

ELEKTROKEMIJSKA STEHIOMETRIJA – FARADAYEV ZAKON ELEKTROLIZE

Neka kemijska reakcija koja je posljedica prolaza električne struje kroz međupovršinu metal-elektrolit u općenitom slučaju može se prikazati jednadžbom:

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

gdje je ν_B stehiometrijski koeficijent tvari B. Ako je e (elektron) jedna od tvari označenih s B, a A druga od tvari označenih s B, prirast količine tvari A (Δn_A) povezan je s prirastom količine tvari e (Δn_e) jednadžbom:

$$\Delta n_A / \nu_A = \Delta n_e / \nu_e$$

Prirast Δn_e povezan je s nabojem koji prođe kroz međupovršinu ($Q = It$) jednadžbom:

$$\Delta N_e = -N_A \Delta n_e = \left(\nu_e / \left| \nu_e \right| \right) Q / e$$

gdje je ΔN_e prirast broja elektrona, N_A Avogadrova konstanta, a e elementarni naboj. Slijedi:

$$\Delta n_e = \left(\nu_e / \left| \nu_e \right| \right) Q / F$$

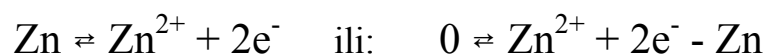
gdje je Q količina naboja, a F Faradayeva konstanta. Iz jednadžbi se dobije izraz za prirast množine tvari A (Δn_A):

$$\Delta n_A = \left(\nu_A / \left| \nu_e \right| \right) Q / F$$

Ta se jednadžba naziva *Faradayevim zakonom elektrolize*. Može se pisati i u drugačijem obliku:

$$\Delta m_A = M_A \left(\nu_A / \left| \nu_e \right| \right) Q / F$$

Za anodnu oksidaciju Zn u Zn^{2+} vrijedi:



$$\nu_{\text{Zn}} = -1, \nu_{\text{Zn}^{2+}} = +1, \nu_{\text{e}} = +2$$

pa slijedi:

$$\Delta m_{\text{Zn}} = M_{\text{Zn}} (-1/2) Q / F$$

Faradayev zakon elektrolize temeljni je zakon elektroanalitičkih metoda *kulometrije* i *elektrogravimetrije*. Elektroдна reakcija na kojoj se temelji kulometrijsko mjerenje mora teći uz stopostotno iskorištenje struje. Struja elektrolize ne smije se trošiti na sporedne elektrokemijske reakcije u kojima mogu sudjelovati različite molekulske vrste prisutne u otopini kulometrijske ćelije.

Količina naboja, Q , koja protječe kroz radnu elektrodu integral je trenutačne jakosti struje I po vremenu, od početka elektrolize t_0 , do njezina završetka t_1 i dana je izrazom:

$$Q = \int_{t_0}^{t_1} I dt$$

Faradayev zakon elektrolize možemo, dakle, iskazati:

$$m = \frac{M}{zF} \int_{t_0}^{t_1} I dt$$

Primjenom Faradayeva zakona možemo izračunati masu, odnosno količinu određivane tvari izravnim mjerenjem količine naboja.

m je masa izlučene tvari (g), Q količina naboja (A s), z broj izmijenjenih elektrona po čestici, F Faradayeva konstanta ($N_A e = 96487 \text{ C mol}^{-1}$), M molarna masa izlučene tvari (g mol^{-1}), N_A Avogadrova konstanta ($6,024 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) i e naboj elektrona ($1,601 \times 10^{-19} \text{ A s}$).

NESTACIONARNE POJAVE U ELEKTROLITIMA

Elektroliti – ionski vodiči struje

Elektroliti su sastavni dio svakog elektrokemijskog sustava, no budući da se zakonitosti i pojave u elektrolitnim otopinama izučavaju u okviru kolegija Fizikalna kemija, koji slušaju svi studenti, ovdje će biti iznesen samo kratki osvrt na neravnotežne pojave u elektrolitnim otopinama vezane za prolaz struje kroz elektrokemijski sustav – elektrokemijski reaktor. Putovanje iona pod utjecajem električnog polja znači istovremeni prijenos naboja i kemijske tvari.

Elektrolitički ili ionski vodiči su takvi vodiči kod kojih je prolaz struje vezan za prijenos tvari od koje je izgrađen vodič i uvijek je praćen kemijskim promjenama odnosno izlučivanjem tvari na mjestima gdje struja ulazi u vodič ili iz njega izlazi.

