektrotronacije (izraženoj strujom izmjene j_0) takva da joj nije ravna, ali nije ni tolika da koncentracija donorâ ili akceptorâ na Helmholtzovoj plohi može pasti na nulu, po uključenju struje na elektrodu koja je dotad mirovala smanjiti će se neto-brzina prelaza elektrona (izražena gustoćom struje j) samo dotele dok ona postane jednaka brzini prilaženja donorâ ili akceptorâ elektronâ mjestu gdje se elektroni prenose s donora na akceptor. Uspostaviti će se stacionarno stanje karakterizirano time što je u njemu gustoća kontinuirane struje elektronâ kroz graničnu plohu između metala i elektrolita jednaka gustoći struje j_{pr} električnih naboja prenijetih ionima do te plohe: $j = j_{pr}$. Gustoća struje j_{pr} jednaka je umnošku naboja što ga prenosi jedan mol ionâ (zF) i fluksa J_{nr} ionâ (broja molova iona prenijetih u jedinici vremena kroz jedinicu površine). Prema tome je u stacionarnom stanju

$$\frac{j}{zF} = J_{pr}.$$

Kako je prije rečeno (v. str. 370), ako se elektrolitu doda višak ionâ koji prenose naboje ali se ne izbjaju na elektrodi, može se postići da ioni koji se izbjaju na elektrodi ovoj prilaze samo difuzijom (a ne električnom migracijom). U tom slučaju je J_{pr} difuzijski fluks J_D , koji je prema prvom Fickovu zakonu (v. *Di-*

fuzija

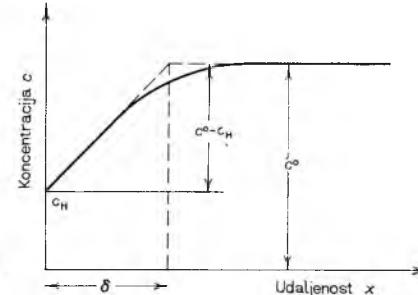
TE 3, str. 300)

$$J_D = -D \frac{dc}{dx},$$

pa za stacionarno stanje na Helmholtzovu sloju vrijedi jednadžba

$$\frac{j}{zF} = -D \frac{dc}{dx}. \quad (78)$$

Profil koncentracije akceptorâ ili donora elektrona u međufaznom području po pravilu je takav da se ta koncentracija do neke udaljenosti od elektrode mijenja linearno, a onda se asimptotski približava vrijednosti u glavnoj masi elektrolita



Sl. 21. Nernstov difuzijski sloj

(sl. 21). Takva krivulja c, x može se aproksimirati pravcem kako prikazuje ista slika, tj. može se uzeti da uz elektrodu postoji sloj elektrolita debljine δ u kojem se koncentracija s udaljenosću od površine elektrode mijenja linearno (*Nernstov difuzijski sloj*). Diferencijalni kvocijent dc/dx u jedn. (78) može se onda zamijeniti kvocijentom diferencijâ i pisati

$$\frac{j}{zF} = -D \frac{c^{\circ} - c_H}{\delta} \quad (79)$$

ili

$$j = -DzF(c^{\circ} - c_H)/\delta. \quad (80)$$

Očito je da gradijent koncentracije dc/dx ima maksimalnu vrijednost kad je $c_H = 0$. Ta je vrijednost

$$\left(\frac{dc}{dx} \right)_{c_H=0} = \lim_{c_H \rightarrow 0} \frac{c^{\circ} - c_H}{\delta} = \frac{c^{\circ}}{\delta}.$$

Tom maksimalnom gradijentu koncentracije odgovara maksimalna gustoća struje

$$j_g = -\frac{DzFc^{\circ}}{\delta}. \quad (81)$$

Gustoća struje j_g naziva se *graničnom strujom*. S pomoću jednadžbe (81) može se izračunati teorijski maksimalni učinak neke elektrode koja radi u uvjetima kad je za brzinu elektrokemijske reakcije mjerodavna brzina difuzije kroz međufazno područje. Iskustvo je pokazalo da se dobivaju pravilni rezultati ako se pri grubim takvim proračunima za debljinu Nernstova difuzijskog sloja δ u jedn. (81) uvrsti vrijednost 0,05 mm.

Na proporcionalnosti granične struje u koncentracije elektrolita izraženoj jednadžbom (81) osnova se polarografija, važna metoda analitičke kemije, za koju je njezin pronašao, Čeh J. Heyrovský, dobio Nobelovu nagradu za kemiju 1959 (v. *Instrumentalne metode analitičke kemije*).

Ako donori ili akceptorî elektronâ pridolaze elektrodi ne samo čistom difuzijom nego i električnom migracijom, treba u jedn. (80) dodati član $t_A j/zF$, u kojem je t_A prenosni broj, tj. broj koji kaže koliki dio ukupne gustoće struje j naboja ionâ koji se na elektrodi izbjaju prenosu ionâ A koji učestvuje u elektrodnoj reakciji. Jedn. (79) postaje dakle

$$\frac{j}{zF} = \frac{t_A j}{zF} - D \frac{c^{\circ} - c_H}{\delta}$$

ili

$$j = -\frac{DzF}{1-t_A} \frac{c^{\circ} - c_H}{\delta}, \quad (82)$$

a granična gustoća struje ($c_H = 0$) postaje

$$j_g = - \frac{DzF}{1-t_A} \frac{c^o}{\delta}. \quad (83)$$

Granična je struja, dakle, veća kad na migraciju iona djeluje i električno polje, nego kad se ona zbiva samo čistom difuzijom.

Maksimalna gustoča struje j_g predstavlja idealnu vrijednost kojoj se gustoča struje stvarno postignuta na elektrodi može samo asymptotski približavati ako elektroda radi pod uvjetima zavisnosti od brzine migracije iona. To proizlazi iz činjenice da stvarno postignuta gustoča struje, budući da zavisi od koncentracije c_H na Helmholtzovu sloju prema jedn. (80), odn. (82), zavisi i od potencijala narinutog elektrodi, kako će se pokazati u nastavku.

Koncentracijski prenapon. Radi jednostavnosti izlaganja uzimimo u razmatranje elektrodu prve vrste na kojoj se događa katodna redukcija, tj. reakcija elektronacije $M^{z+} + z e_0 \rightarrow M$; struja izmijene j_0 neka je velika, tako da je za brzinu elektrokemijske reakcije mjerodavna brzina migracije ionā-akceptorā. Zbog velikog j_0 elektroda je skoro nepolaribilna, ona je stoga virtualno u stanju ravnoteže, te se na nju može primijeniti Nernstova jednadžba (v. str. 380 i 382). Kad bi koncentracija akceptorā na Helmholtzovoj plohi bila c^o , tj. jednaka koncentraciji u glavnoj masi elektrolita, ravnotežni bi potencijal elektrode iznosio

$$\Delta\varphi_r = \Delta\varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln c^o,$$

ali budući da je ta koncentracija akceptorā samo $c_H < c^o$, za potencijal elektrode treba pisati

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln c_H.$$

Razlika između ta dva potencijala, tj. odstupanje elektrodnog potencijala od ravnotežne vrijednosti $\Delta\varphi_r$,

$$\Delta\varphi - \Delta\varphi_r = \frac{RT}{zF} (\ln c_H - \ln c^o) = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_H}{c^o} = \eta_c \quad (84)$$

naziva se *koncentracijskim prenaponom*. Obični prenapon (onaj o kojem je riječ u Butler-Volmerovoj jednadžbi), kad ga je potrebno razlikovati od koncentracijskog, naziva se *aktivacijskim prenaponom* i označuje sa η_a .

Prenapon elektrode koja se ovdje imala u vidu, iako se smatra radnom elektrodom, sav je koncentracijski, jer joj je aktivacijski potencijal zbog velikog j_0 praktički $\eta_a = 0$. Općenito je j_0 elektrodā takav da se i u uvjetima zavisnosti od brzine migracije ionā pojavljuje također prenapon aktivacije; u tom slučaju ukupni je prenapon elektrode zbroj obaju prenapona:

$$\eta = \Delta\varphi - \Delta\varphi_r = \eta_a + \eta_c.$$

Iz jedn. (82) slijedi da je

$$c^o - c_H = - \frac{1 - t_A}{DzF} j \delta$$

ili

$$\frac{c_H}{c^o} = 1 + \frac{1 - t_A}{DzFc^o} j \delta.$$

Ali, prema jedn. (83),

$$\frac{1 - t_A}{DzFc^o} = - \frac{1}{j_g \delta}.$$

Prema tome,

$$\frac{c_H}{c^o} = 1 - \frac{j}{j_g},$$

a to, uvršteno u (84), daje

$$\eta_c = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_g} \right), \quad (85)$$

što se može pisati i ovako:

$$j = j_g (1 - e^{zF\eta_c/RT}). \quad (86)$$

U jedn. (85) je izraz $(1 - j/j_g) < 1$, prema tome je η_c negativna veličina, a $e^{zF\eta_c/RT}$ u jedn. (86) to je manji od 1 što je η_c negativniji, tj. $j \rightarrow j_g$ kako $\eta_c \rightarrow -\infty$. Drugim riječima, po-

tencijal koji odgovara gustoći struje elektronacije j uvijek je katodniji nego ravnotežni potencijal $\Delta\varphi_r$, koncentracijski prenapon η_c je negativniji što je narinuta gustoča struje veća, a gustoča dobivene struje asymptotski se to više približava graničnoj gustoći j_g što je narinuti prenapon negativniji (sl. 22).

Usporedi li se jednadžbe (72) i (86), koje izražavaju zavisnost između j i η_a , odn. η_c , ili sl. 18 i sl. 22, koje tu zavisnost grafički prikazuju, vidi se da je u oba slučaja posrijedi eksponentijalna funkcija, ali dok se koeficijent smjera tangente na krivulju j, η_a s porastom apsolutne vrijednosti η_a povećava, koeficijent smjera tangente na krivulju j, η_c s porastom se apsolutne vrijednosti η_c smanjuje i pri dovoljno velikim vrijednostima postaje praktički jednak nuli.

Sl. 22. Katodna granična struja u zavisnosti od prenapona

NAPONI I STRUJE U ELEKTROKEMIJSKIM SISTEMIMA

Elektrokemijskim sistemom nazvan je u uvodu ovog članka sistem koji se sastoji od dvije elektrode (dva mesta kontakta između elektronskog i ionskog vodiča) među sobom spojene u električni krug »unutarnjom« granom kruga koju tvori ionski vodič (elektrolit) i »vanjskom« granom kruga koju tvori elektronski vodič s izvorom ili trošilom struje. Od stanja i zbijavanja u tom sistemu, kako je također uvodno rečeno, predmet su elektrokemije samo stanja i zbijavanja na elektrodama i u elektrolitu. U prethodnim poglavljima prikazani su i izvedeni najvažniji zakoni prolaza struje i njegovih efekata u elektrolitu (zakoni ionike) i na elektrodama (zakoni elektrodičke). U ovom poglavljju razmotrit će se kratko kako se u elektrokemijskom sistemu, kao cjelini, ispoljavaju zakonitosti pojedinačnih dijelova tog sistema, napose zakoni koji određuju stanja i upravljaju zbijanjima na pojedinačnim elektrodama.

