

Heterogena elektrokemijska ravnoteža

Domitrović, Martin

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/um:nbn:hr:115:808432>

Rights / Prava: [In copyright/Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-24**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

METALURŠKI FAKULTET

Martin Domitrović

ZAVRŠNI RAD

Sisak, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Martin Domitrović

HETEROGENA ELEKTROKEMIJSKA RAVNOTEŽA
ZAVRŠNI RAD

Voditelj: doc. dr. sc. Anita Begić Hadžipašić

Članovi povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:
prof. dr. sc. Damir Hršak- predsjednik
doc. dr. sc. Anita Begić Hadžipašić- član
doc. dr. sc. Ljerka Slokar- član
izv. prof. dr. sc. Stjepan Kožuh- zamjenski član

Sisak, rujan 2016.

Zahvala

Zahvaljujem svima koji su me podupirali tijekom studiranja i zahvaljujem voditeljici na savjetima pri izradi završnog rada.

SAŽETAK

U ovom radu biti će dana definicija galvanskog članka i elektromotorne sile (EMS) galvanskog članka te dati izraz prema Nernstu za računanje elektrodnog potencijala. Obradit će se termodinamika galvanskog članka i određivanje elektromotorne sile galvanskog članka. Prikazati će se podjela galvanskih članaka i vrste elektroda s naglaskom na referentne elektrode.

Ključne riječi: galvanski članak, elektrode, elektromotorna sila, elektrodni potencijal.

HETEROGENEOUS ELECTROCHEMICAL EQUILIBRIUM

SUMMARY

This paper will give the definition of the galvanic cells and electromotive force (EMF) of galvanic cells and give the expression according to Nernst for calculating the electrode potential. Thermodynamics of galvanic cells and determination of the electromotive force of galvanic cells will be processed. The division of the galvanic cells and types of electrodes with an emphasis on the reference electrodes will be displayed.

Keywords: galvanic cell, electrodes, electromotive force, electrode potential.

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| <u>1. UVOD</u> | 1 |
| <u>2. ELEKTROKEMIJSKI IZVORI STRUJE</u> | 3 |
| <u>2.1. Galvanski članak i Nernstova jednadžba za elektrodni potencijal</u> | 3 |
| <u>2.2. Primarni i sekundarni galvanski članci</u> | 6 |
| <u>3. TERMODINAMIKA GALVANSKOG ČLANKA</u> | 10 |
| <u>4. ODREĐIVANJE ELEKTROMOTORNE SILE GALVANSKOG ČLANKA</u> | 11 |
| <u>5. VRSTE ELEKTRODA</u> | 14 |
| <u>5.1. Elektrode prvog reda</u> | 14 |
| <u>5.2. Elektrode drugog reda</u> | 17 |
| <u>5.3. Ionske elektrode-redoks elektrode</u> | 20 |
| <u>5.4. Plinske elektrode</u> | 21 |
| <u>5.5. Specijalne elektrode</u> | 22 |
| <u>6. ZAKLJUČAK</u> | 24 |
| <u>7. LITERATURA</u> | 25 |
| <u>ŽIVOTOPIS</u> | 27 |

1. UVOD

Pod pojmom kemijske ravnoteže podrazumijeva se jedno dinamičko stanje koje se uspostavlja između sudionika neke kemijske reakcije pri čemu se događaju uvijek dva procesa jednakog po iznosu, ali suprotnog smjera [1].

Uzmimo reakciju termičke disocijacije HI pri 180°C:

(1.1)

Primjećuje se ljubičasto obojenje koje potječe od para joda koje se oslobađaju zajedno s vodikom raspadanjem HI! Pri temperaturi od 180°C u nekom zatvorenom sustavu raspast će se 13% HI i to stanje u kojem je dostignuta ravnoteža između svih reakcijskih komponenata ne mijenja se više s vremenom.

Dakle, kemijske reakcije gotovo nikada u pravilu ne idu do kraja u smislu da svi reaktanti izreagiraju u produkte, već se uvijek uspostavlja jedno ravnotežno dinamičko stanje [1].

Izvedeno je mnogo eksperimenata za mjerjenje sastava reakcijskih smjesa u ravnoteži. Otkriveno je da se ravnotežni sastav može okarakterizirati jednom konstantom, K. Konstanta ravnoteže može se mjeriti eksperimentalno i njena vrijednost se može predvidjeti na temelju termodinamike. Jednom kad je njena vrijednost za neku reakciju poznata, moguće je izvoditi velik broj korisnih računa.

Uvest ćemo konstantu ravnoteže razmatranjem posebnog slučaja, esterifikacije acetatne kiseline:



To je primjer homogene ravnoteže jer su sve komponente u istoj fazi (tekućoj). Ravnotežni sastav reakcijske smjese ovisi o odnosu količina početno pomiješanih kiselina i alkohola [2].

Elektrokemijske ravnoteže događaju se u otopinama elektrolita (heterogene ravnoteže) ili na faznoj granici metal-otopina (heterogena ravnoteža) [1].

Uvjeti ravnoteže prema drugom zakonu termodinamike mogu se prikazati sljedećim relacijama [3]:

$$\text{Fazna ravnoteža: } \mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^F \quad (1.3)$$

$$\text{Kemijska ravnoteža: } \sum_{i=1}^n v_i \mu_i = 0 \quad \Delta_r G = -RT \ln K_r \quad (1.4)$$

$$\text{Elektrokemijska ravnoteža: } \Delta_r G = -zFE \quad (1.5)$$

gdje je: μ = kemijski potencijal

v = stehiometrijski koeficijent

$\Delta_r G$ = promjena Gibbsove energije reakcije

R = opća plinska konstanta

T = termodinamička temperatura

K_r = termodinamička konstanta ravnoteže

z = broj elektrona koji se izmjenjuju u reakciji

F = Faradayeva konstanta

E = elektrokemijski koeficijent

Općeniti izraz za kemijsku promjenu izazvanu električnom strujom jest elektroliza (-liza znači „razlaganje“). Ona može poprimiti oblik izlučivanja metala iz otopine, razvijanja plina itd. Prva kvantitativna eksperimentalna zapažanja izveo je Faraday i njegovi se zaključci mogu sažeti u dva zakona [2].

Prvi Faradayev zakon: Masa tvari oslobođene na elektrodi proporcionalna je prenesenom naboju.

Naboj Q se mjeri bilježenjem struje (I) i vremena (t) tijekom kojeg je prolazio: $Q=I \cdot t$

Sa strujom u amperima, A, i vremenom u sekundama, s, naboj se dobiva u coulombima (kulonima) jer je $A \cdot s = C$. Određena količina naboja odgovara određenom broju elektrona jer svaki elektron nosi naboj od $1,602 \times 10^{-19} C$. Zato se zakon može izraziti „brojem elektrona“ umjesto nabojem i tada se tada lako može objasniti na temelju činjenice da elektroliza ovisi o dovodu elektrona nabijenim česticama u otopini.

Drugi Faradayev zakon: Množina izlučenih jedinki je cjelobrojni dio množine prenesenih elektrona.

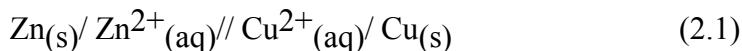
To znači da za oslobađanje jednog mola tvari mora proći cijeli broj molova elektrona. Iz toga proizlazi jednostavni način određivanja naboja iona čije je postojanje pokazano prvim zakonom [2].

2. ELEKTROKEMIJSKI IZVORI STRUJE

Dva su glavna tipa članaka: galvanski i elektrolitički. Galvanski članak proizvodi elektricitet kao rezultat neke spontane reakcije koja se u njemu odvija. U elektrolitičkom članku provodi se elektroliza, odnosno pokreće nespontana reakcija električnim radom iz vanjskog izvora napona [4].

2.1. Galvanski članak i Nernstova jednadžba za elektrodnji potencijal

Galvanski članak je uređaj u kojem se kemijska energija redoks-reakcije pretvara u električnu energiju, a sastoji se od dvije različite elektrode uronjene u otopine svojih iona koje su međusobno odijeljene polupropusnom membranom ili povezane elektrolitskim mostom [10]. Galvanski članak ima dva polučlanka i shematski se prikazuje tako da se kao lijevi polučlanak prvo navede anoda, tj. elektroda na kojoj se odvija reakcija oksidacije, a zatim kao desni polučlanak katoda, tj. elektroda na kojoj se odvija reakcija redukcije. Pritom jedna vertikalna linija označava granicu faza, a dvije vertikalne linije granicu između elektrolita. Tako se npr. galvanski članak bakar/cink prikazuje shematski kao [5]:



Kada se u galvanskom članku elektrode od cinka i bakra međusobno spoje metalnim vodičem, dolazi do procesa oksidacije i redukcije. Cink elektroda, kada članak radi, daje u otopinu Zn^{2+} -ione, a u strujni krug vodiča elektrone, tj. na elektrodi od cinka odvija se reakcija oksidacije (anoda) [5,6,7,8,9]:



Elektroni, preko metalnog vodiča dolaze na elektrodu od bakra, gdje se odvija proces redukcije (katoda) [5]:

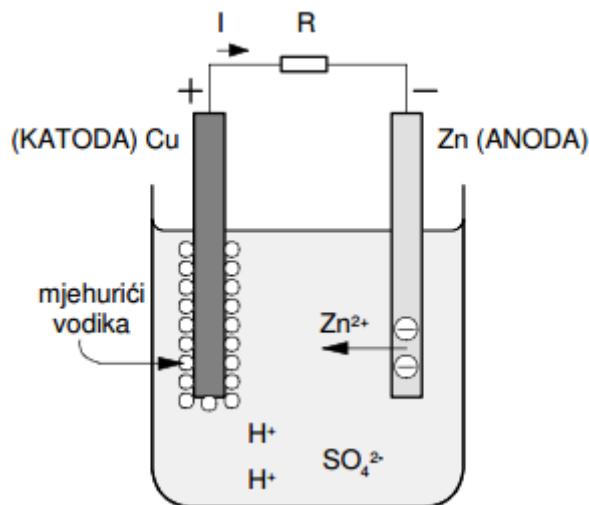


Apsolutne vrijednosti elektrodnog potencijala neke elektrode ne mogu se određivati, ali se mogu određivati relativne vrijednosti, tj. elektrodnji potencijal jedne elektrode prema elektrodnom potencijalu druge elektrode galvanskog članka. Dogovorom je određeno da se elektrodnji potencijali mjeru prema: standardnoj vodikovoj elektrodi (SHE) [10]. Galvanski članci se koriste kao izvor električne struje, a poznatiji su pod nazivom baterije ili akumulatori. Razlika među njima jest u tome što su baterije „potrošni materijal“ jer se nakon pražnjenja ne mogu regenerirati ili puniti. Akumulatori su galvanski članci koje nakon pražnjenja možemo regenerirati (puniti pomoću vanjskog izvora istosmjerne električne struje), tako da ponovno postaju izvor električne struje [11].

Svi ti članci koji upotrebom gube napon, ali se mogu obnoviti dodavanjem nove količine elektrolita zovu se primarni članci. Oni članci kod kojih se istrošene ploče mogu obnoviti električnim putem zovu se sekundarni članci (akumulatori). Naponi galvanskih članaka iznose od 1 do 2 V pa se za dobivanje većih napona koristi serijsko spajanje članaka u baterije čiji je napon jednak zbroju napona pojedinih članaka [12]. Galvanskim člankom protječe

električna struja zbog sklonosti jedne elektrode da se oksidira, a druge da se reducira. Općenito možemo reći sklonost tvari da se oksidira ili reducira mjera je veličine elektrodnog potencijala [11].

Ako u elektrolit uronimo dvije pločice od različitih metala, između njih se javlja razlika potencijala [13]. Kao primjer može se navesti Voltin članak (slika 1).



Slika 1: Voltin članak [13]

Katoda je elektroda prema kojoj se elektroni kreću iz vanjskog kruga (elektroda na kojoj se odigrava redukcija).

Anoda je elektroda iz koje elektroni kreću u vanjski krug (elektroda na kojoj se odigrava oksidacija) [13].

Za opću reakciju nekog redoks-sustava $nO^{z+} + ze^- \leftrightarrow mR$ ovisnost elektrodnog potencijala redoks sustava o aktivitetu oksidiranog i reduciranih oblika u otopini daje nam Nernstova jednadžba za elektrodnji potencijal [14]:

$$E = E^0 + \quad (2.4)$$

gdje je:

E = elektrodnji potencijal redoks-sustava

E^0 = standardni elektrodnji potencijal redoks-sustava

R = opća plinska konstanta

T = termodinamička temperatura

F = Faradayeva konstanta

z = broj elektrona koji se izmjenjuju u redoks-reakciji

a_O = aktivitet oksidiranog oblika

a_R = aktivitet reduciranog oblika

n = stehiometrijski koeficijent oksidiranog oblika

m = stehiometrijski koeficijent reduciranog oblika

Elektromotorna sila EMS je energija koja je pretvorbom prešla iz električne u neki drugi oblik, ili obrnuto, podijeljena s električnim nabojem koji je kroz to vrijeme prošao kroz presjek izvora. Drugim riječima elektromotorna sila je radnja podijeljena s prenesenim nabojem [15].

$$\text{EMS} = \quad (2.5)$$

Elektrodnji potencijal je potencijal elektrokemijske ćelije u kojoj je ispitivana elektroda spojena kao katoda, a standardna vodikova elektroda ($E = 0.000$ V) kao anoda. Na katodi se uvijek događa redukcija, a na anodi oksidacija [5,16]. Standardni elektrodnji potencijal ili standardni redukcijski potencijal je mjera za sposobnost oksidiranog oblika redoks sistema, da primi elektron i snizi svoj oksidacijski stupanj [17]. Standardne elektrodne potencijale nazivamo i standardnim redukcijskim potencijalima jer nam pokazuju pri kojem se potencijalu u odnosu prema SHE odvija neki redoks-proces [10].

Potencijali pojedinih metala navedeni prema standardnoj vodikovoj elektrodi složeni u jednom nizu nazivaju se elektrokemijski ili Voltin niz (tablica 1).

Tablica 1: Niz standardnih potencijala nekih redoks-sustava u vodenim otopinama odgovarajućih iona na 25°C i njihovi temperaturni koeficijenti [16]

| Sustav | Elektrodna reakcija | E° (V) | dE°/dT (mV/°) |
|------------------------------|--|---------------|----------------------|
| Li^+/Li | $\text{Li}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Li}$ | -3,845 | +0,337 |
| Rb^+/Rb | $\text{Rb}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Rb}$ | -2,925 | -0,374 |
| Cs^+/Cs | $\text{Cs}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cs}$ | -2,923 | -0,326 |
| K^+/K | $\text{K}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{K}$ | -2,925 | -0,209 |
| Ba^{2+}/Ba | $\text{Ba}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ba}$ | -2,90 | +0,48 |
| Sr^{2+}/Sr | $\text{Sr}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sr}$ | -2,89 | +0,680 |
| Ca^{2+}/Ca | $\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ca}$ | -2,87 | +0,696 |
| Na^+/Na | $\text{Na}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Na}$ | -2,714 | +0,099 |
| Mg^{2+}/Mg | $\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$ | -2,37 | +0,974 |
| Be^{2+}/Be | $\text{Be}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Be}$ | -1,85 | +1,44 |
| Al^{3+}/Al | $\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Al}$ | -1,66 | +1,375 |
| Zn^{2+}/Zn | $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$ | -0,763 | +0,962 |
| Ga^{3+}/Ga | $\text{Ga}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Ga}$ | -0,529 | +1,56 |
| Fe^{2+}/Fe | $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$ | -0,44 | +0,923 |
| Cd^{2+}/Cd | $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$ | -0,402 | +0,778 |
| In^{3+}/In | $\text{In}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{In}$ | -0,342 | +1,27 |
| Tl^+/Tl | $\text{Tl}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Tl}$ | -0,335 | -0,456 |
| Co^{2+}/Co | $\text{Co}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Co}$ | -0,277 | +0,93 |
| Ni^{2+}/Ni | $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$ | -0,250 | +0,93 |
| Sn^{2+}/Sn | $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$ | -0,136 | +0,589 |
| Pb^{2+}/Pb | $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$ | -0,126 | +0,420 |
| Cu^{2+}/Cu | $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$ | +0,337 | +0,879 |
| $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ | $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg}$ | +0,789 | - |
| Ag^+/Ag | $\text{Ag}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$ | +0,799 | -0,129 |
| Pt^{2+}/Pt | $\text{Pt}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pt}$ | +1,2 | |
| Au^{3+}/Au | $\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Au}$ | +1,498 | |

2.2. Primarni i sekundarni galvanski članci

Leclanchéov članak je vrsta primarnog galvanskog članka koji je dobio ime po francuskom električaru Georgesu Leclanchéu (slika 2). U principu je jednak članku koji se u svakodnevnom govoru naziva "obična baterija" od 1,5 V. Negativni pol (anoda) je cinčana čašica. Pozitivni pol (katoda) je ugljeni štapić u smjesi mangan (IV) oksida (MnO_2) i ugljene prašine (čada). Elektrolit je vodena otopina amonijev klorida ($\text{NH}_4\text{Cl(aq)}$) i cink klorida (ZnCl_2) koja je dodavanjem škroba pretvorena u pastu. Zatvaranjem strujnog kruga između negativnog i pozitivnog pola (iskorištavanja "baterije"), počinju reakcije [5,18]:

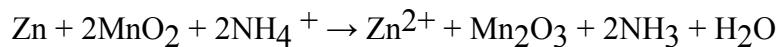
- anodna reakcija na negativnom polu (čašici):