Ionski vodiči su elektrolitne otopine soli, lužina i kiselina u polarnim otapalima, taline soli, hidridi i čvrsti ionski vodiči kao AgI, PbCl₂ i drugi. Otpor ionskih vodiča se smanjuje s porastom temperature, dok otpor elektronskih vodiča (metala) raste s porastom temperature. Jasna granica između ionskih i elektronskih vodiča nije određiva stoga što neke tvari pri raznim uvjetima pokazuju različit način vođenja struje, na primjer Cu₂S jest elektronski vodič, a kada se pomiješa s FeS postaje ionski vodič. CuBr₂ također mijenja vodljivost između 200 i 300 °C

Ohmov zakon za homogene vodiče

Jakost električne struje, I ($A = C \text{ s}^{-1}$) koja teče kroz neki vodič proporcionalna je električnom naponu, U (V) na krajevima vodiča:

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

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

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

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

gdje je: ρ *električna otpornost* vodiča ($\Omega \text{ cm}$), a κ *električna provodnost* ($S \text{ cm}^{-1}$).

Ohmov zakon za elektrolitičke vodiče

Električna provodnost ne ovisi o geometrijskom obliku vodiča. Da bi se to istaknulo, za elektrolitne otopine Ohmov zakon često se piše u obliku:

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

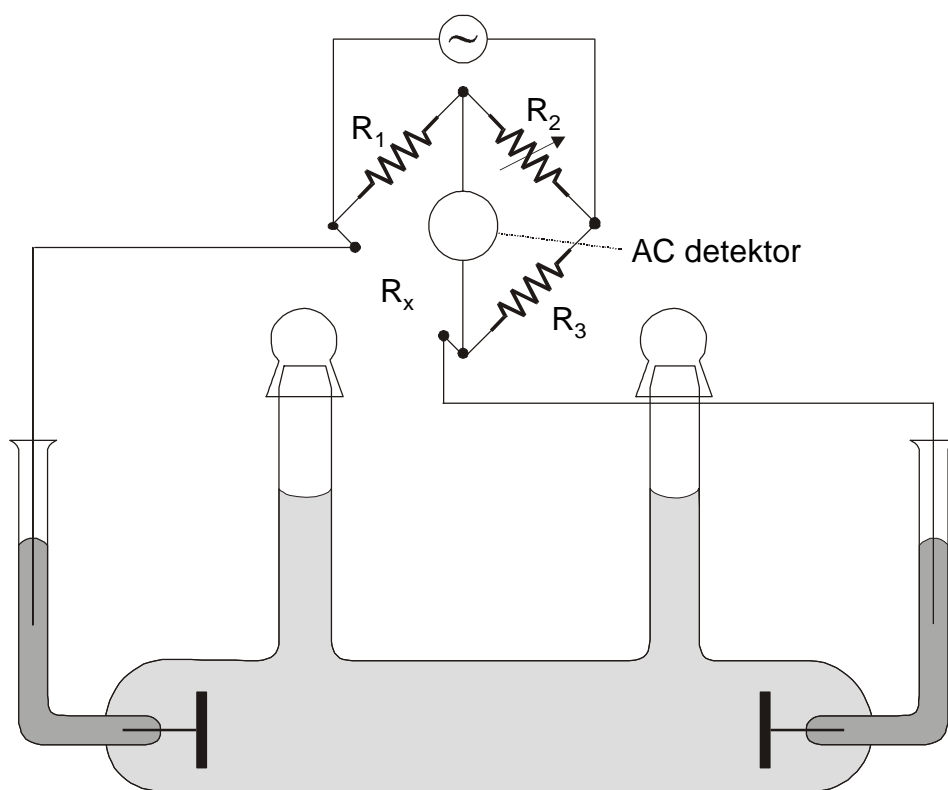
Veličina I / A predstavlja gustoću struje, j ($A \text{ cm}^{-2}$), a razlomak U / ℓ gradijent napona - jakost električnog polja, \overline{E} ($V \text{ cm}^{-1}$).

Mjerenje električne provodnosti elektrolita

Uporabom ćelije s poznatom konstantom ćelije, $C = \ell / A$, može se mjerenjem vodljivosti odrediti električna provodnost ispitivane otopine, prema relaciji:

$$\kappa = G \times C$$

Mjerenje otpora elektrolita ne provodi se istosmjernom, već **izmjeničnom strujom**, u konduktometrijskim ćelijama.