Elektrokemijski sistem u ravnoteži. Ukupni pad napona kroz elektrokemijski sistem (između priključnica mjernog instrumenta, v. sl. 9), kad kroza nj protječe struja, zbroj je padova napona na svim mjestima kontakta između različitih faza. To su: na elektrodama potencijali elektroda (ravnotežni potencijali plus prenaponi), u vanjskom krugu struje to je u najjednostavnijem slučaju kontaktni potencijal na granici među metalima elektroda, a u elektrolitu omski pad napona IR (ako je I jakost struje koja prolazi kroz elektrolit a R otpor elektrolita među elektrodama) i difuzijski potencijal na granici među anolitom i katolitom. Kad je elektrokemijski sistem u ravnoteži, tj. kad kroza nj ne prolazi struja, otpadaju padovi napona u elektrolitu, pad napona kroz članak jednak je, prema tome, zbroju elektrodnih potencijala i kontaktog potencijala među metalima elektroda. Kad su potencijali elektroda izraženi kao relativni potencijali u odnosu prema standardnoj vodikovoj elektrodi, ti potencijali sadrže i kontaktni potencijal među elektrodama (v. str. 375), a predznak potencijala anode suprotan je predznaku potencijala katode zbog toga što su oba potencijala prema konvenciji izražena kao razlika među unutrašnjim potencijalom elektrode i unutrašnjim potencijalom elektrolita. Ravnotežni pad napona kroz članak jednak je, prema tome, razlici između relativnih ravnotežnih potencijala elektroda. Ravnotežni relativni potencijali elektroda izraženi su Nernstovom jednadžbom (67), pa se za elektrokemijski sistem s elektrodama od metala M i M' , u elektrolitima S i S' , s donorima elektrona D i D' i akceptorima elektrona A i A' može pisati za ravnotežni pad napona V_r :

$$V_r = \left(E_{M/S}^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A}{a_D} \right) - \left(E_{M'/S'}^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{A'}}{a_{D'}} \right). \quad (87)$$

Kad su poznati omjeri među aktivitetima donora i akceptora a_A/a_D i $a_{A'}/a_{D'}$, ravnotežni pad napona određenog elektrokemijskog sistema može se, dakle, izračunati s pomoću standardnih

(normalnih) relativnih elektrodnih potencijala $E^{\circ}_{M/S}$ i $E^{\circ}_{M'/S'}$. Ona elektroda koja ima prema jedn. (87) algebarski veći relativni potencijal, tj. koja je od druge elektrode pozitivnija, ima tendenciju da od te druge elektrode prima elektrone ako je s njome vodljivo spojena (vanjskim krugom struje), dakle da djeliće kao izvor elektrona za elektrolit, tj. da postane katoda galvanskog članka sastavljenog od te dvije elektrode. Uz pretpostavku da je u jedn. (87) potencijal one elektrode veći za koju je veći standardni relativni potencijal E° (tj. da $\ln a_A/a_D > \ln a_{A'}/a_{D'}$, nemaju utjecaja na to koji je potencijal veći), može se, prema tome, reći da će od dvije elektrode (dva metala ili nemetala zaronjena u otopinu pripadnih iona), među sobom spojene u galvanski članak, biti katoda ona koja je u elektrokemijskom naponskom nizu (v. *Baterija*, TE 1, str. 688) dalje od početka, tj. kojoj je standardni potencijal pozitivniji.

Radni elektrokemijski sistem. Potencijal radne ćelije. Pad potencijala među elektrodama elektrokemijskog sistema kroz koji prolazi struja, bilo zbog toga što on radi kao elektrokemijski reaktor ili zbog toga što radi kao galvanski članak, razlikuje se od ravnotežnog pada potencijala određenog jednadžbom (87). Pored toga što se u tom slučaju pojavljuje pad napona uslijed omskog otpora elektrolita među elektrodama i što se može pojavitи dodatni pad napona (difuzijski potencijal) na granici između anolita i katolita, na samim elektrodama pojavljuje se (u galvanskom članku), odn. mora se narinuti (u elektrokemijskom reaktoru) prenapon, kako je prikazano u prethodnom poglavljaju ovog članka. Tamo je izveden i matematički izraz zavisnosti između struje i prenapona radne elektrode; u nastavku će se razmotriti koliki je napon između određenih elektroda radne ćelije i u kojoj je on međuzavisnost s jakašću struje koja prolazi kroz tu ćeliju.

Razmotrimo najprije galvanski članak koji proizvodi električnu struju i tjerajmo je kroz trošilo u vanjskom krugu struje. Zanemarimo (kao nebitne u prvom, načelnom razmatranju) omski otpor i difuzijski potencijal u elektrolitu. Za gustoću struje i prenapon na elektrodama članka mogu se pisati jednadžbe

$$\begin{aligned} j &= \vec{j} - \vec{j}, & (\text{v. str. 381}) \\ j &= j_0 [e^{a_F \eta / R T} - e^{-a_F \eta / R T}], & (\text{Butler-Volmer}) \\ \eta &= E - E_r, & (\text{definicija prenapona}). \end{aligned}$$

Na anodi (indeks a) zbiva se deelektronacija, tj. j_a je neto-gustoća struje deelektronacije; iz toga slijedi da mora biti $j_a > j_k$, tj. u Butler-Volmerovoj jednadžbi za anodu mora η_a biti pozitivna veličina i, prema tome, mora biti $E_a > E_{ra}$: potencijal radne anode galvanskog članka pozitivniji je od ravnotežnog potencijala. Na katodi (indeks k), gdje se zbiva elektronacija, zbog $j_k < j_a$, prenapon η_k mora biti negativna veličina i, prema tome, $E_k < E_{rk}$, tj. potencijal je katode u radnom galvanskom članku negativniji od ravnotežnog potencijala. Prema tome, kad galvanski članak, koji je do onda mirovao u ravnoteži, počinje davati struju, potencijali se elektroda jedan drugome približe, te pad potencijala kroz članak postaje manji nego što je bio u ravnotežnom stanju (sl. 23), članak se polarizira.

Stvari se odvijaju kao da se elektromotornoj sili (ravnotežnom potencijalu) članka suprotstavlja EMS nekog članka suprotnog polariteta. Stoga se govoreći o polarizaciji galvanskog članka znalo govoriti o djelovanju protu-EMS.

Aktivacijska polarizacija galvanskog članka isto je tako neizbjegljiva kao aktivacijski prenapon elektrode. Znati njezinu veličinu isto je toliko važno kao znati ravnotežni potencijal, jer tek zbroj ovih dviju veličina daje teorijski potencijal radnog članka.

Za elektrokemijski reaktor (elektrolitsku ćeliju) vrijede ista razmatranja kao za galvanski čla-

nak i isti zaključak da je u radnoj ćeliji potencijal anode pozitivniji, a potencijal katode negativniji od pripadnog ravnotežnog potencijala. Ali budući da je polaritet elektroda elektrokemijskog reaktora suprotan polaritetu elektroda galvanskog članka (tj. ravnotežni je potencijal anode reaktora pozitivan, a katode negativan; u galvanskom je članku obrnuto), iz tog zaključka slijedi dalje da su potencijali elektroda radne elektrolitske ćelije jedan od drugog udaljeniji nego ravnotežni potencijali, tj. da je napon koji treba narinuti elektrokemijskom reaktoru da bi kroza nj potekla struja veći od ravnotežnog potencijala ćelije (sl. 23).

Međuzavisnost struje i napona radne ćelije. U galvanskom članku s ravnotežnim potencijalom katode E_{rk} i anode E_{ra} , i prema tome ravnotežnim padom napona među elektrodama $V_r = E_{rk} - E_{ra}$, pad napona među elektrodama radnog članka bit će, prema upravo rečenom,

$$V = V_r + \eta_k - \eta_a \quad (88)$$

(gdje je η_k negativna veličina). Uz pretpostavku da su potencijali radnih elektroda dovoljno udaljeni od ravnotežnih potencijala, Butler-Volmerova jednadžba može se pisati u obliku eksponencijalne funkcije (v. sl. 18). Za anodu vrijedi dakle jednadžba

$$j_a = j_{0a} e^{a_F \eta_a / R T} \quad \text{iли} \quad j_a = j_{0a} e^{\eta_a / \lambda_a}$$

(gdje je λ_a koeficijent smjera Tafelove linije: $\lambda_a = R T / a_a F$), iz čega se logaritmiranjem dobiva

$$\eta_a = \ln j_a^{\lambda_a} - \ln j_{0a}^{\lambda_a} \quad (89)$$

Za katodu, budući da je prema konvenciji neto-struja elektro-nacie negativna, vrijedi jednadžba

$$-j_k = -j_{0k} e^{-a_k F \eta_k / R T} \quad \text{iли} \quad j_k = j_{0k} e^{-\eta_k / \lambda_k},$$

(gdje je $\lambda_k = R T / a_k F$), iz čega slijedi

$$\eta_k = -\ln j_k^{\lambda_k} + \ln j_{0k}^{\lambda_k}. \quad (90)$$

Uvrste li se jedn. (89) i (90) u jedn. (88), dobije se

$$\begin{aligned} V &= V_r - \ln j_k^{\lambda_k} + \ln j_{0k}^{\lambda_k} - \ln j_a^{\lambda_a} + \ln j_{0a}^{\lambda_a} = \\ &= V_r - \ln j_k^{\lambda_k} j_a^{\lambda_a} + \ln j_{0k}^{\lambda_k} j_{0a}^{\lambda_a}. \end{aligned} \quad (91)$$

Kako se podrazumijeva da je na katodi posrijedi elektronacija a na anodi deelektronacija, izostavljene su u oznacama a_a , a_k , λ_a i λ_k strelice koje ukazuju na smjer neto-prelaza elektrona.

Struja koja prolazi kroz katodu površine A_k i struja koja prolazi kroz anodu površine A_a jednake su (i jednake zbroju naboja prenesenih u jedinici vremena ionima kroz elektrolit). Označi li se ta struja sa I , vrijedi, prema tome, da je $j_k = I/A_k$ i $j_a = I/A_a$. To uvršteno u jedn. (91) daje

$$V = V_r - \ln \frac{I^{\lambda_k + \lambda_a}}{A_k^{\lambda_k} A_a^{\lambda_a}} + \ln j_{0k}^{\lambda_k} j_{0a}^{\lambda_a}. \quad (92)$$

U specijalnom slučaju kad je $A_k = A_a = 1$, i ako se upotrijebe oznake

$$\lambda_k + \lambda_a = q \quad \text{i} \quad j_{0k}^{\lambda_k} j_{0a}^{\lambda_a} = (j_{0\text{cel}})^q,$$

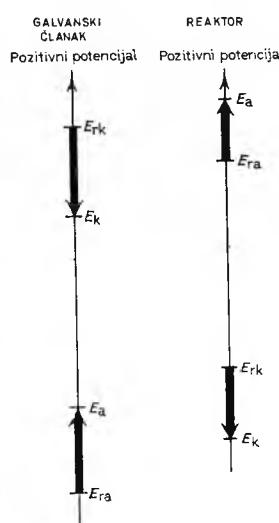
jedn. (92) postaje

$$V = V_r - \ln I^q + \ln (j_{0\text{cel}})^q$$

$$\text{ili} \quad I = j_{0\text{cel}} e^{-(V - V_r)/q}. \quad (93)$$

Iz jedn. (93) proizlazi: a) da je zavisnost struje kroz radnu ćeliju od pada napona među njezinim elektrodama eksponencijalna ako je zavisnost između gustoće struje i prenapona na elektrodama eksponencijalna; b) da je u tim okolnostima zavisnost između »prenapona ćelije« $V - V_r$ i logaritma struje I kroz ćeliju prikazana pravcem; c) da se veličina $j_{0\text{cel}}$, analognog strujni izmjene j_0 na pojedinačnim elektrodama, može dobiti ekstrapolacijom kružne $V - V_r = f(\ln I)$ do ravnotežnog potencijala ćelije V_r , tj. do $V - V_r = 0$ (sl. 24).

Ako se potencijali pojedinačnih radnih elektroda od ravnotežnih potencijala razmjerno malo razlikuju, Butler-Volmerova jednadžba može se aproksimirati linearnom jednadžbom (75). S



Sl. 23. Odstupanje potencijala radnih elektrokemijskih sistema od ravnotežne vrijednosti

pomoću te jednadžbe (napisane za η_k i η_a) dobije se iz jedn. (88) izraz

$$V = V_r - \frac{RT}{a_k F} \frac{j_k}{j_{ok}} - \frac{RT}{a_a F} \frac{j_a}{j_{oa}} = V_r - I \left(\frac{\lambda_k}{A_k j_{ok}} + \frac{\lambda_a}{A_a j_{oa}} \right) \quad (94)$$

Prema tome, ako je odnos između gustoće struje i prenapona pojedinačnih radnih elektroda linearan, linearan je i odnos između potencijala i struje radeće ćelije.