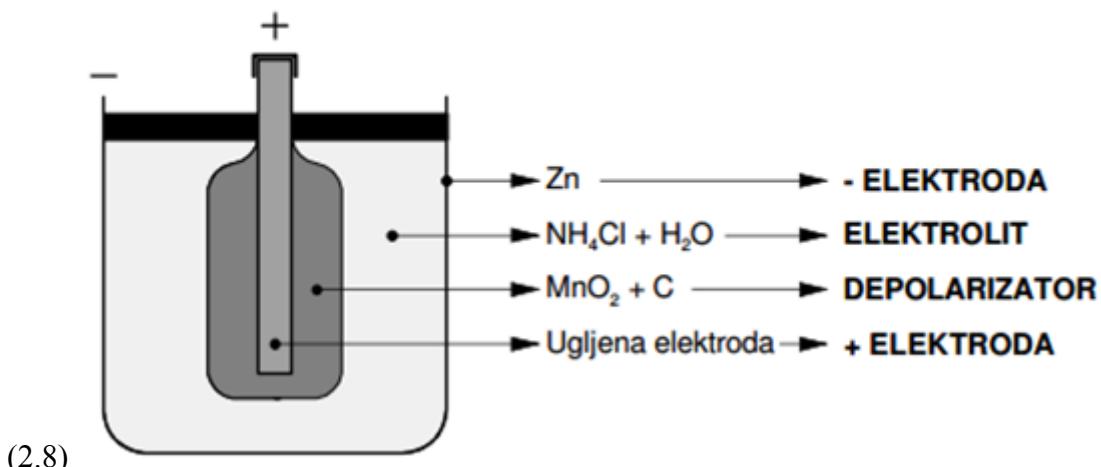
- katodna reakcija na pozitivnom polu (štapiću):



Zbrajanjem tih dviju reakcija dobivamo: [5,18]



LECLANCHÉOV ČLANAK – CINK-UGLJIK (engl. zinc-carbon)



Slika 2: Leclancheov članak

Opis članka:



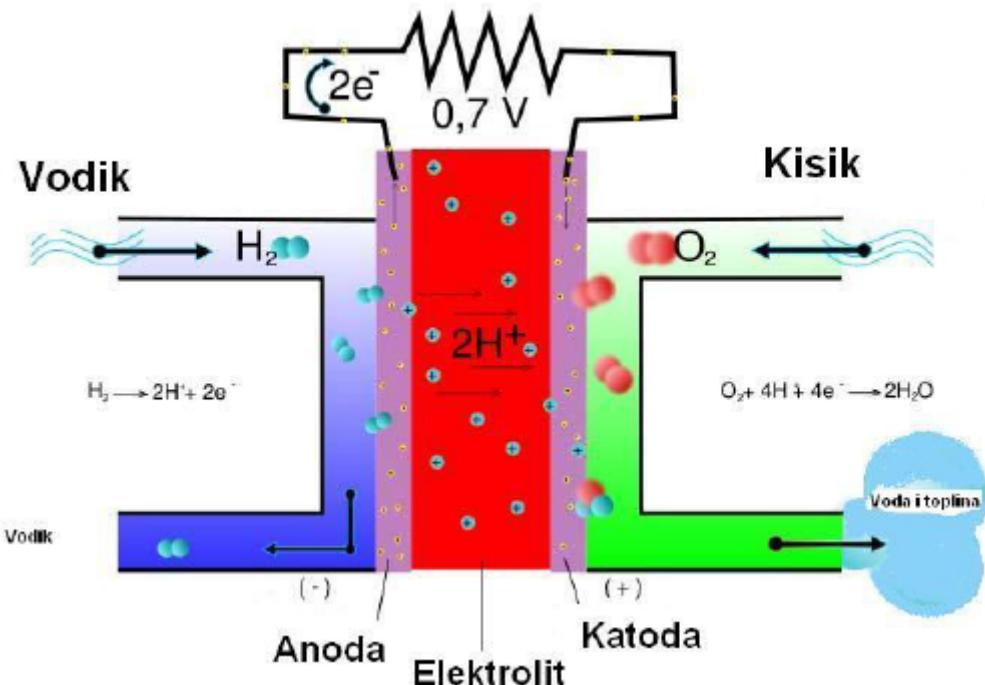
- | elektrolit | depolarizator, +

Napon praznog hoda (engl. open circuit voltage): 1,5 - 1,7 V [13]

Dakle, na negativnom se polu oslobađaju dva elektrona koja putuju kroz potrošač (gdje obavljaju određeni rad) te dolaze do pozitivnog pola, gdje sudjeluju u kemijskoj reakciji. Kad se sav cink na čašici "potroši" (odnosno kad većina cinka otpusti po dva elektrona), kemijska reakcija više nije moguća pa kažemo da je "baterija prazna". Leclanchéov članak nije ponovo punjiv, odnosno nakon "potrošnje" cinka postaje neupotrebljiv [18].

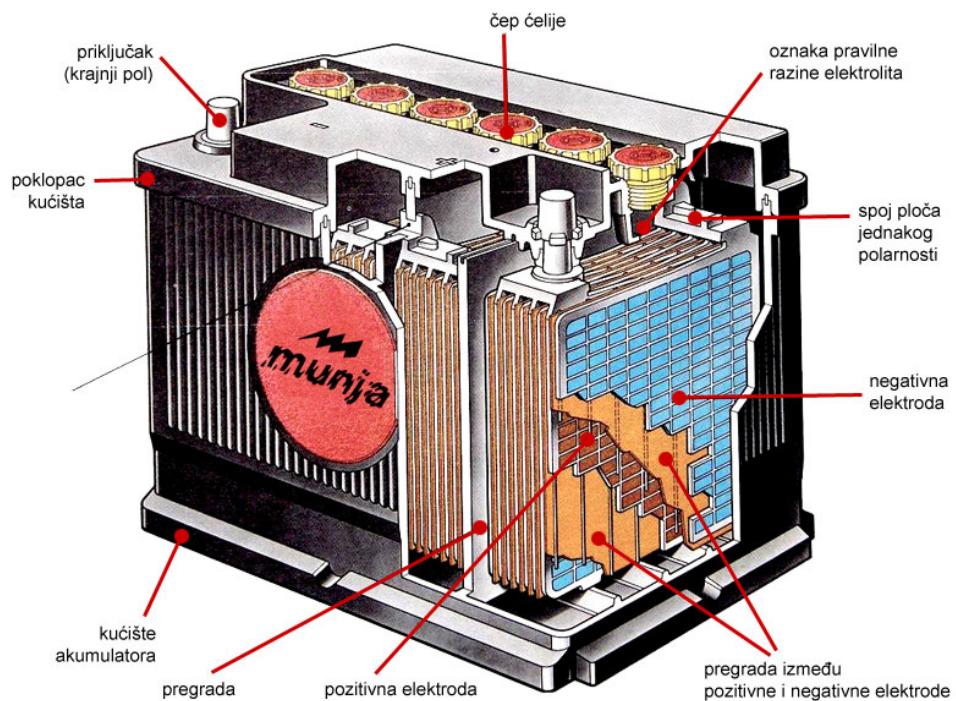
Gorivi članak je elektrokemijski uređaj koji služi za neposrednu pretvorbu kemijske energije, sadržane u nekom kemijskom elementu ili spoju, u istosmjernu električnu struju (slika 3). Gorivi se članak, isto tako kao i baterija, sastoji od dviju elektroda upravljenih u isti elektrolit. Na anodi gorivog članka oksidira gorivo, tj. neki kemijski element ili spoj visokog sadržaja unutrašnje energije. Elektroni, proizvedeni oksidacijom goriva, odvode se od anode vanjskim krugom vodiča i preko trošila (otpornik, električni motor istosmjerne struje, žarulja i sl.) do katode. Na katodi se neki drugi element ili spoj (oksidans) reducira zahvatom elektrona proizvedenih na anodi. Proizvodi reakcije, negativni i pozitivni ioni, spajaju se u elektrolitu, a nastali produkt odvodi se iz gorivog članka. Često je konačni produkt reakcije isti kao da je

gorivo izgorjelo u oksidansu uz izravnu pretvorbu kemijske u unutrašnju toplinsku energiju. Odatle i potječe naziv gorivi članak [5,19]. Reakcija u gorivom članku uključuje reakciju kisika i goriva. Gorivo može biti plinovito (H_2 , CH_4) ili tekuće (CH_3OH , C_2H_5OH , H_2COOH) [20].



Slika 3: Shematski prikaz rada gorivog članka [5]

Od sekundarnih galvanskih članaka najčešće se primjenjuju akumulatori (slika 4a i 4b), čiji je predstavnik olovni akumulator, sastavljen od dviju mrežastih elektroda. Jedna je građena od spužvastog olova, a druga od olovo (IV) oksida. Elektrode su poredane naizmjence, a odvojene su separatorom – pločama od staklenih vlakana. Elektrolit je razrijeđena sulfatna kiselina. Kada se olovni akumulator priključi na neko trošilo, odvijaju se kemijske reakcije na elektrodama. Na elektrodi od spužvastog olova odvija se proces oksidacije atoma olova. Ta je elektroda negativan pol članka (anoda). Nastali olovni ioni vezuju se za sulfatne ione iz otopine. Stvara se bijeli netopljivi olovo (II) sulfat koji prianja uz anodu. Oslobođeni elektroni na anodi putuju vanjskim strujnim krugom do olovo (IV) oksida, koji reduciraju olovne ione. Ta je elektroda pozitivan pol članka (katoda). Kao i na anodi, ioni olova spajaju se sa sulfatnim ionima, a nastali netopljivi olovo (II) sulfat prianja uz katodu. Rezultat pražnjenja olovnog akumulatora jest taloženje olovo (II) sulfata na elektrodama i smanjenje koncentracije sulfatne kiseline. Pri punjenju akumulatora struja iz vanjskog izvora dovodi elektrode u početni oblik, pa se time postiže da akumulator ponovno može proizvoditi struju. To znači da se olovo (II)sulfat razgrađuje, a regeneriraju se olovo, olovo (IV) oksid i sulfatna kiselina [11].