Shematski prikaz mjerenja električne vodljivosti Wheatstoneovim mostom.

Frekvencija izmjeničnog izvora struje iznosi 1000 - 4000 Hz.

$$R_x = \frac{R_1}{R_2} R_3$$

Molarna provodnost elektrolita

Električna provodnost elektrolita mijenja se s promjenom koncentracije. Fizikalna veličina koja povezuje električnu provodnost i koncentraciju i time omogućuje usporedbu raznih elektrolita, naziva se **molarna provodnost**, λ ($\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$), a definirana je relacijom:

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

Putovanje iona u električnom polju

$$v_i = \frac{z_i e \vec{E}}{R_i}$$

gdje je: v_i brzina putovanja iona u električnom polju, \vec{E} jakost električnog polja, z_i nabojni broj iona, a e naboj elektrona. Prema Stockesovom zakonu vrijedi $R_i = 6 \pi \eta r_i$ (viskozni otpor), pri čemu je η dinamička viskoznost otopine (Pa s), a r_i polumjer iona (cm).

Da bi se mogle usporediti brzine putovanja različitih iona, moraju se preračunati na električno polje jakosti 1 V cm^{-1} , pa se takva brzina iona naziva **pokretljivost iona**, u_i ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$):

$$u_i = \frac{v_i}{\vec{E}} = \frac{|z_i| e}{R_i}$$

Električna provodnost je funkcija koncentracije, naboja i pokretljivosti iona:

$$\kappa = F \sum_i |z_i| u_i c$$

Ako elektrolit nije potpuno disociran (slabi elektoliti), uz **stupanj disocijacije** α , dobiva se općenitija jednadžba za električnu provodnost:

$$\kappa = \alpha F \sum_i |z_i| u_i c$$

Produkt:

$$F u_i = \lambda_i$$

naziva se prema Kohlrauschu, **ionska molarna provodnost**, λ (S cm² mol⁻¹).

Pokretljivost iona ima dimenzije (cm² V⁻¹ s⁻¹), a Faradayeva konstanta, F (A s mol⁻¹).

Molarna provodnost elektrolita, Λ (S cm² mol⁻¹), aditivna je veličina:

$$\Lambda = \frac{1}{c} \sum_i c_i |z_i| \lambda_i$$

Prijenosni brojevi

Ukupna struja I koja predstavlja ukupnu količinu naboja Q koja prođe kroz sustav u jedinici vremena, prenošena jednim elektrolitom sastavljenim od kationa naboja z_+ i aniona naboja z_- , dana je jednadžbom:

$$I = e A \bar{E} (N_+ z_+ u_+ + N_- z_- u_-)$$

U općem slučaju, kada se otopina sastoji od različitih ionskih vrsta, ukupna struja jednaka je zbroju doprinosa svih iona:

$$I = e A \bar{E} \sum_i N_i |z_i| u_i$$

N_i - broj iona u jedinici volumena

Svakoj ionskoj vrsti i , koja se nalazi u elektrolitu kroz koji teče ukupna struja I , odgovara jedan udio ove struje, I_i , odnosno količine naboja Q_i , koji je razmjeran *koncentraciji, naboju i pokretljivosti* određene ionske vrste:

$$I_i = e A \bar{E} N_i |z_i| u_i$$

Odnos:

$$\frac{Q_i}{Q} = \frac{I_i}{I} = t_i$$

zove se **prijenosni broj** ionske vrste i predstavlja dio ukupne količine naboja (struje) koju prenese jedna ionska vrsta tijekom elektrolize.

Zbroj svih prijenosnih brojeva u određenoj otopini elektrolita mora biti jednak jedan:

$$\sum_i t_i = 1$$

Za jednostavne elektrolite, koji se sastoje samo od jedne vrste aniona i jedne vrste kationa:

$$t_+ + t_- = 1$$

Za slabe jedno-jednovalentne (1:1) elektrolite:

$$t_+ = \alpha \frac{\lambda_+}{\Lambda} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

$$t_- = \alpha \frac{\lambda_-}{\Lambda} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

Za jake jednostavne elektrolite:

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\Lambda} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad \text{i} \quad t_- = \frac{\lambda_-}{\Lambda} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