Dosadašnja razmatranja o odnosu između struje i napona elektrokemijske ćelije pretpostavljala su vrlo idealizirane prilike: zanemaren je, među ostalim, pad napona u elektrolitu među elektrodama i koncentracijski prenapon na elektrodama. Ako li se približimo općim, realnim prilikama time što uzmemo u obzir i ta dva prenapona, mjesto jedn. (88) treba pisati (za galvanski članak):

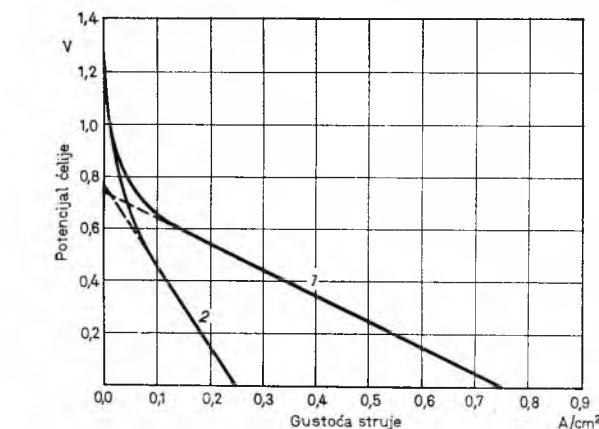
$$V = V_r + \eta_{ak} + \eta_{ck} - \eta_{ba} - \eta_{ca} - IR_u, \quad (95)$$

Sl. 24. Zavisnost prenapona elektrokemijskog sistema od logaritma jačnosti struje

gdje prvi indeks a uz η označuje aktivacijske prenapone, prvi indeks c koncentracijske prenapone, drugi indeks k ukazuje na katodu, a drugi indeks a na anodu; R_u je unutrašnji otpor ćelije. (Prilike ostaju još idealizirane utoliko što je pretpostavljeno da nema difuzijskog potencijala i da su elektrode ravne i savršeno gлатke, bez pora.) Uvrste li se u jedn. (95) izrazi za aktivacijski i koncentracijski prenapon (izrazi ekvivalentni jedn. 89, 90 i jedn. 85), dobije se jednadžba

$$V = V_r - \left[\frac{RT}{a_k F} \ln \frac{I/A_k}{j_{ok}} + \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{I/A_k}{j_{gk}} \right) \right] - \left[\frac{RT}{a_a F} \ln \frac{I/A_a}{j_{oa}} + \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{I/A_a}{j_{ga}} \right) \right] - IR_u. \quad (96)$$

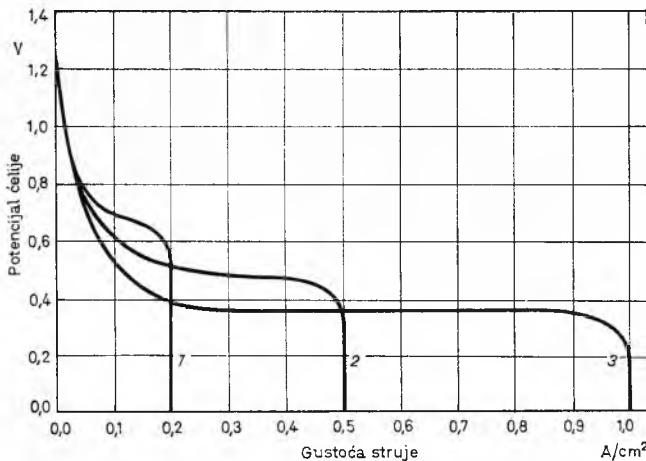
Diskusija ove jednadžbe pokazuje da način kako se potencijal ćelije V mijenja s gustoćom struje I/A uvelike zavisi od veličine gustoće struje u odnosu prema graničnoj struci j_g i od relativne veličine unutarnjeg otpora elektropeku R_u . Ako je I/A malo u odnosu prema j_g , a omski pad napona IR_u je zanemarljiv (zbog malog R_u), vrijedi (uz veliko η_a) jedn. (96), potencijal ćelije opada s gustoćom struje logaritmički, kako to pokazuju početni dijelovi krivulja na sl. 25 i 26. S porastom gustoće struje, uz i dalje zanemarljiv omjer $(I/A)/j_g$, pad napona IR_u raste mnogo brže nego omjer $(I/A)/j_g$, te se ovaj može smatrati relativno konstantnim; za promjenu potencijala ćelije postaje mjerodavan unutarnji otpor ćelije, kako to prikazuju primjeri na sl. 25. Kad I/A s porastom struje



Sl. 25. Zavisnost potencijala ćelije od gustoće struje kad je omska polarizacija velika u odnosu prema aktivacijskoj i koncentracijskoj. Krivulja 1 manji, krivulja 2 veći R .

I postane istog reda veličine kao granična struja j_g , promjena potencijala postane relativno nezavisna i od j_g i od R_u za nju postaje mjerodavan granična struja j_g , kako to pokazuje sl. 26 na primjerima triju ćelija s parametrima navedenim u legendi.

Kako se razabire iz jedn. (96) i sl. 25 i 26, potencijal galvanske ćelije (a prema tome i njezin učin) odreduje (osim njezinog ravnotežnog potencijala) aktivacijski prenapon, vodljivost elektrolita i prenos mase (tj. topljivost reaktanata). Faktori koji određuju način kako se potencijal ćelije mijenja s porastom gustoće struje jesu: pri malim gustoćama struje, aktivacijski prenapon; pri srednjim gustoćama struje, otpor elektrolita; pri najvišim gustoćama struje, prenos mase. Međutim, absolutna vrijednost potencijala odredena je zbrojem utjecaja i aktivacijskog i omskog i koncentracijskog prenapona, jer je ona pri svakoj vrijednosti gustoće struje zavisna i o tome kako se potencijal mijenja kad je gustoća struje rasla od nule do te vrijednosti.



Sl. 26. Utjecaj granične gustoće struje na zavisnost potencijala galvanskog članka od gustoće struje. Parametri članaka jesu: $j_{aa} = 1 \text{ A/cm}^2$, $j_{pk} = 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $a_a = \infty$, $a_k = \frac{1}{2}$; j_{ga} i j_{gk} jesu: za krivulju 1, $j_g = 0,2 \text{ A/cm}^2$, za krivulju 2, $j_g = 0,5 \text{ A/cm}^2$, za krivulju 3, $j_g = 1,0 \text{ A/cm}^2$

Iz jedn. (96) i slike 25 i 26 vidi se također koja svojstva treba da se nastoje optimirati ako se želi postići maksimalni učin galvanske ćelije (npr. gorivnog elementa). Vidi se da nije ni izdaleka dovoljno izabrati članak koji ima najveću EMS izračunatu uz pomoć Nernstove jednadžbe, nego treba nastojati da j_0 i j_g budu vrlo veliki, a R_u mali. Veličine j_g i R_u mogu se optimirati zgodnom konstrukcijom ćelije i izborom pogodnog elektrolita, veličina j_0 , pak, mjeru je za elektrokatalitičko djelovanje elektrodnog materijala, koje zavisi uvelike od njegove elektronske strukture (v. Kataliza).

Više o elektrokemijskoj kinetici i o primjeni elektrokemijskih zakona vidi u člancima *Gorivni elementi* i *Galvanotehnika*; usporedi također izvode u člancima *Akumulator*, *Baterija* i u člancima koji obraduju elektrokemijsku proizvodnju metala i nemetalnih spojeva.

TEHNIČKA ELEKTROKEMIJA

Elektrokemija se u tehniči primjenjuje za proizvodnju energije i različitih kemijskih produkata, u mjernim instrumentima, u borbi protiv korozije metala, za oplemenjivanje metalnih i nemetalnih površina, za izradu i obradu metalnih predmeta, za odvodnjavanje i očvršćavanje tla, za sušenje i izoliranje zida, te za još neke specijalne primjene u manjoj mjeri. Elektrokemijski generatori električne energije obrađeni su u ovoj enciklopediji u člancima *Akumulatori*, *Baterija*, *Gorivni elementi*; primjena u mjernim instrumentima u člancima *Električna mjerjenja* i *Instrumentalne metode kemijske analize*; primjena u borbi protiv korozije u članku *Korozija*; primjena za oplemenjivanje površina i izradu metalnih predmeta u članku *Galvanotehnika*; primjena za obradu metala u članku *Elektrokemijska obrada*; primjena za odvodnjavanje i očvršćavanje tla, za sušenje i izoliranje zida, te za podmazivanje u proizvodnji opeka i transportu ilovače, također za separacije u kemijskoj tehniči, u članku *Elektrokinetičke operacije*. U nastavku

bit će još prikazana opća načela tehničke elektrolize, tj. primjene elektrokemije u proizvodnji metalâ i kemikalijâ.

Tehnička elektroliza

Elektroliza je ponekad jedina racionalna metoda proizvodnje nekog produkta u industrijskom mjerilu (npr. aluminijuma, klorâ), ali češće je samo jedan od mogućih i stvarno primjenjenih postupaka (npr. za proizvodnju vodika, magnezijuma, kloratâ). Izbor između elektrokemijskog i čisto kemijskog postupka proizvodnje određene kemikalije često je vrlo težak bez podrobne analize mjesnih okolnosti u pogledu raspoloživosti energije, sировina, radne snage i u pogledu drugih elemenata cijene koštanja proizvoda. Cijena električne energije pri tom je, razumljivo, vrlo važan faktor, ali ne mora biti najvažniji, s obzirom na to da trošak za električnu energiju rijetko iznosi više od 20% ukupne cijene koštanja, a češće iznosi manje od 10%.

Prednosti elektrokemijskih postupaka jesu, među ostalim, što iziskuju razmjerne jednostavnu aparaturu, što se lako mogu izvoditi kontinuirano, što daju općenito vrlo čiste proizvode, što se mogu lako i tačno regulirati i što se njima, u nekim slučajevima, mogu preradivati siromašne sировине koje se drugim metodama ne mogu ekonomično preraditi. Nedostatak je elektrokemijskih postupaka što je elektroliza uz dopustive gustoće struje na elektrodama (obično reda veličine stotinâ do hiljadâ ampera po kvadratnom metru) razmjerne spor proces, te je količina proizvoda po jedinici površine elektrode razmjerne mala (npr. klorâ oko 0,5 kmol/m²dan). Uslijed toga zauzimaju elektrolizeri po pravilu razmjerne velike površine. Iz razloga konstrukcijskih, električnih ili radi lakše posluge i održanja radi se obično s većim brojem jednakih i ne prevelikih aparatâ kroz koje, u slučaju neprekidne provedbe procesa, protječe reakcijska smjesa paralelno.

Projektiranje aparature za tehničku elektrolizu, elektrolizerâ, osniva se na preciznoj analizi strujnih i naponskih gubitaka danog procesa i primjeni svih mjera za njihovo svedenje na što manje vrijednosti, kako određivanjem optimalnih parametara (gustoće struje, temperature, protoka elektrolita, itd.), tako i izborom najpovoljnije konstrukcije elektrolizera (materijala elektroda i dijafragmi, meduelektrodnih razmaka, toplinske i električne izolacije, načina uklanjanja i odvođenja plinova, itd.). Na taj se način dobivaju po pravilu vrlo specijalizirane konstrukcije, tj. elektrolizeri za različite produkcije među sobom se oblikom i drugim tehničkim rješenjima mnogo razlikuju. Stoga će se na ovome mjestu moći samo u širokim crtama prikazati što je mnogim konstrukcijama zajedničko, a detalje elektrolizera čitalac mora potražiti u člancima o pojedinim produktima ili grupama produkata.

U nekim elektrolizerima struja služi i za zagrijavanje reakcijske smjese, pa se elektrokemijski reaktori koji rade na visokoj temperaturi oblikom više ili manje približavaju električnim pećima (te se često i nazivaju pećima). Granica između tehničke elektrokemije i elektrotermije (tehničke proizvodnje topline s pomoću električne struje) nije stoga sasvim ostra, pa mnoga djela o tehničkoj elektrokemiji obuhvaćaju također elektrotermiju, a djela o elektrotermiji obrazuju, osim "pravih" električnih pećâ, također pećâ za elektrolizu talina. U ovoj enciklopediji *Elektrotermija* je obrađena u posebnom članku.

Strujni gubici u elektrolizerima. Iskorištenje struje. Izlaganja o elektrokemijskim sistemima u teorijskom dijelu ovog članka pretpostavljala su da se na elektrodama odvijaju samo one reakcije koje dovode do željenog produkta. U praksi, međutim, samo je u iznimnim slučajevima sastav elektrolita takav da je moguća svega jedna elektrodnâ reakcija; po pravilu u praksi mogu na svakoj od elektroda da se odvijaju po dvije ili više reakcije, bilo da istodobno s glavnom reakcijom nastupaju i paralelne reakcije s ionima onečišćenja elektrolita ili s ionima otapala, bilo da istovremeno s glavnom reakcijom nastupaju neželjene sekundarne reakcije produkata glavnog elektrodnog procesa, npr. s otapalom ili na suprotnoj elektrodi. Ako je j_1 gustoća struje koja odgovara elektrodnoj reakciji kojom nastaje željeni produkt, a $j_2, j_3 \dots$ gustoće struje koje odgovaraju paralelnim i sekundarnim reakcijama, omjer

$$\eta_j = \frac{j_1}{j_2 + j_3 + \dots}$$

naziva se *iskorištenjem struje*. Zbog drugog Faradayevog zakona iskorištenje struje jednako je također omjeru između mase m stvarno u intervalu vremena t proizvedenog željenog produkta

i mase one količine željenog produkta koja bi se teorijski mogla proizvesti u tom intervalu vremena utrošenom količinom elektriciteta. Masa faktički dobivene količine produkta jednaka je kvocijentu u intervalu vremena t utrošene energije W i specifičnog potroška električne energije w (energije potrebne za proizvodnju jedinice mase produkta pri trenutnom stanju tehnike). Količina koja se teorijski može proizvesti utrošenom količinom elektriciteta $Q = I t$ jednaka je umnošku te količine elektriciteta i elektrokemijskog ekvivalenta produkta, K , tj. mase produkta koji se teorijski može proizvesti jedinicom količine elektriciteta ($K = M/F z$, gdje je M molekularna težina produkta, F faradej, a z promjena stupnja oksidacije pri elektrodnoj reakciji). Utrošena količina elektriciteta jednaka je utrošenoj energiji podijeljenoj s padom napona V . Prema tome je

$$\eta_j = \frac{m}{K Q} = \frac{m}{K I t} = \frac{F z}{M} \cdot \frac{m}{I t} = \frac{W}{w} \cdot \frac{1}{K} \cdot \frac{V}{W} = \frac{V}{K w}. \quad (97)$$

Na gubitke struje koje nastaju sekundarnim kemijskim ili elektrokemijskim reakcijama na elektrodama ili u elektrolitu može znatno utjecati konstrukcija elektrolizera. Tako npr. iskorištenje struje pri elektrolizi rastaljenih soli zavisi od međuelektrodnog razmaka, tj. od lakoće kojom mogu produkti glavne katodne reakcije difuzijom ili konvekcijom dosjeti na anodu. Kako povišene temperature ubrzava difuziju, iskorištenje struje pri elektrolizi talina može pasti i na nulu ako elektrolizer radi na previsokoj temperaturi. Prenos produkata reakcije iz jednog u drugi elektrodnji prostor spriječava se često dijafragmama. O tome i o nekim drugim mjerama za smanjenje gubitaka uslijed sekundarnih reakcija v. članak *Elektroliza alkalijskih klorida*.