Slika 4a): olovni akumulator [35]



Slika 4b): Ni-Cd akumulator [5]

Kao i kod baterija u gorivim člancima se kemijska energija pretvara u električnu. Osnovni dijelovi su anoda, katoda gdje se odvija reakcija; elektrolit koji osigurava provođenje struje putem iona i kućište. Osnovna razlika u odnosu na baterije je da se gorivo dovodi izvana što je slično motorima s unutrašnjim sagorijevanjem [20].

3. TERMODINAMIKA GALVANSKOG ČLANKA

Gibbsova energija, $G = H - TS$, je jednadžba koja govori da Gibbsova energija sadrži energiju (entalpiju) i entropiju te definira smjer procesa (spontanost) i konačno stanje (ravnotežu) sustava. Ta jednadžba sadrži u sebi temelje I. i II. zakona termodinamike, te definira spontanost procesa i ravnotežno stanje u zatvorenim sustavima [1].

Neke reakcije su spontane jer daju energiju u obliku topline ($\Delta H < 0$). Druge su spontane jer dovode do povećanja nereda u sistemu ($\Delta S > 0$). Relacije ΔH i ΔS mogu se koristiti za računanje sile uzroka za određenu reakciju [21].

Za elektrokemijske reakcije pri p , $T = \text{konst}$. osnovni kriterij za određivanje smjera spontane reakcije jest predznak $\Delta_f G$. Spontane reakcije su egzergone kada je $\Delta_f G < 0$ i mogu se koristiti za dobivanje rada. Maksimalni rad se dobije kad se proces odvija reverzibilno. Energija koja stoji na raspolaganju ovisi o ΔG . Uz pogodan mehanizam, pretvorba u rad može biti potpuna (reverzibilni put), djelomična, ili do pretvorbe ne dolazi (neiskorištena Gibbsova energija se nepovratno izmjenjuje s okolinom u obliku topline). Relacije pomoću kojih se nakon određivanja elektromotorne sile na raznim temperaturama mogu izračunati termodinamički parametri ΔG , ΔS i ΔH nazivaju se Gibbs-Helmholtzove relacije i obuhvaćaju područje termodinamike galvanskog članka [5,19,22,23]:

$$\Delta G = -\Delta z F E \quad (3.1)$$

$$\Delta S = \Delta z F \cdot \quad (3.2)$$

$$\Delta H = \Delta z F \cdot \cdot T - E \quad (3.3)$$

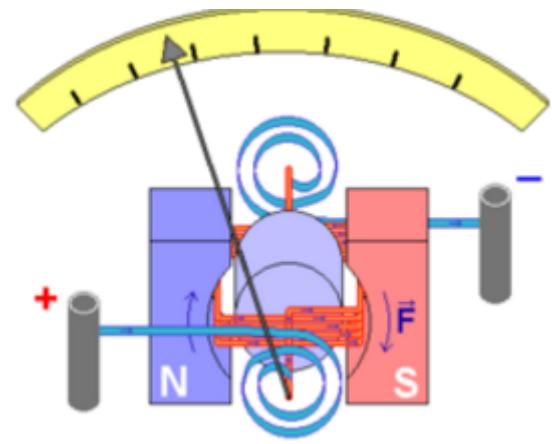
uvrštenjem jednadžbe ($\Delta G = -\Delta z F E$) u jednadžbu ($\Delta S = \Delta z F \cdot \cdot$) dobije se Gibbs-Helmholtzova jednadžba za izračunavanje temperaturnog koeficijenta elektromotorne sile: [5,19,22,23]

$$(3.4)$$

4. ODREĐIVANJE ELEKTROMOTORNE SILE GALVANSKOG ČLANKA

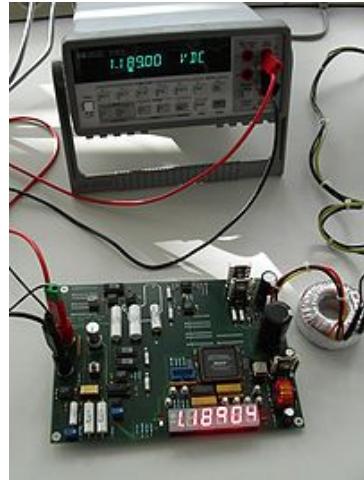
Određivanje elektromotorne sile galvanskog članka može se provesti na različite načine. Ukoliko se radi o direktnom određivanju elektromotorne sile, upotrebljava se osjetljivi galvanometar koji se priključi na elektrode članka preko velikog otpora poznate vrijednosti. Na tom principu zasnivaju se voltmetri. Međutim, direktna metoda nije uvek prikladna, jer se pri prolasku struje mijenja napetost na elektrodama. Iz tog razloga prednost imaju metode u kojima se napetost mjeri u stanju kada člankom ne prolazi struja. Jedna takva metoda je Poggendorfova metoda kompenzacije. Međutim, posljednjih desetljeća sve više se upotrebljavaju cijevni voltmetri, koji imaju prednost u tome što se prilikom mjerjenja napetosti praktički ne oduzima izvoru struje nikakva struja, tako da se opet radi o mjerenu u stanju kad ne teče struja. Iz tog razloga nije važno kakav je otpor strujnog kruga, a on može biti vrlo visok, jer se time ne utječe na točnost mjerjenja [5,24].

Galvanometar je uređaj za mjerjenje slabih struja a kod kojeg je otklon kazaljke razmjeran jakosti struje kroz zavojnicu (slika 5) [26]. On se sastoji od permanentnog, jakog magneta i od zavojnice s mnogo zavoja tanke žice, omotane u obliku okvira. Zavojnica visi na tankoj žici koja se naziva suspenzija, čiji je promjer nekoliko stotinki milimetara, a ujedno služi za dovod struje. Struja izlazi na donjem kraju okvira kroz spiralu napravljinu od vrlo tanke žice. Okvir se nalazi u polju magneta i u položaju ravnoteže silnice su paralelne s ravninom okvira. Da bi se magnetsko polje pojačalo, između polova magneta i unutar okvira, stavlja se cilindar od mekog željeza. No i polovi magneta su cilindričnog oblika i zbog toga je polje u određenom području radikalno i konstantnog intenziteta [26]. Kada struja prolazi kroz zavojnicu galvanometra, zavojnica postaje elektromagnet i zakreće se u polju permanentnog magneta. Međutim, opruga nastoji vratiti zavojnicu u početni položaj. Na zavojnicu je spojena kazaljka koja pokazuje zakretanje zavojnice. Kada magnetska sila uravnoteži силу opruge, kazaljka se zaustavi i pokaže kolika je struja. Što je veća struja, veća je i magnetska sila na zavojnicu i veće je zakretanje zavojnice odnosno njezine kazaljke [28].



Slika 5 : Shematski prikaz rada galvanometra [28]

Voltmetar je mjerni instrument kojim se mjeri električni napon (slika 6).



Slika 6: Dva digitalna voltmetera [29]

Većina voltmetara zapravo mjeri električnu struju koja ovisi o mjerrenom naponu i unutarnjem otporu instrumenta. Kako bi se smanjio utjecaj na mjereni krug nastoji se da taj otpor bude što veći i navodi se bilo kao stalna vrijednost, npr $1 \text{ M}\Omega$, bilo kao vrijednost koja ovisi o mjernom području, npr. $20 \text{ k}\Omega/\text{V}$ [29]. Voltmetar ima veliki unutarnji otpor da ne utječe na jakost struje kroz trošilo, a s trošilom se spaja paralelno [27].