Budući da i pokretljivosti iona i ionske molarne provodnosti ovise o koncentraciji, moraju i prijenosni brojevi biti funkcija koncentracije. Kada $c \rightarrow 0$ prijenosni brojevi imaju svoje granične vrijednosti:

$$t_+^{\infty} = \frac{\lambda_+^{\infty}}{\lambda_+^{\infty} + \lambda_-^{\infty}} = \frac{u_+^{\infty}}{u_+^{\infty} + u_-^{\infty}}$$
$$t_-^{\infty} = \frac{\lambda_-^{\infty}}{\lambda_+^{\infty} + \lambda_-^{\infty}} = \frac{u_-^{\infty}}{u_+^{\infty} + u_-^{\infty}}$$

Poznavanje prijenosnih brojeva omogućuje da se odrede pokretljivosti i ionske molarne provodnosti individualnih iona, što inače nije moguće samo iz mjerenja električne provodnosti. Stoga, metode mjerenja prijenosnih brojeva imaju veliko značenje za upoznavanje individualnih karakteristika iona.

Debye – Hückelov granični zakon

Za svaki ion u otopini, aktivitet je definiran kao:

$$a_{+} = \gamma_{+} c_{+} \quad \text{ i } \quad a_{-} = \gamma_{-} c_{-}$$

gdje je γ koeficijent aktiviteta, a c koncentracija iona (+ označava kation, a - anion). U idealnom slučaju, aktivitet i koncentracija su jednaki ($\gamma = 1$).

Glavni otkloni od idealnog ponašanja uzrokovani su uzajamnim djelovanjem suprotno nabijenih iona, i stoga se sustav razmatra primjenjujući srednje ionske aktivitete. Za 1:1 (jedno-jednovalentni) elektrolit:

$$a_{\pm}^2 = a_{+} a_{-}$$

srednji koeficijent ionskog aktiviteta definiran je:

$$\gamma_{\pm}^2 = \gamma_{+} \gamma_{-}$$

gdje γ_{\pm} označava otklon elektrolita u otopini od njegovog standardnog stanja, tj. hipotetske situacije u beskonačno razrijeđenoj otopini u kojoj ne postoje ionska međudjelovanja.

Debye i Hückel su dali matematički opis razrijeđenih otopina jakih elektrolita, $c < 10^{-3}$ M, koji uzimaju u obzir elektrostatska međudjelovanja iona u otopini:

$$\ln \gamma_{\pm} = -0,509 \left| z_{+} z_{-} \right| I^{1/2}$$

gdje su z_{+} i z_{-} naboji iona, a I je ionska jakost otopine definirana kao:

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

Kohlrauschovi zakoni

Za ovisnost molarne provodnosti o koncentraciji Kohlrausch je dao empirijsku formulu:

$$\Lambda = \Lambda_0 - A\sqrt{c}$$

koja predstavlja tzv. *Kohlrauschov zakon drugog korijena*.

Kohlrauschov zakon o neovisnom putovanju iona - granična molarna provodnost elektrolita aditivna je veličina, koja je jednaka zbroju pojedinačnih graničnih ionskih molarnih provodnosti, λ_i^∞ :

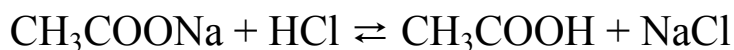
$$\Lambda^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty$$

Zakon o neovisnom putovanju iona može se koristiti za izračunavanje vrijednosti granične molarne provodnosti za neki elektrolit ako su poznate vrijednosti Λ^∞ za odgovarajuće elektrolite iz kojih se on može dobiti kemijskom reakcijom.

Na primjer, granična molarna provodnost za *octenu kiselinu*, koja se inače teško eksperimentalno određuje, može se izračunati ako su poznate vrijednosti Λ^∞ za klorovodičnu kiselinu, natrijev acetat i natrijev klorid:

$$\Lambda_{(\text{CH}_3\text{COOH})}^\infty = \Lambda_{(\text{CH}_3\text{COONa})}^\infty + \Lambda_{(\text{HCl})}^\infty + \Lambda_{(\text{NaCl})}^\infty$$

a uzimajući u obzir reakciju:



Podaci o molarnoj provodnosti elektrolita mogu se koristiti za određivanje **stupnja disocijacije, α** :

$$\frac{\Lambda}{\Lambda^\infty} = \alpha \frac{\lambda_+ + \lambda_-}{\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty}$$