Radi smanjenja gubitaka uslijed sekundarnih reakcija korisno je raditi sa što većom *volumenskom gustoćom struje* $\sigma = I/V$ (gdje je I jakost struje a V volumen elektrolita, odn. anodnog ili katodnog prostora) jer porast jakosti struje znači povećanje brzine elektrodnâ (željene) reakcije, a količina produkta izgubljena u jedinici vremena sekundarnom reakcijom raste s količinom reaktanata, tj. s volumenom elektrolita. Kad se željeni konačni produkt elektrolize dobiva upravo sekundarnom reakcijom (npr. pri elektrokemijskoj proizvodnji kloratâ) treba elektrolizer konstruirati tako da volumenska gustoća struje bude mala.

Dalji strujni gubici nastaju ako elektrolizer nije dovoljno izoliran od zemlje i ako je loše konstruiran te dio struje koja s anode prelazi u elektrolit može mimoći susjednu katodu i poteci bilo vodljivom podstavom elektrolizera bilo nekom udaljenijom elektrodom. Ta opasnost postoji naročito u elektrolizerima s bipolarnim elektrodama, s obzirom na to da u njima među elektrodama koje nisu susjedne vladaju viši naponi.

Treba još primijetiti da svi navedeni gubici struje mogu uzrokovati, osim sniženja iskorištenja struje, i druge štetne pojave. Tako produkti sporednih i sekundarnih reakcija mogu onečišćavati produkt i uništavati aparaturu, a struje koje poteku zbog loše izolacije ili pogrešne konstrukcije u zemlju ili vodljive dijelove aparature (lutajuće struje) mogu tamo izazvati koroziju metalâ.

Bilanca i iskorištenje napona. Napon razlaganja. Napon V na elektrolizeru, tj. napon između anodne i katodne sabirnice, predstavlja sumu ovih veličina:

$$V = E_r + \eta_a + \eta_k + V_1 + V_2 \quad (98)$$

(bilanca napona), gdje je E_r ravnotežni pad napona među elektrodama, η_a i η_k prenapon na anodi, odn. katodi, V_1 pad napona u elektrolitu, a V_2 pad napona u vodovima, elektrodama, spajevima. [U jedn. (98) η_k i η_a su *apsolutne* vrijednosti katodnog i anodnog prenapona. Odatle razlika prema jedn. (88).]

Ravnotežni pad napona među elektrodama apsolutna je vrijednost razlike među ravnotežnim potencijalima elektroda (v. str. 385), a može se izračunati i iz reakcijskog rada (slobodne entalpije) ΔG reakcije koja se odvija u elektrokemijskom sistemu, jer je $-\Delta G = z F E_r$ (gdje je F faradej, a z promjena stupnja oksidacije u reakciji). Da bi elektrolizom potekla struja i on počeo raditi, njemu treba narinuti napon veći od ravnotežnog; struja koja će potekti raste s viškom napona povrh ravnotežnog (prenaponom, polarizacijom). Ravnotežni pad napona elektrolizera naziva se zbog toga i *ravnotežnim naponom razlaganja*. Opisane

su prilike prikazane u dijagramu struja-napon (sl. 27) tzv. krvljom razlaganja. 2. Do napona razlaganja (tačka E_0) ne teče nikakva struja, a onda struja s prenaponom ispočetka sporo, a onda brzo raste.

U praksi elektrokemijski su sistemi rijetko tako »čist« da se napon razlaganja može izračunati. Krivu je se razlaganja mogu i eksperimentalno odrediti; tako od edene krivulje po pravilu ima, u obliku prikazan krivuljom 1 u sl. 27: struja s povišenjem narinutog napona sporo raste od samog početka do trećeg utka kad se krivulja počinje najprije sporo penjati da bi koracno prešla u strmu liniju. U takvim slučajevima napon razlaganja nema teorijskog smisla, ali se kao (praktički) napon razlaganja proizvoljno definira bilo napon pri kojem nastaju vidljive promjene na elektrodi (npr. pri elektrolizi vode kad se počinju razvijati vidljivi mjeđuhurići) ili napon određen linearnom ekstrapolacijom strme linije do $I = 0$ (tačka E_r). Tako određen napon razlaganja upotrebljava se u tehničkim proračunima s pomoću jedn. (98) umjesto ravnotežnog pada napona E_0 .

Omjer $\eta_v = E_0/E$ naziva se *iskorištenjem napona*.

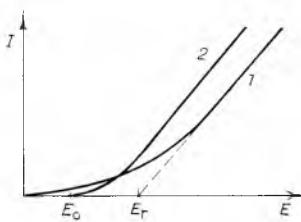
Naziv tog pojma osniva se na starom shvaćanju (v. str. 382) da je jedino napon razlaganja koristan, a prenapon da je, poput ostalih napona u jedn. (98), posljedica štetnih otpora.

O prenaponima η_a i η_k , njihovim komponentama, njihovoj zavisnosti od gustoće struje, od temperature, materijala i stanja površine elektrode vidi teorijski dio ovog članka. Primjere vidi u članku *Elektroliza alkalijskih klorida*.

Pad napona u elektrolitu, $V_1 = IR$ zavisi od geometrije elektrolizera, tj. od oblika električnog polja među elektrodama, jer od toga zavisi otpor elektrolita R . Za izračunavanje napona V_1 uz različite oblike elektroda i cijelog elektrolizera, također za slučaj prisutnosti dijafragma i mjeđuhurića plina u elektrolitu (kojima mu se smanjuje efektivni presjek) konstruktor raspolaže više ili manje aproksimativnim formulama u koje ulaze dimenzije elektroda i dijafragma, meduelektrondni razmak, poroznost dijafragme i karakteristika pora, količina plina u elektrolitu, specifična vodljivost elektrolita, itd.

Pad napona u vodovima izračunava se kako se to obično radi u elektrotehnici, na osnovi dopuštenih opterećenja iz tablica ili, u nedostatku podataka, uzimajući ove gustoće struje: za bakar $1,0 \text{ A/mm}^2$, za aluminijum $0,7 \text{ A/mm}^2$, za čelik $0,15 \text{ A/mm}^2$. *Pad napona na metalnim elektrodama* može predstavljati znatniju stavku samo kad je presjek elektrode vrlo mali (npr. platinirane elektrode). Prevelik pad napona na elektrodi može imati nepovoljan utjecaj uslijed toga što onda nastaju veće razlike u gustoći struje duž elektrode, pa se npr. metalna elektroda nejednoliko otpata.

Pad napona na spojevima među pojedinim vodljivim elementima strujnog kruga u elektrolizera smanjuje se time što se konstrukcijom osigura da je gustoća struje na spoju manja (npr. u omjeru $1 : 10 \dots 30$) nego u spajenim dijelovima, da su spojeni dijelovi dovoljnom silom pritisnuti jedan uz drugi, odn., ako to materijal dopušta i ako spoj ne mora biti rastavljiv, da su jedan s drugim zavareni, a kod rastavljivih spojeva da se dodirne plohe održavaju čistima. Dobre rezultate daje pri spoju bakar-bakar kositrenje dodirnih ploha. Na sl. 28 (v. sl. 5 u članku *Aluminijum*, TE 1) pokazano je na primjeru elektrolizera za proizvodnju aluminijuma, koji je red veličine pada napona na spojevima.



Sl. 27. Napon razlaganja

Iskorištenje energije je kvocijent električne energije teorijski potrebne za proizvodnju određene količine produkta i stvarno potrošene energije za proizvodnju iste količine produkta, ili, drugim riječima, kvocijent količine produkta stvarno dobivene odredenom električnom energijom i količine koja bi se teorijski mogla dobiti istom energijom. Faktički potrošak energije po jedinici mase produkta iznosi prema jedn. (97): $w = V/\eta_1 K$, a teorijski protrošak energije jednak je slobodnoj entalpiji ΔG reakcije preračunatoj na jedinicu mase (dijeljenjem molekularnom težinom M produkta). Prema tome je iskorištenje energije

$$\eta_w = \frac{\Delta G}{M} \cdot \frac{\eta_1 K}{V} = \eta_1 \cdot \frac{\Delta G K}{M V} \cdot \frac{1}{V}.$$

Budući da je $K = M/Fz$, $\Delta G = E_0 F z$ i $E_0/V = \eta_v$ (gdje je E_0 ravnotežni napon razlaganja), slijedi

$$\eta_w = \eta_1 \cdot \frac{E_0}{V} = \eta_1 \eta_v.$$

Iskorištenje je energije, dakle, to bolje što je veće iskorištenje struje i što je manji napon među sabirnicama elektrolizera, odn. što je veće iskorištenje napona.

U praksi se energetski rezultat rada elektrolizera, umjesto iskorištenjem energije, češće izražava specifičnim potroškom energije w , tj. potroškom energije za proizvodnju jedinice mase produkta: $w = V/K \eta_1$. Ako se V uvrštava u voltima a K u grammima po ampersatu, brojčana formula za izračunavanje specifičnog potroška energije (potroška energije za proizvodnju 1 kg produkta) glasi

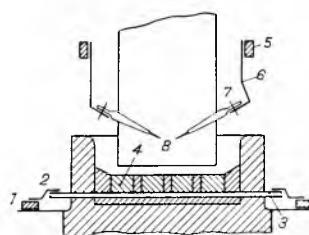
$$w = \frac{V}{K \eta_1} \cdot 10^3 \text{ kWh/kg.}$$

Gustoća struje osnovni je parametar koji treba utvrditi pri konstruiranju elektrolizera. Od gustoće struje zavisi, s jedne strane, iskorištenje struje i pad napona na elektrolizera, pa, prema tome, i iskorištenje energije (odn. specifični potrošak električne energije), tj. jedan dio pogonskih troškova proizvodnje i jedan dio investicijskih troškova (za ispravljača), a, s druge strane, dimenzije elektroda i cijelog elektrolizera, dakle drugi dio investicijskih troškova. Optimalna gustoća struje određuje se ekonomskom računicom, tj. ona zavisi od cijene električne energije i od investicijskih troškova. U specijalnim slučajevima treba pri tom uzeti u obzir zavisnost količine dobivenih dragocjenih nusprodukata od gustoće struje, npr. količine zlata i srebra dobivene iz anodnog mulja pri rafinaciji bakra.

Općenito, a napose u elektrolizi vodenih otopina, iskorištenje struje manje se mijenja s gustoćom struje nego napon. Stoga kao tehnička osnova pri određivanju optimalne gustoće struje služe *naponske karakteristike elektrolizera*, tj. krivulje analogne onima na sl. 27 (sa zamijenjenim koordinatama). U području gustoće struje primjenjenih u praksi, to su redovito pravci.

O proizvodnji istosmjerne struje potrebne za pogon elektrolizera vidi članak *Ispravljači*. Primjer za utjecaj razvoja ispravljača na konstrukciju elektrolizera vidi članak *Elektroliza alkalijskih klorida*, str. 414.