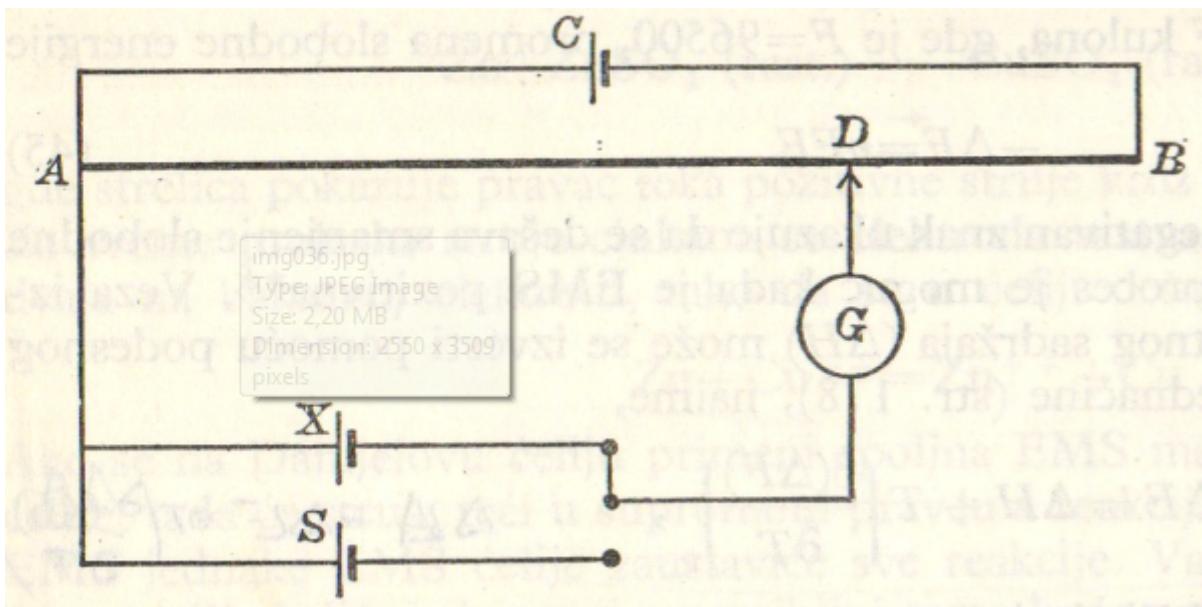
Uobičajeni se tip voltmatra sastoji od osjetljivog galvanometra s pomičnim svitkom i serijski spojenog otpornika kojim se određuje mjerne područje, tj. napon koji je potreban za puni otklon kazaljke instrumenta. Zakretni se svitak galvanometra nalazi u magnetskom polju, pa je moment sile razmjeran jakosti struje koja protjeće svitkom. Kako se svitak oslanja na spiralnu oprugu koja stvara suprotni moment razmjeran kutu zakretanja svitka, kut u kojem se uspostavi ravnoteža razmjeran je jakosti struje, a time i mjerrenom naponu.

Moderno digitalni voltmetri koriste analogno-digitalnu pretvorbu kako bi napon pretvorili u broj prikazan na instrumentu. Voltmetar se pri mjeranjima spaja paralelno na izvor, odnosno na otpornik [29].

U Poggendorfovovoj metodi kompenzacije se tražena napetost članka uspoređuje s nekom poznatom napetosti tvorenom prolaskom struje kroz neki omski otpor. Kompenzacijom obiju napetosti međusobno suprotnog smjera može se postići da u grani s člankom kojemu se mjeri EMS ne teče struja.

Najjednostavniji uređaj za provođenje takvih mjerjenja sastoji se od nekog promjenjivog otpornika spojenog s polovima akumulatora. Jedan pol članka čiju napetost želimo mjeriti priključi se na istoimeni pol akumulatora, a drugi pol članka preko uređaja za detekciju struje (nul-indikator) na klizni kontakt. Pomicanjem kontakta nađe se položaj u kojem nul-indikator pokazuje da kroz drugi krug ne teče struja. U tom slučaju na dijelu otpora nalazi se napetost koja je upravo jednaka napetosti članka, kao što se vidi na slijedećem primjeru [7].

Ćelija C (slika 7), obično akumulatorska baterija konstantne EMS, koja je veća od one koja se mjeri, veže se preko jedne žice AB, visokog otpora, čije su osobine iste po cijeloj dužini. Ispitivana ćelija X veže se za A sa polovima u istom smjeru kao kod ćelije C, zatim preko galvanometra G za klizni kontakt D koji se može kretati po dužini AB. Položaj D se namjesti da struja ne prolazi kroz galvanometar; pad potencijala ćelije C po dužini AD točno je kompenziran sa EMS ćelije X, koji je E_X .



Slika 7: Mjerenje elektromotorne sile (EMS) metodom po Poggendorfu [30]

Pomoću podešenog prekidača sada se ćelija X zamjeni standardnom ćelijom S točno poznate EMS koja je E_S i podešava klizač dok se ne nađe ravnotežna točka na D'; pad potencijala po dužini AD' sada je ravan E_S , i pošto je žica jednolika, moguće je odatle izračunati E_X [30]:

(4.1)

Da bi se pri traženju položaja u kojem se obje napetosti kompenziraju izbjeglo pronalaženje jače struje, uključi se veći otpor u seriju sa člankom. Za egzaktnija mjerenja služimo se preklopnikom kojim se najprije kompenzira preko velikog otpora, a nakon približnog izjednačenja napetosti kompenzira se bez otpora [7].

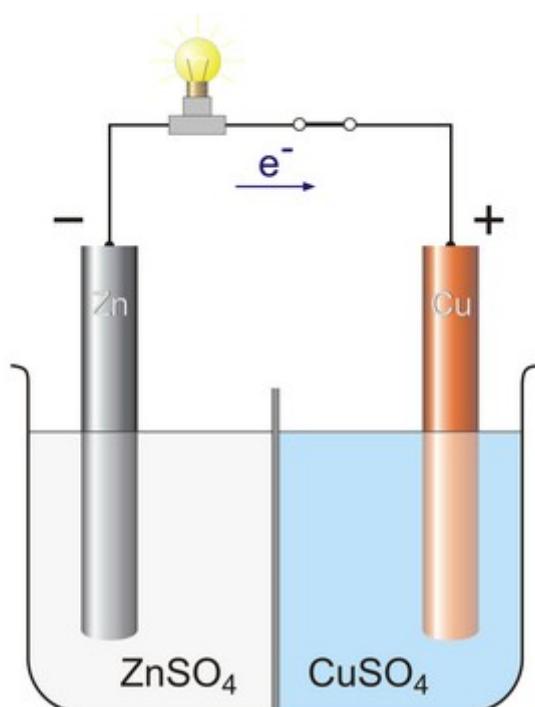
5. VRSTE ELEKTRODA

5.1. Elektrode prvog reda

Uronjeni u otopinu elektrolita svi metali pokazuju neki elektrokemijski aktivitet, tj. tendenciju izmjenjivanja elektrona s odgovarajućim ionima u otopini i uspostavljaju određeni elektrodni potencijal [25].

Elektrode prvog reda su metalne elektrode uronjene u otopinu vlastitih iona, tj. kod elektroda prvog reda metal se nalazi u ravnoteži sa svojim kationom. Elektrode prvog reda dijele se na tri vrste:

a) metal ionske (u Daniellovom članku, slika 8)



Slika 8: Daniellov članak [34]

Daniellov članak shematski se prikazuje kao:



Reakcije koje se odvijaju u Daniellovom članku su:

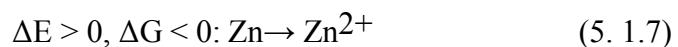


Elektromotorna sila Daniellovog članka računa se pomoću Nernstove jednadžbe:

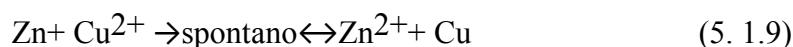
$$\text{EMS} = E(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) \quad (5.1.4)$$

$$(5.1.5)$$

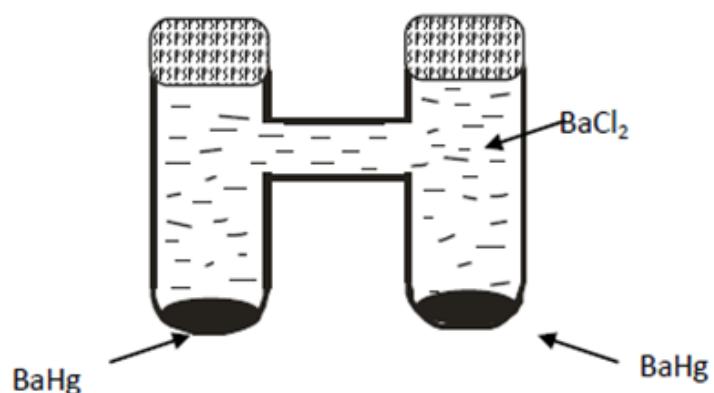
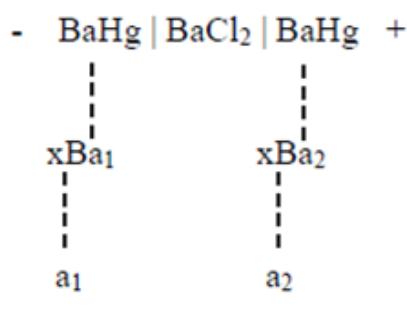
Smjer reakcije prikazane jednadžbom $\text{Zn}_{(\text{s})} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+} \text{(aq)}$ ovisi o predznaku razlike potencijala i promjeni Gibbsove slobodne energije:



$$\text{ravnoteža: } \Delta E = 0, E_{\text{MF}} = 0 \quad (5.1.8)$$

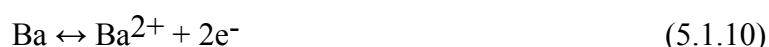


b) Ba Hg elektrode u koncentracijskom članku (slika 9):



Slika 9: Ba Hg elektrode u koncentracijskom članku [5]

Reakcija u oba polučlanka glasi:



Nernstova jednadžba daje slijedeće:

$$(5.1.11)$$

$$\text{Budući je } a_1 > a_2: \text{EMS} = E^+ + E^- \quad (5.1.12)$$

Elektromotorna sila računa se pomoću sljedećih izraza:

$$(5.1.13)$$

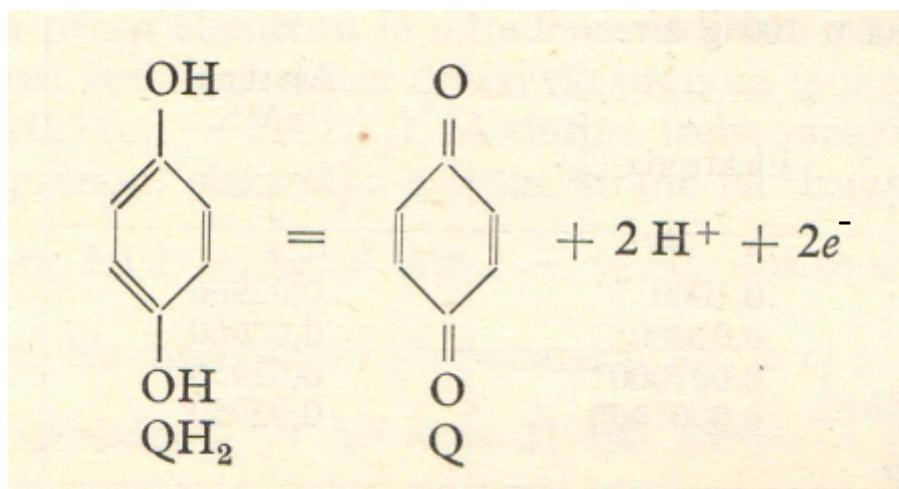
$$(5.1.14)$$

$$\text{Kada } x \rightarrow 0, a \rightarrow x, \text{EMS je:} \quad (5.1.15)$$

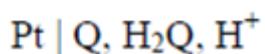
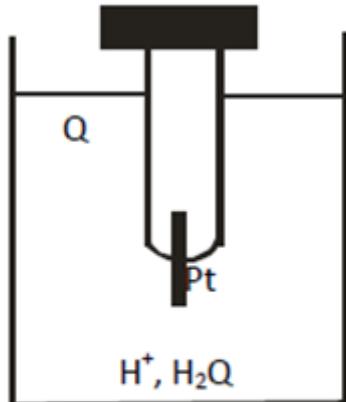
Što znači da je elektromotorna sila funkcija koncentracije.

c) organske elektrode

Predstavnik organskih elektroda je kinhidron elektroda koja je zapravo ekvimolarni spoj kinona i hidrokinona (slika 10), a elektroda se priprema tako da se u ispitnu otopinu zasićenu kinhidron praškom (kristalići žutosmeđe boje) uroni glatka Pt-elektroda (slika 11).



Slika 10: Strukturna formula kinona i hidrokinona [31]



Slika 11: Kinhidron elektroda [5]

Tada se na elektrodi uspostavlja slijedeća ravnoteža: $\text{H}_2\text{Q} \leftrightarrow \text{Q} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ (5.1.16)

Potencijal elektrode iznosi:

$$(5.1.17)$$

Budući su u kiselim otopinama do $\text{pH} = 7,87$ aktiviteti kinona i hidrokinona jednaki, to je:

$$E = E^\Theta(\text{kinh}) + 0,0591 \log a_{\text{H}^+} = E^\Theta(\text{kinh}) - 0,0591 \text{ pH} \quad (5.1.18)$$

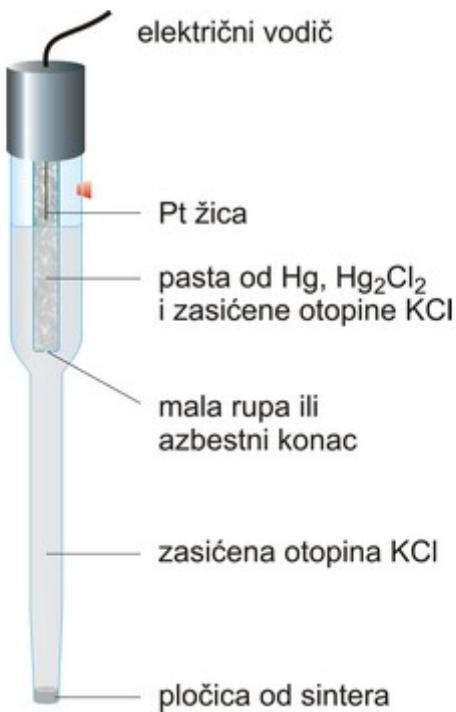
Standardni elektrodni potencijal E^Θ kinhidron elektrode iznosi 0,703 V.

Osnovni nedostatak kinhidron elektrode je što se upotrebljava samo u kiselim otopinama.

5.2. Elektrode drugog reda

Elektrode drugog reda su one metalne elektrode kod kojih se metal nalazi u ravnoteži s anionom svoje teško topljive soli [5]. Zbog stabilnosti potencijala elektrode drugog reda često se upotrebljavaju kao standardne elektrode, a dijele se na četiri vrste:

- a) Kalomel elektroda priprema se u staklenim posudicama najrazličitijih oblika u kojima je kao električni kontakt utaljena Pt-žica. Pt-žica nalazi se u živi koja je u dodiru s kalomel pastom pripremljenom od Hg_2Cl_2 izmiješanog s malo žive i sa zasićenom otopinom KCl [5,24]. Kalomel pasta nalazi se u zasićenoj otopini KCl (slika 12.)



Slika 12: Kalomel elektroda [32]

Na kalomel elektrodi uspostavlja se slijedeća ravnoteža

$$(5.2.1)$$

$$(5.2.2)$$

$$(5.2.3)$$

Prema tome, njen potencijal jednak je:

$$(5.2.4)$$

Kako je kalomel pasta teško topljiva sol, aktivitet živinih iona određen je izrazom za konstantu produkta topljivosti:

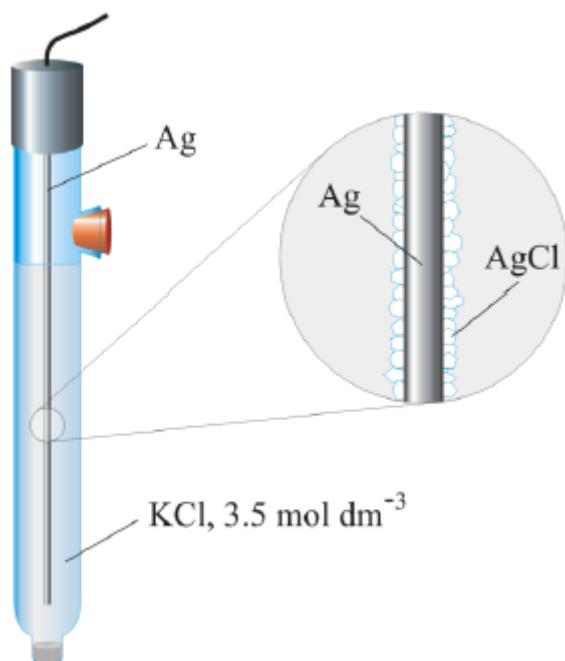
$$K_{\text{pt}} = a_{\text{Hg}2^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 \quad (5.2.5)$$

Uvrštavanjem izraza za aktivitet živinih iona dobije se:

$$E = E^\Theta (\text{kal}) - 0,0591 \log a_{\text{Cl}^-} \quad (5.2.6)$$

Dakle, potencijal kalomel elektrode ovisi o aktivitetu kloridnih iona koji je konstantan (zasićena otopina KCl), pa je zato i potencijal elektrode konstantan.

b) Ag/AgCl elektroda sastoji se od posrebrenog Pt-žice na kojoj je elektrolitički formiran sloj AgCl. Njen potencijal iznosi 0,2223V kod 25°C (slika 13.)



Slika 13: Ag/AgCl elektroda [33]

Na Ag/AgCl elektrodi uspostavlja se slijedeća ravnoteža [5,24]:



Nernstova jednadžba za elektrodni potencijal:

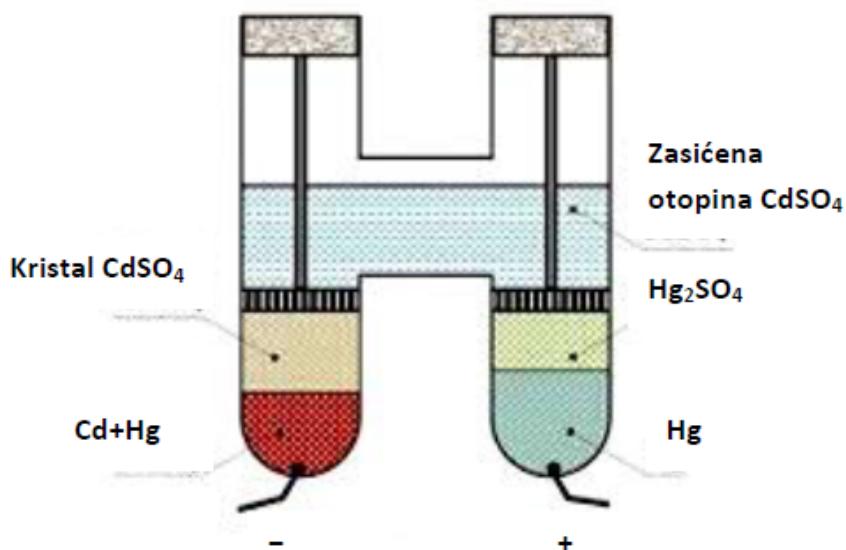
$$(5.2.10)$$

Iz te jednadžbe proizlazi da elektrodnji potencijal Ag/AgCl elektrode ovisi o aktivitetu kloridnih iona.

- c) Hg | HgSO₄ (živa | živin sulfat)
- d) Cd | CdSO₄ (kadmij | kadmijev sulfat)

Zajedno tvore Westonov galvanski članak

Iz svega ranije rečenog proizlazi da je za mjerjenje elektromotorne sile nepoznatog članka potrebno imati jedan članak poznate i konstantne elektromotorne sile. U tu svrhu služi Westonov standardni članak (slika 14.) u kojem pozitivni pol čini živa sulfat, a negativni pol je 12,5 % kadmij amalgam s kadmij sulfatom. U lijevom i desnom kraku nalaze se kristali kadmij sulfata $3\text{CdSO}_4 \times 8\text{H}_2\text{O}$, koji osigurava zasićenost elektrolita.



Slika 14: Westonov galvanski članak [5]

Budući da se na elektrodama odvijaju slijedeći procesi:

(5.2.11)

(5.2.13)

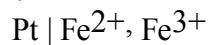
(5.2.14)

potencijali pozitivne i negativne elektrode ovise o koncentraciji sulfat iona.

Zbog zasićenosti otopine s obzirom na kadmij sulfat, koncentracija sulfat iona je konstantna pa je i razlika potencijala između elektroda stalna, tj. članak ima konstantnu elektromotornu silu od 1,0183 V. Temperatura beznačajno utječe na elektromotornu silu Westonovog članka.

5.3. Ionske elektrode-redoks elektrode

a) fero – feri:



Reakcija:



Nenstova jednadžba za tu elektrodu:

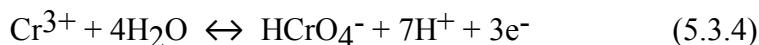
(5.3.2)

$$E^\theta = 0,771 \text{ V}$$

b) kromo – kromi:



Reakcija:

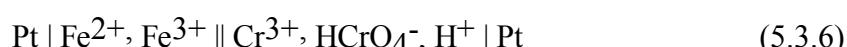


Nenstova jednadžba za tu elektrodu:

(5.3.5)

$$E^\theta = 1,3 \text{ V}$$

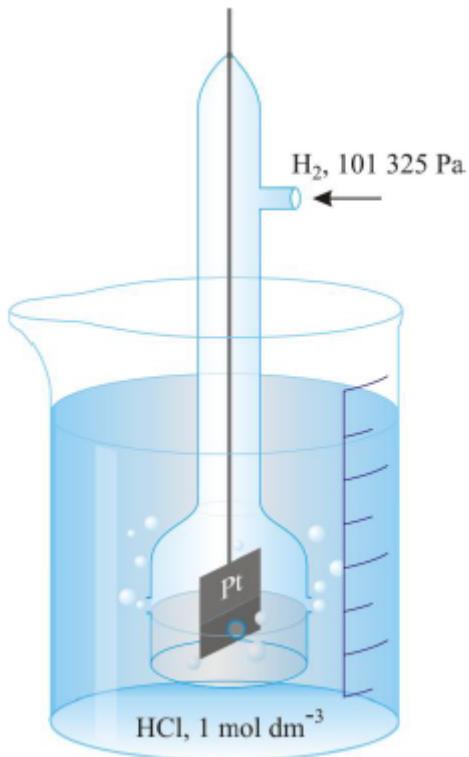
Zajedno formiraju galvanski članak:



5.4. Plinske elektrode

a) Vodikova elektroda

Elektrodni potencijali mjere se prema standardnoj vodikovoj elektrodi čiji je potencijal jednak nuli. Standardna vodikova elektroda Pt(s)/H₂(g), H⁺(aq) priprema se uranjanjem platinske pločice u zakiseljenu otopinu u kojoj je aktivitet vodikovih iona jednak jedinici i kroz koju struji plinoviti vodik pod tlakom od 101325 Pa i pri temperaturi od 298 K (slika 15). Pri tome se na elektrodi uspostavlja slijedeća ravnoteža:



Slika 15: Standardna vodikova elektroda [33]

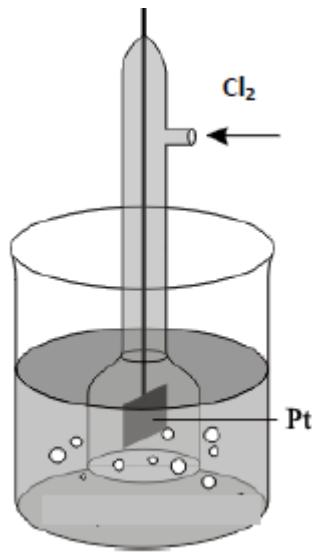
Potencijal elektrode iznosi:

$$(5.4.2)$$

Potencijal vodikove elektrode E^θ (H⁺/H₂) prema dogovoru je jednak nuli pa se potencijal neke nepoznate elektrode određuje mjerenjem elektromotorne sile članka, sastavljenog od normalne vodikove elektrode i nepoznate elektrode.

Vodikova elektroda se u svakodnevnoj praksi zbog mnogih razloga ne priprema, već se umjesto nje koriste druge standardne elektrode, tj. elektrode sa stalnim i poznatim potencijalom u odnosu na normalnu vodikovu elektrodu. Najviše primjenjivane standardne elektrode su već spomenute elektrode: zasićena kalomel elektroda i Ag/AgCl elektroda.

b) Klorna elektroda se priprema uranjanjem platinske pločice u otopinu u kojoj je aktivitet kloridnih iona jednak jedinici i kroz koju struji plinoviti klor pod tlakom od 101325 Pa i pri temperaturi od 298 K (slika 16.)



Slika 16: Standardna klorna elektroda [33]

Pri tome se na elektrodi uspostavlja slijedeća ravnoteža:



Potencijal elektrode iznosi: $(5.4.4)$

Osim vodikove elektrode postoji još nekoliko elektroda reverzibilnih na H^+ -ione, a najčešće se upotrebljavaju staklena i Kinhidron elektroda [5].

5.5. Specijalne elektrode

a) Staklena elektroda

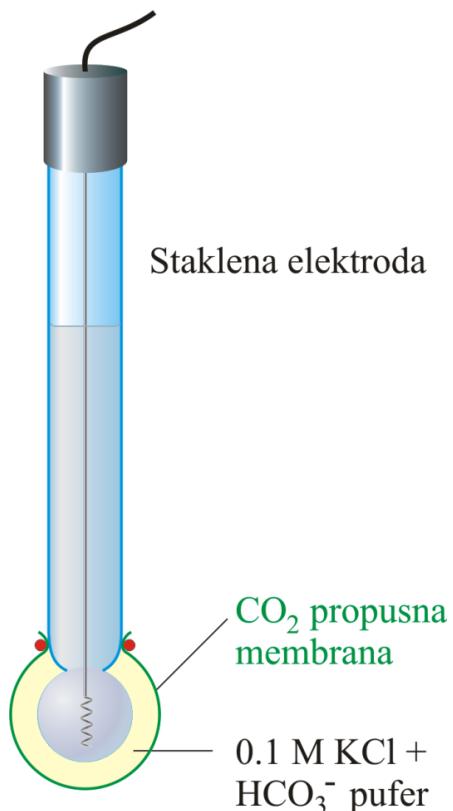
Tamo gdje se za određivanje pH-vrijednosti ne može upotrijebiti vodikova ili kinhidron elektroda na koje neki organski spojevi, osobito oni koji sadrže sumpor i cijanide, te površinski vrlo aktivne tvari, djeluju otrovno, s uspjehom se upotrebljava tzv. staklena elektroda (slika 17). Uvođenje ove elektrode u svrhu mjerjenja pH oslanjalo se na opažanja F. Habera i K. Klemensiewicza (1909.), prema kojima površina stakla stječe reproducibilan potencijal s obzirom na otopinu, koji se mijenja prema određenom zakonu s promjenom koncentracije hidrogen-iona u otopini [7].

Staklena elektroda sastoji se od kuglice tanke stijenke, izrađene od prikladnog stakla i napunjene nekom otopinom poznate i konstantne pH-vrijednosti (unutarnja otopina). Ta se kuglica uroni u otopinu kojoj želimo izmjeriti pH (vanjska otopina). U unutarnju otopinu su i vanjsku otopinu ukrnjene radne elektrode, npr. dvije zasićene kalomelove elektrode. Kako su njihovi potencijali jednaki, i kako se difuzijski potencijali mogu zanemariti, to je

potencijal unutarnjeg dijela uređaja prema vanjskom određen isključivo potencijalnim skokom na staklenoj membrani. Na različite načine može se izvesti da za taj skok mora vrijediti relacija [7]:

(5.5.1)

= potencijal elektrode



Slika 17: Staklena elektroda [33]

b) Oksidne elektrode

Druga vrsta elektroda koje se u nekim slučajevima upotrebljavaju za mjerjenje pH jesu tzv. oksidne elektrode koje funkciraju kao kisikove elektrode. One se sastoje ili od nekog metala i njegova oksida ili od platinske elektrode prekrivene oksidom. Funkcija takve elektrode može se tumačiti tako da oksid posjeduje određeni ravnotežni tlak kisika koji određuje potencijal elektrode. Kako se potencijal kisikove elektrode općenito može izraziti relacijom:

, (5.5.2)

to i potencijal oksidne elektrode linearno zavisi od logaritma aktiviteta vodikovog iona.