Elektrode. Materijal za elektrode. Elektrode moraju biti od električki dobro vodljivog čvrstog ili tekućeg materijala. U obzir dolaze metali, grafit i ugljen, ili pak druge dobro vodljive tvari, npr. neki metalni oksidi. Pri izboru najpogodnijeg materijala treba uvažiti niz bitnih faktora. Kad elektroda sama ne sudjeluje u elektrolitskom procesu, ona treba da bude dovoljno otporna prema elektrolitima i produktima elektrolize. U prvom redu je riječ o kemijskoj otpornosti, a u mnogim slučajevima može biti presudna i mehanička otpornost, čvrstoća materijala. U alkalijskim otopinama primjenjuju se željezne elektrode kad temperatura nije previšoka, a na višoj temperaturi nikal; u sulfatnim otopinama (bez nitratâ) upotrebljavaju se olovne elektrode, u kontaktu s klorom grafitne elektrode. Olovne elektrode postaju neotporne kad u elektrolitu naraste sadržaj klor-iona; stoga ekonomičnost primjene takvih elektroda često zavisi od toga da li su troškovi čišćenja elektrolita podnošljivi. Ako elektrolit sadrži tvari koje oksidiraju, pogodne su oksidne elektrode, mada se one zbog svoje krtosti znatno više mehanički troše nego metali. Oksidne elektrode po-



Sl. 28. Padovi napona na spojevima elektrolizera od 45 kA, s kontinuiranom anodom, za proizvodnju aluminijuma. Pad napona na spoju 1–2: 10 mV, na spoju 2–3: 16 mV, na spoju 3–4: 6 mV, na spoju 5–6: 7 mV, na spoju 6–7: 30 mV, na spoju 7–8: 100 mV

stojane su također u sulfatnim i nitratnim otopinama, a mogu se primijeniti i u elektrolizi alkalijskih klorida. Kad je oksidacijsko djelovanje na elektrodi neznatno, upotrebljavaju se po pravilu grafitne elektrode, koje se, kvaliteta prilagođenog svrši, proizvode na bazi petrokoks-a, antracita, retortnog ugljena, metalurškog koksa i čade (v. *Ugljik*). Takve su elektrode kemijski i mehanički vrlo otporne i postojane na visokoj temperaturi. U elektrolizi talina preuzeta je iz elektrotermije kontinuirana Söderbergova elektroda (v. *Elektrotermija i Aluminijum*, TE 1, str. 225, 229). Grafitna je elektroda porozna, pa se stoga mehanički troši uslijed elektrolitskog razvijanja plinova u porama. To se nastoji spriječiti time što se elektrode impregniraju otopinama soli ili bitumenom, uljima, naftalinom ili klornaftalinom.

Dalji faktor koji određuje izbor elektrodnog materijala je prenapon, koji za svaki materijal ima karakterističnu vrijednost. Općenito je poželjno da prenapon bude što manji, ali u nekim slučajevima uspostavljanjem određenog prenapona na elektrodi postiže se da se odvija željena elektrodnja reakcija (npr. pri elektrolizi organskih spojeva). U elektrolizi alkalijskih klorida natrijum se izlučuje na katodi samo zahvaljujući visokom prenaponu vodika na živi, a uklanja se kontinuirano iz elektrolizera zahvaljujući tekućem agregatnom stanju katode. Tekuće elektrode upotrebljavaju se inače najviše u elektrolizi talina, npr. pri elektroličkoj rafinaciji aluminijuma (v. *Aluminijum*, TE 1, str. 230).

Na iskorištenje struje elektrodnji materijal utječe — osim prenaponom koji mu je svojstven — također specifičnim katalitičkim djelovanjem i reagirajući s produktima elektrolize. Tako zna na grafitnim elektrodama iskorištenje struje biti nisko zbog toga što se one oksidacijom razgraduju, a elektrode od željezo-oksida mogu uzrokovati znatne gubitke struje uslijed katalitičkog rastvaranja elektrolita. Korozija lutanjućim strujama i galvanskim lokalnim elementima također snizuje iskorištenje struje i ubrzava trošenje elektrode. Protiv toga djeluje što veća čistoća i homogenost materijala elektrode, što glada površina elektrode, prevlačenje elektrode na pogodnim mjestima metalima, oksidima, cementima, itd., elektrolitskim pasiviranjem ili prikladnim odvodima struje.

U elektrolizi cinka i kadmijuma upotrebljavaju se aluminijumske elektrode jer se s njih taloženi metal lako skida.

O nekim novijim elektrodnim materijalima kojima se zamjenjuje grafitt vidi članak *Elektroliza alkalijskih klorida*, str. 408.

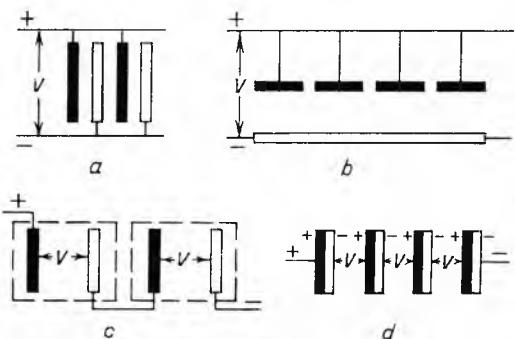
Oblik elektrode ovisi o njezinim mehaničkim osobinama, o cijeni elektrodnog materijala i o vrsti elektrolitskog procesa. Stoga se o tome može reći malo načelnog. Kako radi postizanja što boljeg iskorištenja energije treba nastojati da pad napona kroz elektrolit bude što manji, upotrebljavaju se najčešće pločaste elektrode. Da bi se študio materijal, može se upotrebljavati tanji ili deblji lim ili vrpce; ako je posrijedi najdragocjeniji materijal, npr. platina, upotrebljava se folija ili mreža, ili pak žica namotana na izolator (staklene ploče). Pločaste elektrode smještene su blizu jedna drugoj radi smanjenja omskog otpora u elektrolitu. Da bi se olakšala cirkulacija elektrolita u meduelektrondnom prostoru, koja je stoga otežana, ploče i limovi su po pravilu rupičasti, ili se upotrebljavaju metalne mreže, koje imaju još prednost da se lakše oblikuju različitim načinom ili napijinju na okvire pogodnog oblika. Ponekad se kao elektrode upotrebljavaju naprsto zidovi elektrolizera ili u elektrolizer ugrađena hladila. To se čini prvenstveno pri elektrolizi talina, kad je elektrolizer ionako podstavljen grafitom ili ugljenom. Grafit se i inače zbog svoje lake obradljivosti mnogo upotrebljava za pravljenje lonaca, kada ili sanduka koji služe istovremeno kao posude i kao elektrode, a prave se od njega i elektrode u obliku štapova najrazličitijih presjeka, šupljih valjaka, prstena, ploča, tanjura, itd. Oblik oksidnih elektroda određen je najviše činjenicom da je materijal lomljiv i da nije pogodan za lijevanje u obliku velikih ploča. Obično se upotrebljavaju štapovi, ponekad više njih spojeno u obliku češlja, također šuplji valjci koji su na površinama bez dodira s elektrolitom metalizirani radi veće vodljivosti i sigurnijeg kontakta. Po pravilu se elektrode u posebnim tvornicama ili pogonima dokraj izrađuju prije upotrebe; iznimka je kontinuirana Söderbergova elektroda, koja se peče u samom elektrolizera za vrijeme pogona, kao i u elektrotermičkim pećima.

Dimenzije elektroda zavise od predviđenog kapaciteta elektrolizera i izabrane gustoće struje, odn., uz danu gustoću struje, od

struje koju elektrolizer može primiti. Veličina aktivne površine elektrode ograničena je često ne samo teškoćom proizvodnje velikih elektroda nego i time da udio energije koja se gubi u obliku topline raste s porastom dovedene električne energije.

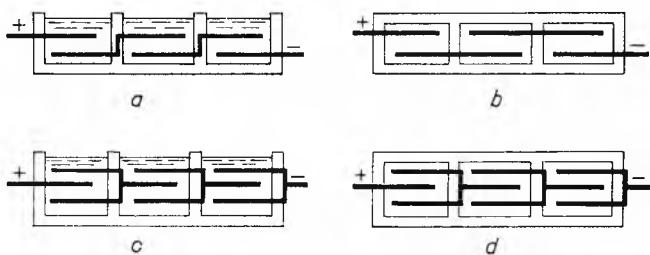
Smještaj i spajanje elektroda. Čvrste elektrode (ukoliko ne tvore i zidove ili dno elektrolizera) redovito se u vertikalnom položaju objese tako da su djelomice zaronjene u elektrolit ili mu samo dodiruju površinu (v. *Kalcijum*) pri čemu su smještene u redu ili u krugu. U specijalnim slučajevima mogu elektrode biti smještene i sasvim drukčije, npr. pokretno, u obliku ploča koje su nanizane na osovinu (v. *Elektroliza alkalijskih klorida*, str. 412). Tekuće elektrode redovito su smještene horizontalno; bile su predložene i elektrode od tekućeg materijala koji curi po vertikalnoj plohi, ali su se one redovito pokazale neekonomičnima. Iz prije navedenih razloga meduelektrondni razmak treba da bude mali, ali opet ne toliko mali da produkti reakcije na jednoj elektrodi mogu dospijeti na drugu elektrodu. U nekim slučajevima je veći otpor u elektrolitu potreban radi grijanja kupelji. Optimalni razmak među elektrodama održava se često razdvojnim izolatorima koji se umeću između elektroda.

Na smještaj elektrode utječe i upotrijebljeni način njihova spajanja: paralelni, serijski ili miješano spajanje, monopolarno ili bipolarno spajanje. Slika 29 a i b prikazuje primjere *paralelnog spajanja elektroda*, slika 29 c primjer *serijskog spajanja*. Sve su to



Sl. 29. Shematski prikaz različnih načina spajanja elektroda.
a paralelno spajanje elektroda jednake veličine, b paralelno spajanje elektroda različite veličine, c serijsko spajanje elektroda, d bipolarno spajanje

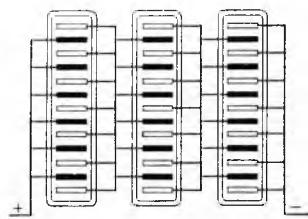
primjeri *monopolarnog spajanja*. *Bipolarno spajanje*, pri kojem je ista elektroda s jedne strane anoda a s druge strane katoda (sl. 29 d) predstavlja, u stvari, također serijsko spajanje. Pri bipolarnom spajaju spojene su sa strujnim sabirnicama samo krajnje elektrode. Da se iskorištenje struje ne bi smanjilo time što struja nadje sebi put mimo svih ili nekih elektroda (v. gore), dijelovi bipolarnih elektroda suprotog polariteta po pravilu su smješteni u nepropusno odvojenim pregracima; budući da odvajanje samim elektrodama nije uvijek pouzdano, elektrode se često smještaju tako da su prostori u kojima se nalaze dijelovi suprotnog polariteta odvojeni pregradama (sl. 30) ili se dijelovi suprotnog polariteta nalaze



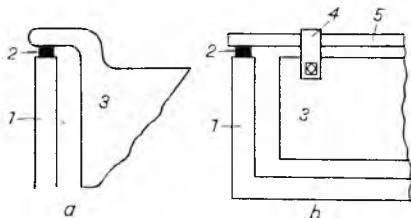
Sl. 30. Čelije s bipolarnim elektrodama: a horizontalnim (nacrt), b vertikalnim (tlocrt), c, d uz obostrano iskorištenje jedne od (horizontalnih, odn. vertikalnih) elektroda

u odvojenim posudama. Sl. 31 je tzv. Walkerov spoj; to je *miješani paralelno-serijski spoj*, jer su u svakoj kadi elektrode spojene paralelno, ali su kade spojene serijski. Walkerov spoj je, u neku ruku,

Pričvršćenje i vodljivi priključak elektroda na dovod struje može da predstavlja težak problem, jer elektroda treba da je pouzdano izolirana od lutajućih struja, ponekad treba da je ugrađena nepropusno za plinove, a u svakom slučaju da je osiguran pouzdan strujni kontakt koji je otporan prema koroziji, a sve to nezavisno od eventualnog djelovanja tlaka i temperature. Kako se svaka elektroda troši, treba da je omogućeno lako i brzo zamjenjivanje istrošenih elektroda novima, naročito kad se ta zamjena mora obavljati često (kao što je npr. u elektrolizerima za rafinaciju). Ta raznolikost zahtjevā dovela je do velikog broja različitih i često vrlo specijalnih metoda pričvršćivanja i priključivanja elektroda. U otvorene elektrolizere (nepokrivene), kao što su elektrolizeri za rafiniranje metalā, elektrode se objese tako da se na dvije paralelne strujne tračnice naslove rukavcima koji postrance iz njih strše (sl. 32 a) ili se elektrode vezicama objese na metalne šipke koje se naslanjaju na strujne tračnice smještene na rubu kade (sl. 32 b).



Sl. 31. Walkerov spoj



Sl. 32. Dva načina zavješenja elektroda u otvorenoj kadi. 1 Zid kade, 2 strujna tračnica, 3 elektroda, 4 vezica, 5 metalna motka

(Elektrodne ploče se izlju tako da imaju te rukavce, ili se oni, kao i vezice, na njih naknadno pričvrste.) Elektrode moraju biti dovoljno teške da bude osiguran dobar kontakt sa strujnim tračnicama. U elektrolizama talinâ elektrode se uvođe kroz svod, odn. poklopac ili kroz bočne zidove na sličan način kao u električne peći (v. *Elektrotermija*) i, kao tamo, znaju biti snabdjevene uredajem za automatsko spuštanje elektrode brzinom kojom se ona troši. Primjeri za niz specijalnih načina kojima mogu elektrode biti pričvršćene u elektrolizeru nalaze se u članku *Elektroliza alkalijskih klorida*, str. 411.

Pouzdan kontakt elektrode s priključkom struje može biti presudno važan za ekonomiku postupka. Ako npr. radni napon elektrolizera od 2000 A iznosi 4 V, prelazni otpor od svega $0,001\ \Omega$ povisuje napon potreban za održanje radnih uvjeta na 6 V, tj. za 50%, a za isti postotak se povisuje i potrebna energija. Danas postoje postupci sa priključivanjem elektroda koji s pomoću dosjednih dijelova, vijčanih spojeva, steznih prstena, vijčanih stezaljka ili veznika postižu maksimum kontakta. Ponekad je potrebno kontaktne plohe metalizirati ili pojedine priključne dijelove prilikom proizvodnje elektrode u nju zaliti.

Konstrukcija čelija za elektrolizu. Káda elektrolitske čelije treba redovito da bude nesamo kemijski otporna nego također mehanički čvrsta i da ima pogodna toplinska i električna izolacijska svojstva. Budući da se rijetko može naći materijal koji ima sva ta svojstva a nije preskup, obično se čelija izgrađuje najprije bez presudnog obzira na kemijsku otpornost, a onda se na što ekonomičniji način zaštitnim prevlakama ili sličnim načinom zaštićuje od kemijskih djelovanja. Ipak je broj materijala upotrijebljениh za

gradnju čelija dosta velik. Ostave li se po strani konstrukcije u kojima vodljivi zidovi čelije (obično čelični ili grafitni) služe istodobno kao elektrode, kao nevodljivi materijali za gradnju elektrolizera upotrebljavaju se kamenina, porculan, staklo, šamot, granit, škriljevac, korundno ili magnezitno kamenje, cement ili beton, takoder drvo, plastične mase, keramičke pločice učvršćene specijalnim otpornim kitom, emajlirane posude. Konstrukcija većih kada, od kojih se zahtijeva velika čvrstoća, po pravilu se sastoји од čeličnog sanduka koji se iznutra izidava, ev. u slojevima, s obzrom na kemijsko i toplinsko opterećenje. U elektroliterima za rafiniranje metala i za galvanotehniku još se i danas upotrebljava pretežno drvo, koje, prevučeno ili natopljeno paklinom, asfaltom, bitumenom, takoder cementom, ima dovoljnu otpornost, a dobar je izolator i lako se od sumpornokiselih kupelji zaštiti bešavnom olovnom podstavom, koja može služiti i kao elektroda. Takoder željezo i čelik, donekle i cement, mogu se izolirati i zaštiti asfaltnim, gumenim ili plastičnim prevlakama, željezo i čelik takoder pasiviranjem.

O dijaphragma u elektrolitskim čelijama v. *Elektroliza alkalijskih klorida*, str. 408.

Konstruktivno rješenje elektrolizera, veličina, oblik i smještaj elektroda, ev. dijafragma, grijala, hladila itd. u njima, mogu biti vrlo različiti prema tome kakva je reakcija posrijedi: da li se izljučuju čvrsti, tekući ili plinoviti produkti; da li se upotrebljavaju čvrste ili tekuće elektrode, ili i jedno i drugo; da li treba kupelj grijati ili hladiti, da li treba anolit od katolita odvojiti. Osim toga mogu na konstrukciju utjecati mjesne ekonomске prilike: na jednoj lokaciji ili u jednoj zemlji može dolaziti u obzir konstrukcija koja u drugoj lokaciji ili zemlji sasvim sigurno nije ekonomična. Primjere vidi u člancima *Aluminijum*, *Elektroliza alkalijskih klorida*, *Galvanotehnika*. Poučan primjer za utjecaj ekonomskih faktora i instrumenata pruža konkurenčija između ćelija s dijaphragmom i amalgamskih ćelija u elektrolizi alkalijskih klorida.

KRATAK HISTORIJAT ELEKTROKEMIJE

Teorijska elektrokemijska. Do kraja XVIII st. znanost je znala samo za statički elektricitet, kojega su neke manifestacije bile poznate već u starom vijeku. Istina, arheolozi smatraju da je pozlata nekih nađenih predmeta koji potječe iz trećeg tisućljeća prije naše ere morala biti izvedena elektrokemijskim putem, što bi značilo da je u ono vrijeme nekome bila poznata i električna struja, a 1936 našli su u blizini Bagdada predmet star 1700-2000 godina za koji smatraju da ne može biti ništa drugo nego galvanski element. U to vrijeme već je više godina bio u posjedu berlinskog muzeja otrplike jednako star predmet iz Seleukije koji bi tako reći i danas mogao služiti kao električna baterija. Ali ako je elektrokemijska proizvodnja i primjena električne struje u to u davnina vremena zaista bila poznata, ta su se znanja izgubila. Ipak su već prije otkrića kontinuirane električne struje bili poznati primjeri osnovnog elektrokemijskog fenomena, učestvovanja elektročitice u kemijskoj reakciji. Talijan G. B. Beccaria dobio je elementarnu živu pražnjenjem dviju lajdenskih boca preko oksida žive, a Priestley je 1775 pražnjenjem lajdenskih boca kroz zrak dobio kiselinu koju je Cavendish kasnije identificirao kao dušicnu kiselinu nastalu iz atmosferskog dušika i kisika. Van Troostwijk i Deimann su 1789 rastvorili vodu na plinovite sastojke time što su kroz nju proveli iskru iz baterije lajdenskih boca. Oni su pokazali da je količina nastalih plinova bila to veća što je veći broj lajdenskih boca bio u bateriji. Međutim, razvoj elektrokemije kao naučne oblasti počeo je tek s XIX stoljećem, pošto su krajem XVIII st. pronađeni izvori kontinuirane istosmjerne električne struje, i to upravo na elektrokemijskoj osnovi. Talijanski biolog L. Galvani objavio je 1791 svoje opažanje da se žabljii krakovi objesjeni bakrenom žicom za željeznu ogradu traju kad god, njišući se, dolaze u doticaj s ogradom. Talijanski fizičar A. Volta već je naredne godine (1792) dao pravilno tumačenje te pojave i 1799 napravio prvi stalni izvor električne struje, galvanski element nazvan Voltin stup (v. *Baterija*, TE 1, str. 687). Uskoro poslije toga Nicholson i Carlisle proveli su s pomoću Voltinog stupa elektrolitu vode, 1807 Davy je elektrolizom vlažnih alkalijskih hidroksida izolirao natrijum i kalijum, a na analogn način dokazao je 1808 i da su "alkalne zemlje" složene supstancije. Već 1806 Grothus je pokušao objasniti vodljivost svih otopina elektrolita izmjenom električki nabijenih dijelova među molekulama orijentiranim u električnom polju između elektroda, otrplike na način kako se danas tumači anomalna potkrepljivost vodičkih i hidroksidnih iona (str. 373), ali se tom teorijom nije mogla objasniti činjenica da struja teče kroz otopine elektrolita i kad je električno polje tako male energije da ne može cijepati molekule; W. Hittorf je 1853 oborio tu teoriju pokazavši da pojedini nosioci nabroja mogu u različitoj mjeri sudjelovati u vođenju struje. M. Faraday je zaključio da je prolaz struje kroz otopinu vezan uz kretanje električki nabijenih materijalnih čestica koje je, ne upuštajući se u spekulacije o njihovoj prirodi, nazvao ionima. On je 1830-33 formulisao osnovne kvantitativne zakone elektrolize i stvorio elektrokemijsku terminologiju (v. str. 363). Clausius je 1857 iznio teoriju da ioni nastaju u malom broju u otopini disocijacijom neutralnih molekula kad se one u svom topilinskom gibanju među sobom sudaraju. S tom su se teorijom kemičari u ono vrijeme uglavnom zadovoljili, iako je ona u stvari nepraviljiva, jer na taj način ne može nastati dovoljno mnogo iona da bi se prenijelo onolikoo elektriciteta koliko se stvarno prenosi. S. Arrhenius je 1887 iznio u svojoj doktorskoj disertaciji smjelu pretpostavku da u otopinama nije disociiran samo mali dio molekula, nego da mogu biti disociirane i gotovo sve molekule. Ispočetku su kemičari odibjali kao apsurdnu pretpostavku mladog nepoznatog doktora da bi se npr. u otopini natrijum-klorida mogli nalaziti natrijum i klor gotovo isključivo u elementarnom stanju i ignorirali su njegovu primjedbu da ioni nisu slobodni elementi nego, u stvari, spojevi s elektricitetom. Tek kad su takvi autoriteti kao W. Ostwald i J. H. van't Hoff usvojili Arrheniusovu teoriju, jer su njome mogli objasniti zakonitosti što su ih eksperimentalno pronašli (zakone osmotskog pritiska i zavisnost elektročne vodljivosti otopina elektrolita od njihova razredjenja), ta je teorija općenito pri-

hyacena. Onda se pokazalo da ona baca svjetlo i na niz drugih doonda neobjašnjivih eksperimentalnih činjenica u kemiji otopina, kao što su nepromjenjivost topline neutralizacije, razlike među brzinama reakcije u organskoj i anorganskoj kemiji, razlike između vodljivosti otopina organskih i mineralnih kiselina, Hittorfovi prenosni brojevi (str. 370). Veliki početni uspjehi postignuti s pomoću teorije elektrolytske disocijacije u objašnjuvanju nekih svojstava vodenih otopina elektrolita imali su kao posljedicu da su se znanstveni radnici na polju novoustvovljene nauke, elektrokemije, posvetili pretežno daljnjim istraživanjima na području fizičke kemije tih otopina, koje su ih zanimale kao dio elektrokemijskog sistema, a studij samih elektrokemijskih reakcija i s njima povezanih pojava na elektrodama bio je razmjerno zanemaren. Kroz gotovo cijelu prvu polovinu ovog stoljeća ionika dominira elektrokemijom. Velik uspjeh u tom periodu predstavljala je Debye-Hückelova teorija jakih elektrolita, koja je obetavala da će dovesti do rješenja glavnih problema ionike. Na području elektrodičke te je period "velikog nernstovskog zivjeva" (str. 380). Činjenica da je Nernstova jednadžba za određivanje elektrodičnih potencijala izvedena termodinamički, i činjenica da se s pomoću elektrodičnih potencijala mogu izračunati i teorijski i praktički važne veličine kemijske termodinamike, imale su za posljedicu da je u tom periodu elektrodičkom dominirala elektrokemijska statika i da je elektrokemijska kinetika bila, kako kaže Bockris, "potencijocentrna". Centralna veličina elektrodičke bilo je potencijal, a ne brzina elektrodične reakcije (gustoča struje); istraživanjima u kemijskoj kinetici bila je glavna svrha da pronalaze uzroke za prenapon, tj. da odstupanja elektrodičnog potencijala od njegove ravnotežne, staticke vrijednosti. Tafelova jednadžba (str. 382), koja bi pisana ovako: $j = c \exp(\eta/b)$ predstavljala već 1902 eksperimentalno pronađen oblik osnovnog zakona moderne elektrokemijske kinetike (Butler-Volmerove jednadžbe), pisana je $\eta = -a + b/j$ i smatranja uglavnom samo spremnom empirijskom formulom za izračunavanje prenapona. R. W. Gurney, koji je već 1924 predložio kvantnomehanički pristup prenosu naboja, bio je najprije žestoko napadnut, a onda gotovo zaboravljen.