Da bismo mogli upotrijebiti oksidnu elektrodu, mora oksid biti teško topljiv u istraživanoj otopini, a odnosni metal ne smije iz kisele otopine izlučivati vodik. Najprikladnija elektroda te vrste je antimonova elektroda prevučena antimonom (III)-oksidom ($\text{Sb}/\text{Sb}_2\text{O}_3$). Antimonovu elektrodu nije potrebno prevlačiti tim oksidom, jer je metalni antimон već sam na površini

prekriven oksidnom korom. Mjerenje pomoću te elektrode vrlo je jednostavno, a sama elektroda ima prednost što je postojana prema otrovima.

6. ZAKLJUČAK

S obzirom na tip postoje dva glavna tipa članaka: galvanski i elektrolitički. Galvanski članak proizvodi elektricitet kao rezultat neke spontane reakcije koja se u njemu odvija. Sastoji se od dvije različite elektrode uronjene u otopine svojih iona koje su međusobno odvojene polupropusnom membranom ili povezane elektrolitskim mostom. U elektrolitičkom članku provodi se elektroliza, to je nespontana reakcija pokrenuta električnim radom iz vanjskog izvora napona.

Određivanje elektromotorne sile galvanskog članka može se provesti na različite načine. Ukoliko se radi o direktnom određivanju elektromotorne sile, upotrebljava se osjetljivi galvanometar ili metode slične tom principu. Međutim, direktna metoda nije uvijek prikladna, jer se pri prolasku struje mijenja napetost na elektrodama. Iz tog razloga prednost imaju metode u kojima se napetost mjeri u stanju kada člankom ne prolazi struja. Jedna takva metoda je Poggendorfova metoda kompenzacije.

Elektromotorna sila EMS (def) je energija koja je pretvorbom prešla iz električne u neki drugi oblik, ili obrnuto, podijeljena s električnim nabojem koji je kroz to vrijeme prošao kroz presjek izvora. Drugim riječima, elektromotorna sila predstavlja razliku ravnotežnih potencijala elektroda kada članak ne daje struju.

S obzirom na način primjene postoje dvije vrste članaka, to su primarni i sekundarni članci. Primarni članci kada se isprazne ne mogu se više puniti, u principu taj članak se u svakodnevnom govoru naziva običnom baterijom od 1,5V. Sekundarni članci se mogu ponovno puniti i prazniti, od njih se najčešće primjenjuju akumulatori. Pri punjenju akumulatora struja iz vanjskog izvora dovodi elektrode u početni oblik, pa se time postiže da akumulator može ponovno proizvoditi struju.

Uronjeni u otopinu elektrolita svi metali pokazuju neki elektrokemijski aktivitet, imaju tendenciju izmjenjivanja elektrona s odgovarajućim ionima u otopini i uspostavljaju određeni elektrodni potencijal.

Elektrodni potencijal je potencijal elektrokemijske ćelije u kojoj je ispitivana elektroda spojena kao katoda, a standardna vodikova elektroda kao anoda. Na katodi se uvijek događa redukcija, a na anodi oksidacija. Standardni elektrodni potencijal ili standardni reduksijski potencijal je mjera za sposobnost oksidiranog oblika redoks sistema, da primi elektron i snizi svoj oksidacijski stupanj.

Postoje razne vrste elektroda: elektrode prvog reda, elektrode drugog reda, ionske elektrode, redoks elektrode, plinske elektrode i specijalne elektrode. Svaka od tih skupina elektroda se mogu šire podijeliti.

Prema tome, heterogena elektrokemijska ravnoteža je zapravo dinamičko stanje uspostavljeno između sudionika neke kemijske reakcije u otopinama elektrolita ili na faznoj granici između dviju ili više faza.

7. LITERATURA

[1]

https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/FIZIKALNA_KEMIJA_II_nastavni_tekstovi_KK%5B4%5D.pdf (29.7.2016.)

[2] P. W. Atkins / M. J. Clugston, Načela fizikalne kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1996.

[3] https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/06_Termodinamicka_ravnoteza.pdf
(18.8.2016.)

[4] I. Tominić, Fizikalna kemija II, nastavni tekst, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2010.

<https://www.scribd.com/doc/91401443/fizikalna-kemija-2> (18.8.2016.)

[5] Anita Begić Hadžipašić, Fizikalna kemija, Predavanja, Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Sisak, 2016.

<https://www.simet.unizg.hr/nastava/predavanja/preddiplomski-sveucilisni-studij-metalurgija/2-godina-preddiplomskog/fizikalna-kemija-predavanja> (2.8.2016.)

[6] P. Atkins, J. De Paula, ATKINS Physical Chemistry, 8th Edition, Oxford University Press, New York, 2006.

[7] R. Brdička, Osnove fizikalne kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1969.

[8] S. Glasstone, Udžbenik fizičke kemije, Naučna knjiga, Beograd, 1967.

[9] I. Filipović, P. Sabioncello, Laboratorijski priručnik, I. dio, druga knjiga, Tehnička knjiga, Zagreb, 1960.

[10] [http://zoak.fkit.hr/nastava/pred_ojakiak/elektrokemija3%20\(1\).pdf](http://zoak.fkit.hr/nastava/pred_ojakiak/elektrokemija3%20(1).pdf) (29.7.2016.)

[11]

http://www.andragosko-uciliste.hr/Portals/0/Users/2%20NP%20KEMIJA%20ekonomija%202_Np%201.god.pdf (29.7.2016.)

[12] <http://proleksis.lzmk.hr/22595/> (9.8 .2016.)

[13] https://www.fer.unizg.hr/_download/repository/INEU-2014-01-Dodatak.pdf (29.7.2016.)

[14] <http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=Nernstova+jednad%C5%BEba+za+elektrodnji+potencijal> (29.7.2016.)

[15]

http://www.fizika.unios.hr/of2/wp-content/uploads/sites/33/2015/02/06-Elektricni_krugovi_istosmjerne_struje.pdf (29.7.2016.)

- [16] <http://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=redoks> (2.8.2016.)
- [17]
[https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/07_Predavanje_\(AK_I_2012-13\) - Redoks_reakcije.pdf](https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/07_Predavanje_(AK_I_2012-13) - Redoks_reakcije.pdf) (29.7.2016.)
- [18] https://hr.wikipedia.org/wiki/Leclanch%C3%A9ov_%C4%8Dlanak (2.8.2016.)
- [19] I. Štern, Odabrana poglavlja iz Fizikalne kemije, predavanja održana na Studiju I, Tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Sisak, 1972.
- [20] https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Izvori_energije3.pdf (29.7. .2016.)
- [21] <http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch21/gibbs.php> (9.8. 2016.)
- [22] J. Malina, Upute za vježbe iz Fizikalne kemije, interna skripta, Metalurški fakultet, Sisak, 2003.
- [23] I. Štern, Primjeri iz termodinamike, Tehnička knjiga, Zagreb, 1963.
- [24] B. Kunst, I. Esih, N. Ciković, Vježbe iz fizikalne kemije, skripta, Tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Sisak, 1974.
- [25] M. Metikoš-Huković, Elektrokemija, Interni udžbenik, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za elektrokemiju, Zagreb, 2000.
https://www.fkit.unizg.hr/images/50012393/Metikos-Hukovic_Elektrokemija.pdf (2.8.2016.)
- [26]
http://www.fizika.unios.hr/pof1/wp-content/uploads/sites/43/2011/02/POF_A_prosiren_manji_2.pdf (9.8. 2016.)
- [27]
http://kolegij.fizika.unios.hr/of2/files/2015/02/06-elektricni_krugovi_istosmjerne_struje.pdf (9.8. 2016.)
- [28] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Galvanometar> (9.8. 2016.)
- [29] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Voltmetar> (9.8. 2016.)
- [30] S. Glasstone, Udžbenik fizičke hemije, Naučna knjiga, Beograd, 1967.
- [31]W. J. Moore, Fizička hemija, Naučna knjiga, Beograd, 1962.
- [32] <http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=kalomel+elektroda> (4.9.2016.)
- [33] http://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html (4.9.2016.)
- [34] <http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=Daniellov+%C4%8Dlanak> (4.9.2016.)

[35] <http://www.autonet.hr/olovni-akumulator> (4.9.2016.)

ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI

Ime i prezime: Martin Domitrović

Datum i mjesto rođenja: 22.10.1993., Sisak

Adresa: Hrastelnica 178, 44000 Sisak

e-mail: martin.5ds@hotmail.com

OBRAZOVANJE

- 2000. - 2008. Osnovna škola Galdovo, Sisak
- 2008. - 2012. Ekonomski fakultet Sisak
- 2012. - 2016. Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet

VJEŠTINE

- Strani jezik:
 - engleski jezik - pasivno poznavanje u govoru i pisanju
 - njemački jezik - pasivno poznavanje u govoru i pisanju