Na prelazu od dvadesetih na tridesete godine našeg stoljeća klasična elektrokemija je zapala u neku vrstu krize. U ionici Debye-Hückelova teorija u svom daljem razvoju nije ispunila očekivanja; pokazalo se da je ona principijelno neprimjenljiva na elektrodične otopine većih koncentracija, tj. upravo na otopine koje su praktički najvažnije. (Model pogodan za tumačenje sastavlja i matematičku formulaciju zakona takvih otopina ni do danas nije naden.) U elektrodiči sive veći broj elektrokemika uvida da je iluzorno htjeti proniknuti u zakonitost vrlo irreverzibilnih elektrodičnih reakcija gotovo samo uz pomoć reverzibilne termodinamike. Ali tek u pedesetim godinama vodstvo u elektrokemijskoj kinetici definitivno preuzimaju shvaćanja i pristupi koji su se razvijali pomalo po strani od glavnog toka klasične elektrokemije, među ostalim nadovezujući na radove Tafela i Gurneya. Elektrokemici postaju svejšnji činjenice da je njihova nauka interdisciplinska. U Sovjetskom savezu Frumkin 1933 analizira korelaciju između elektrodične kinetike i strukture elektrokemijskog dvojloša, čiju su teoriju bili razvili Helmholz (1853), Gouy i Chapman (1913) i Stern (1924). Butler je 1924 prvi kinetički interpretirao standardne reverzibilne elektrodične potencijale, Erdey-Grúz Volmer su 1930 prvi put izrazili elektrodičnu netostrukturu kao razliku dviju eksponentijalnih funkcija i upotrijebili koeficijente prenosa. Gotovo sva ta istraživanja ticala su se specijalnog slučaja razvijanja vodika na katodi, te se govorilo o prenaponu općenito govorilo samo o prenaponu vodika. Tek kad je uvaženo Frumkinovo upozorenje (1935) da je za istraživanja na elektrodama od presudne važnosti krajnja čistota elektrolita, u eksperimentalnih je rezultata postala jasna uloga prenapona u svakom elektrodičnom procesu. J. Horiti i M. Polányi su 1935 podvrigli Butler-Volmerovu jednadžbu kvantno-teorijskoj provjeri, Eyring je 1939 primijenio svoju teoriju apsolutnih brzina reakcije (v. članak Difuzija, TE 3, str. 303) na elektrodične procese. Do kraja pedesetih godina u elektrokemiji je dominacija elektrodičke nad ionikom i dinamike nad statikom općenito uspostavljena. P. Vetter izdaje 1961 moderan udžbenik elektrokemijske kinetike. U šezdesetim godinama uskrseni su Guernevevi nazori iz 1931 o prenosu naboja tuneliranjem kroz energetski barijer i raste primjena kvantne mehanike na istraživanje i tumačenje elektrodičnih procesa.

Tehnička elektrokemija. O historiju elektrokemijskih izvora električne struje v. članke Akumulator i Baterija u ovoj enciklopediji. Industrijska primjena elektrolize (kao i električne struje uopće) u znatnijem mjerilu postala je moguća tek kad je pronalaskom istosmernog generatora ("dinamomašine", W. W. Siemens 1866, Gramme 1870) postala raspoloživa istosmerna električna struja potrebnog kvaliteta u dovoljnoj količini. Istina, u to vrijeme već je postojala komercijalna primjena elektrolize: M. H. Jacobi pronašao je u Petrogradu 1838 galvanoplastiku, a Spencer i Jordan 1840 pogodne otopine za elektroplatiniranje; kratko vrijeme iza toga osnovane su tvrtke, kao Elkington Bros. u Birminghamu i Christofle & Co Parizu, koje su u razmjeru velikom mjerilu proizvodile elektrolizom posrebreni (platirani) stolni priбор i sl., služeći se, kao izvorima električne struje, električnim baterijama i magnetoelektričnim strojevima, pretečama dinamoelektričnog stroja. Već 1860 počelo će u USA primjenjivati elektroličko niklovanje, a 1865.-1870 objavljeni su patent: J. Elkingtona o elektroličkoj rafinaciji bakra. Ali prvo postrojenje koje je uspiješno u zaista industrijskom mjerilu primjenjivalo elektrolizu bilo je postrojenje za proizvodnju elektroličkog bakra (koja je sa svoje strane, opet, unaprjedila tehničku primjenu elektrodične struje uopće); ono je proradio u Hamburgu 1876. E. Balbach i Thum, u rafineriji u Newarku, USA, osnovanoj 1883, izvršili su pionirski rad u industrijskoj elektrokemiji bakra, srebra, zlata i nikla. Ch. Hall u USA i P.-L. Héroult u Francuskoj uvođe 1885 proizvodnju aluminijuma elektrolizom otopine aluminij-oksida u rastaljenom kriolitu (v. Aluminijum). 1889 počinje proizvodnja klorata i persoli elektrolizom u Niagara Falls, USA. (O razvoju elektrolize otopine alkalijalih klorida za proizvodnju klorja i lužine, koji počinje 1886 izradom cementne dijafagme, v. Elektroliza alkalijalih klorida.) God. 1887 Schering AG, Berlin, počinje proizvoditi jodoform iz natrijum-jodida i vodenog alkohola elektrokemijskim putem i kalijum-permanganat elektrokemijskom oksidacijom iz mangana u otopini dobivenoj taljenjem manganove rude s potasom; od 1898 Farbwerke Hoechst regeneriraju kromnu kiselinu pri proizvodnji kamfora elektrokemijskom oksidacijom, 1900 uvedena je elektrolička rafinacija aluminijuma (E. Hoopes), 1902 elektrokemijska rafinacija olova (A. G. Betts), 1904 proizvodnja elektroličkog željeza, 1906 komercijalna rafinacija nikla elektrolizom. U talioničici bakra Dželtava u Kazahstanu dobivo se već 1907 bakar hidrometalurški elektrolizom u čelijama s dijafragmama, u Americi uvedeno je elektrokemijsko dobivanje bakra iz siromašnih ruda g. 1912 (Chile Exploration Co, i dr.). Od 1908 se u većoj mjeri uvodi elektrokemijsko dobivanje vodik-superoksida i različni peroksi-spojevi elektrokemijskim putem. Prva veća postrojenje za elektrokemijsku proizvodnju cinka proradiла су u Americi 1915 (Trail i Anaconda); iste godine proradiła je i prva američka komercijalna elektroliza za proizvodnju magnijeja iz prirodnih slanih voda (Dow Chemical Co), a dvije godine kasnije prva elektrolička rafinacija kositra (American Smelting & Refining Co). Od 1919 proizvodi se olovno bjelilo elektrokemijskim postupkom (E. A. Sperry), a od 1920 perlorna kiselina (Goodwin). 1921 uveden je postupak za elektroforetsko oblikovanje gume (S. E. Sheppard), a 1923 platiranje kromom u komercijalnom mjerilu (pronadeno 1917, Sargent). Poznata Downsova čelija za proizvodnju natrija elektrolizom rastaljenog natrijum-klorida uvedena je 1924; iste godine

počeo se elektrolitički proizvoditi kalcijum-arsenat. Od 1925 do 1950 proizvodiili su se sorbitol i manitol iz glukoze elektrokemijskim postupkom po J. Creigh-tonu. 1925 pronađena je elektrokemijska oksidacija aluminijuma, 1928 elektroplatiniranje na aluminijumu. Elektroplatiniranje platinom i rodijom uvedeno je 1931, volfronom 1935, kositrom 1940; 1936 uvedeno je elektroličko sjajno cincanje, 1937 elektroličko sjajno nikljanje. Elektroličko dobivanje mangana uvedeno je 1939 (Electro Manganese Corp.), elektroličko dobivanje antimona 1940, cirkonijuma i torijuma 1955, kroma (u većem mjerilu) 1956 (Electro Metallurgical Co). Poslije drugog svjetskog rata tehnička se elektrokemija brzo razvija i prodire u nova područja; svemirske letjelice snabdijevaju se elektrokemijski proizvedenom energijom, u proizvodnji Nylona sinteza se meduprodukta izvodi elektrokemijski. O perspektivama elektrokemije v. i str. 364.

V. i historijske podatke u člancima koji se bave pojedinim produktima elektrokemijske industrije (npr. Aluminijum, Bakar, Berilijum, Cer, Cink, Elektroliza alkalijskih klorida, Gorivni elementi, Kadnijum, Kalcijum, Kalijum, Litijum, Magnezijum, Mangan, Natrijum, Klor, Fluor, Vodik, Kisik) i operacijama koje se izvode također elektrokemijski (npr. Oksidacija i Redukcija).

LIT. Prikaz teorijske elektrokemije u ovom članku oslanja se uglavnom na djelo J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, Modern electrochemistry. An introduction to an interdisciplinary area, 2 vol., New York 1970, s time da to djelo ima otprilike 20 puta veći opseg nego naš članak. To se djelo stoga u prvom redu preporuča za studij radi produbljenja znanja o modernoj teorijskoj elektrokemiji. Na njemačkom jeziku klasična knjiga G. Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, Berlin '1966, posvećuje mnogo mjesto i termodinamici, a knjiga E. Lange, H. Gehr, Thermodynamische Elektrochemie, Heidelberg 1962, sva je posvećena termodinamici elektrokemiji. Talijansko djelo Elettrochimica, koje je napisao G. Milazzo u suradnji s mnogim stručnjacima, izdato je preradeno prema prvom talijanskom izdanju na njemačkom jeziku: G. Milazzo, Elektrochemie, Theoretische Grundlagen und Anwendungen, Wien 1952, a na engleski je prevedeno s novog talijanskog rukopisa: G. Milazzo, Electrochemistry, Theoretical principles and practical applications, Amsterdam-London-New York 1963. S engleskog izdanja prevedeno je to djelo i na francuski (Paris 1959). Na ruskom su poznate originalne knjige B. B. Skorčelletti, Teoreticheskaya elektrokhimiya, Leningrad 1963, B. B. Damaskin, A. A. Petrić, Sovremennaya elektrokhimiya, Moskva 1965, i L. I. Antropov, Teoreticheskaya elektrokhimiya, Moskva 1969. Na našem jeziku postoji udžbenici opće elektrokemije: P. Tutundžić, Elektrohemija, 3 knj., Beograd 1959/61. — E. C. Potter, Elektrokemija, Osnove i primjene, Zagreb 1968 (prijevod s engleskog). — A. Despić, D. Dražić, O. Tadić-Janjić, Osnovi elektrohemije, Beograd 1970. — M. Šušić, Elektrohemija, Beograd 1970. Prijurčna knjiga za kratku informaciju o pojedinim pojmovima teorijske i primjenjene elektrokemije jest C. A. Hampel, ed., The encyclopedia of electrochemistry, New York 1964. U nastavku su navедene, uz još dva starija udžbenika, djela koja se bave specijalnim poglavljima na temeljima teorijske elektrokemije.

S. Glassstone, An introduction to electrochemistry, Princeton, N. J., 1949. — G. Kortüm, J. O'M. Bockris, Textbook of electrochemistry, 2 vols, Amsterdam 1951. — J. A. V. Butler, Electrical phenomena at interfaces in chemistry, physics and biology, London 1951. — B. E. Conway, Electrochemical data, Amsterdam 1952. — W. M. Latimer, Oxidation potentials, New York 1952. — H. A. Frumkin, B. C. Bogoski, Z. A. Isopha, B. N. Kabakov, Kinetika elektrodičnih procesova, Moskva 1952. — H. Falkenhagen, Elektrolyte, Leipzig 1953. — R. W. Gurney, Ionic processes in solution, New York 1953. — R. Audibert, Les ions en solution. Cinétique électrochimique, Paris 1955. — P. van Rysselberghe, Electrochemical affinity. Studies in electrochemical thermodynamics and kinetics, Paris 1955. — H. S. Harned, B. B. Owen, The physical chemistry of electrolytic solutions, New York 1958. — R. M. Fuoss, F. Accascina, Electrolytic conductance, New York 1959. — R. H. Rousselot, Réparation du potentiel et du courant dans les électrolytes, Paris 1959. — A. M. Sushnik, Voprosy teorii rastvorov elektrolitov u sredaz s nizkoy dielektricheskoy proničaemostyu, Leningrad 1959. — W. Hamer, The structure of electrolyte solutions, New York 1959. — R. A. Robinson, R. H. Stokes, Electrolyte solutions, London 1960. — Ю. К. Делимарский, Б. Ф. Марков, Электрохимия расплавленных солей, Москва 1960. — К. Ј. Веттер, Elektrochemische Kinetik, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961. — E. C. Potter, Electrochemistry. Principles and applications, London 1961. — B. C. Mond, Electrolytic dissociation, London 1961. — S. A. Rice, M. Nagasawa, Polyelectrolyte solutions. A theoretical introduction, London 1961. — S. O. Samoilov, Die Struktur wässriger Elektrolytlösungen und die Hydratation von Ionen, Leipzig 1961. — P. Delahay, ed., Recent advances in electrochemistry, New York 1961. — H. L. Friedman, Ionic solution theory, New York 1962. — C. W. Davies, Ion association, London 1962. — P. J. Hunt, Metal ions in aqueous solutions, New York 1963. — Б. Н. Антипин, С. В. Важенин, Электрохимия расплавленных солей, Москва 1964. — W. M. Latimer, Oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions, Englewood Cliffs, N. J., 1964. — О. Я. Самойлов, Structure of aqueous electrolyte solutions and the hydration of ions, New York 1965. — P. Delahay, Double layer and electrode kinetics, New York 1965. — Б. Б. Дамаскин, С. В. Важенин, Электрохимия расплавленных солей, Москва 1964. — W. M. Latimer, Oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions, Englewood Cliffs, N. J., 1964. — О. Я. Самойлов, Structure of aqueous electrolyte solutions and the hydration of ions, New York 1965. — P. Delahay, Double layer and electrode kinetics, New York 1965. — Б. Б. Дамаскин, Принципы современных методов изучения электрохимических реакций, Москва 1965. — В. Е. Конвой, Theory and principles of electrode processes, New York 1965. — Н. А. Измайлов, Электрохимия 1966. — В. Фоккер, Elektrochemische Kinetik, Berlin 1966. — В. Е. Конвой, R. G. Barradas, eds., Chemical physics of ionic solutions, New York 1966. — М. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, New York 1966. — P. Delahay, Ch. W. Tobias, eds., Advances in electrochemistry and electrochemical engineering, 6 vols., New York-London-Sydney 1962/67. — К. Ј. Веттер, Electrochemical kinetics 2, Theory of overvoltage, New York-London 1967. — А. П. Томилов и др., Электрохимия органических соединений, Ленинград 1968. — Е. Н. Еремин, Элементы газовой электрохимии, Москва 1968. — R. N. Adams, Electrochemistry at solid electrodes, New York 1969. — J. O'M. Bockris (vols. 1, 3, 5 with B. E. Conway), ed., Modern aspects of electrochemistry, 5 vols., London 1954/69. — H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, Electrochemistry, vol. IX, djela Physical chemistry, New York 1970. — A. R. Denaro, Elementary electrochemistry, London 1971. — L. Eberson, Organic electrochemistry (Topics in current chemistry, 21), Berlin-Heidelberg-New York 1971.

Za tehničku elektrokemiju: R. Müller, Allgemeine und technische Elektrochemie nichtmetallischer Stoffe, Berlin 1937. — В. Г. Хомяков, В. П. Машеев, Л. П. Кузьмин, Технология электрохимических производств, Москва 1949. — Ј. Billiter, Technische Elektrochemie, Bd. 1: Elektrometallurgie wässriger Lösungen, Halle 1952. — C. Kröger, Technische Elektrochemie und Metallurgie, u djelu: Grundriss der technischen Chemie, Göttingen 1951. — P. Drößbach, Grundriss der allgemeinen technischen Elektrochemie, Berlin 1952. — Ј. Billiter, Die technische Elektrolyse der Nichtmetalle, Wien 1954. — V. Gaertner, Electrochimie pratique. Principles et technologie, Paris 1955. — G. Eger (Hrsg.), Handbuch der technischen Elektrochemie, Bd. 3: Die technische Elektrochemie.

trolese im Schmelzfluß, Leipzig 1955. — B. B. Стендер, Диафрагмы для электролиза водных растворов, Москва 1959. — C. L. Mantell, Electrochemical engineering, New York 1960. (I hrvatskom prijevodu, Zagreb 1969). — G. Eger (Hrsg.), Handbuch der technischen Elektrochemie, Bd. 1: Die technische Elektrochemie wässriger Lösungen, I Teil, Leipzig 1961. — B. B. Стендер, Прикладная электрохимия, Харьков 1961. — D. L. Carr, Electrotechnology, Pt. 2: Electrochemistry and electromagnetism, London 1962. — Л. М. Якименко, Электролизеры с твердым катодом, Москва 1966. — Н. В. Баймаков, М. М. Ватюков, Электролиз расплавленных солей, Москва 1966. — Н. П. Федотов, А. Ф. Алабышев, К. Л. Ротшильд, П. М. Вачеславов, П. Б. Животинский, К. А. Галыбек, Прикладная электрохимия, Москва 1967. — С. А. Зарецкий, В. Н. Суцков, В. А. Шапников, Технология электрохимических производств, Москва 1970. — R. Podhorsky

ELEKTROKEMIJSKA OBRADA, u širem smislu, zajednički naziv za elektrolitske operacije kojima se obraduju pretežno metalni materijali anodnim otapanjem i/ili katodnim taloženjem. U praksi se izdvajaju operacije elektrokemijske obrade uz istovremeno otapanje na anodi i taloženje na katodi (koje se vrše radi zaštite i/ili uljepšavanja površine metala i drugih materijala), te one zajedno s izradom metalnih predmeta vrlo složenog oblika uz pomoć negativa tvore posebno područje industrijske ili zanatske djelatnosti (v. Galvanotehnika). U skladu s time, u ovom se članku pojam elektrokemijske obrade upotrebljava u užem smislu, ograničen na elektrolitske operacije anodnim otapanjem bez katodnog taloženja i time nužno na obradu isključivo metala. Operacije elektrokemijske obrade materijala anodnim otapanjem provode se, kao i galvanotehničke operacije, najčešće elektrolitskim djelovanjem istosmrne električne struje iz vanjskog izvora u sistemu koji se sastoji od katode, otopine elektrolita (koja se po pravilu naziva kratko elektrolitom) i anode. Postupci u kojima se s površine izratka skida materijal elektrolitskim otapanjem nazivaju se *eliziranjem*. Osim eliziranja u operacije elektrokemijske obrade ubraja se i elektrokemijsko nagrizanje bez vanjskog izvora struje (jetkanje), pri čemu djeluju elektromotorne sile lokalnih galvanskih članaka površine izratka uronjenog u otopinu elektrolita. Operacijama eliziranja mogu se zamijeniti sve operacije konvencionalne mehaničke obrade materijala, kao što su npr. poliranje, rezanje, dubljenje, tokarenje, brušenje. Postupci poliranja eliziranjem i jetkanjem naoko su slični galvanotehničkim, ali u stvari to su suprotni procesi, jer se pri poliranju skida materijal s površine predmeta koji se obradjuje, a pri galvanotehničkom oplemenjivanju površine nastane novi slojevi. Ostale operacije obrade materijala eliziranjem (elektrokemijsko rezanje, dubljenje, tokarenje, brušenje) razlikuju se od galvanotehničkih i samom tehnikom izvedbe. Ne samo da se one vrše uz relativni posmak katode (alata) prema metalnom izratku koji je priključen na anodu, već se u njima primjenjuju velike gustoće električne struje (i do preko 100 A/cm²) i velike brzine strujanja elektrolita kroz radni prostor (prostor između alata i izratka) u mlazovima pod tlakom i do 20 at. Metalni ioni koji nastaju anodnim otapanjem metala s izratka, na katodi se izbjaju, ali metal koji pri tome nastaje ne može se (kao u galvanotehničkim procesima) taložiti u obliku kompaktne slojeve, već ga struha elektrolita odnosi u obliku praha.

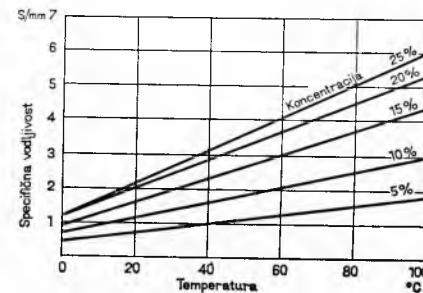
Galvanotehničke operacije odavna se primjenjuju u praksi; operacije elektrokemijske obrade, naprotiv, mada se i one osnivaju na već dugo poznatim zakonom elektrolize, tek su u novije vrijeme postale zanimljive za industriju. Zanimanje za primjenu tih operacija i broj patentata koji se njima bavi porasli su uslijed većih potreškoja koje su se javljali u obradi savremenih metalnih materijala, posebno mehanički i kemijski krajnje otpornih legura namijenjenih npr. konstrukciji dijelova brzih zračnih i svemirske letjelice, izradi različnih alata za strojnu obradu, itd. Fizička svojstva tih materijala (npr. njihova velika tvrdčina i čvrstoća) nametnuju na njihovoj obradi klasičnim metodama gotovo nesavladive probleme. Ta svojstva nisu, međutim, ni od kakvog utjecaja na operacije elektrokemijske obrade jer one nisu skopčane ni s visokim radnim temperaturama ni s mehaničkim naprezanjem materijala (u operacijama elektrokemijske obrade, izuzevši elektrokemijsko-mehaničko brušenje, alati ne dodiruju izratku). Iskustva iz elektrokemijske obrade tvrdih metala utri su zatim put proširenja primjene tih operacija i u obradu starijih, klasičnih materijala osjetljivih prema naprezanjima i temperaturama neizbjježivim u konvencionalnim postupcima. Tako se danas već i obični kaijeni čelici obraduju eliziranjem i pri tom ne gube svoja mehanička svojstva. Naročito se to koristi kad se radi o razmjerno tankim predmetima koji se lako krive pod utjecajem visokih temperatura.

Osnove proračuna procesa eliziranja. U stacionarnom procesu količina materijala koja se eliziranjem skida s izratka određena je Faradayevim zakonom

$$m = \frac{M}{nF} It, \quad (1)$$

gdje je m masa skinutog materijala, M atomska težina metala koji se anodno otapa, n njegova valencija, F Faradayeva konstanta (96 500 C/val), I jakost električne struje kroz elektrolit i t vrijeme kroz koje ona djeluje. Kako su M , n i F konstante, količina mate-

rijala koji se otapa s izratku u jedinici vremena zavisi samo od jakosti električne struje I . U svakom pojedinom slučaju obrade postoji određena prikladna vrijednost I koju treba održavati stalnom. Uz stabilni radni napon (područje naponā koji se primjenjuje u eliziranju leži između 10 i 20 V) za to je potrebno da se održi konstantnim i už drugih veličina koje čine režim procesa, kao što su radni razmak (razmak između alata i izratka), elektročna vodljivost elektrolita (dakle njegova koncentracija i temperatura), itd. (sl. 1).



Sl. 1. Specifična vodljivost otopine NaCl u ovisnosti o koncentraciji od 5%–25% i temperaturi

Uz te uvjete može se izračunati teorijska zapremina V skinutog materijala specifične mase ϱ :

$$V = \frac{m}{\varrho} = \frac{M}{nF\varrho} It, \quad (2)$$

teorijska dubina skidanja h materijala s izratka anodne površine A :

$$h = \frac{V}{A} = \frac{M}{nF\varrho A} It \quad (3)$$

i teorijska brzina posmaka v , tj. brzina kojom treba u stroju s relativnim posmakom alata pomicati relativno prema izratku da bi se održao konstantnim razmak između njih:

$$v = \frac{h}{t} = \frac{M}{nF\varrho A} I. \quad (4)$$

Unese li se u jednadžbu (4) gustoća struje $J = I/A$, dobiva se

$$v = \frac{M}{nF\varrho} J. \quad (5)$$

Iraz $M/nF\varrho$ predstavlja prema jedn. (2) zapreminu materijala koji se skida u jedinici vremena strujom jedinične jakosti, te se naziva *specifičnom zapreminom skidanja materijala* V_{sp} . Uvrštavajući definiciju

$$V_{sp} = \frac{M}{nF\varrho} \quad (6)$$

u jedn. (5), ona se može pisati jednostavno

$$v = J V_{sp}. \quad (6)$$

Specifična zapremina skidanja zavisa je samo o prirodi metala koji se anodno otapa, prikladna brzina posmaka u operacijama elektrolitskog eliziranja izratka od istovrsnog materijala određena je, prema tome, uz postavljene uvjete, samo primjenjeno Gustoćom električne struje i njezina je linearna funkcija.

Izvod jedn. (6) prepostavlja da je materijal anode neki čist metal, a struja da se potpuno iskoristava za otapanje tog metala, tako da se može primijeniti Faradayev zakon prema jedn. (1). U stvari, materijal je izratka po pravilu neka legura, a, uz primjenjene velike gustoće struje, na anodi se odvijaju različne sporedne reakcije, te se struja nepotpuno iskoristava za otapanje metala. Anodni procesi u tim okolnostima slabo su ispitani, pa ne postoje podaci na osnovi kojih bi se oni u proračunu mogli uzeti u obzir. Koeficijent proporcionalnosti između brzine posmaka i gustoće struje (V_{sp}) određen je stoga eksperimentalno za različite materijale i različite okolnosti. Sl. 2 prikazuje područje brzina posmaka alata u zavisnosti od gustoće struje za eliziranje ugljičnih i legiranih čelika.