Arrhenius je dao metodu za određivanje stupnja disocijacije za slabe elektrolite prema jednadžbi:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda^\infty} = \alpha$$

Na otopine slabih elektrolita može se primijeniti i ***Ostwaldov zakon razrjeđenja***:

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

$$K_d = \frac{\Lambda^2 c}{(\Lambda^\infty - \Lambda)\Lambda^\infty}$$

Veličina K_d je *formalna konstanta disocijacije*, koja je definirana pomoću koncentracije c , za razliku od termodinamičke konstante ravnoteže koja se definira aktivitetom, odnosno koncentracijom i faktorom aktiviteta.

Da bi se izbjeglo rješavanje kvadratne jednadžbe, Ostwaldov zakon se može napisati u obliku:

$$c\Lambda = -K_d\Lambda^\infty + \frac{K_d\Lambda_\infty^2}{\Lambda}$$

Kod jakih elektrolita pretpostavlja se da nema nedisociranih molekula i stupanj disocijacije jednak je jedan. Međutim, i kod jakih elektrolita molarna provodnost ovisi o koncentraciji.

Po Bjerumu, omjer Λ / Λ^∞ za jake elektrolite predstavlja mjeru odstupanja od idealnog ponašanja, tj. **koeficijent provodnosti**, f_Λ :

$$\frac{\Lambda}{\Lambda^\infty} = f_\Lambda$$

Ako se izraz pojednostavi, i za slabe i za jake elektrolite vrijedi:

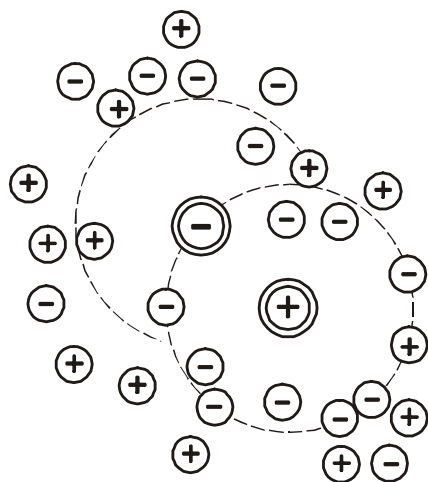
$$\frac{\Lambda}{\Lambda^\infty} = \alpha f_\Lambda$$

Primjena elektrostatske teorije na električnu provodnost

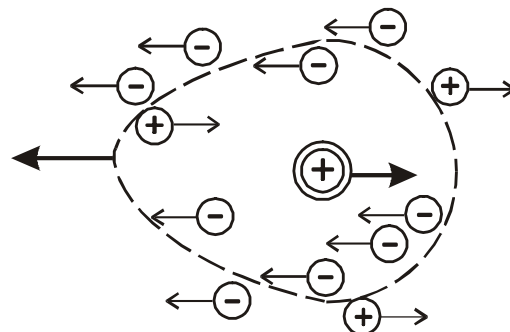
Smanjenje molarne provodnosti s porastom koncentracije u otopinama slabih elektrolita lako se moglo objasniti po Arrheniusovoj teoriji jer se kod većih koncentracija smanjuje stupanj disocijacije. Međutim, budući da su jaki elektroliti u razrijeđenim otopinama potpuno disocirani, takvo objašnjenje nije prihvatljivo i smanjenje molarne provodnosti s porastom koncentracije moglo se protumačiti jedino smanjenjem pokretljivosti iona. Objašnjenje te pojave dala je elektrostatička teorija Debyea i Hückla, polazeći od pretpostavke o ionskoj atmosferi.

Prema elektrostatskoj teoriji, u otopini elektrolita oko svakog iona stvara se sferno-simetrično raspoređena ionska sfera (ovojnica), vidi sliku (a). Pri slobodnom kaotičnom gibanju nekog promatranog “centralnog iona”, ta se simetrija ne narušava. Međutim, kada ion počne usmjereno putovati pod utjecajem električnog polja jakosti \vec{E} , on izlazi iz svoje sfere i mora stalno stvarati novu u smjeru puta.

*Asimetrija ionske sfere, koju izaziva putovanje centralnog iona pod djelovanjem električnog polja, usporava kretanje centralnog iona, tj. smanjuje njegovu pokretljivost. Taj učinak usporavanja naziva se **asimetrijski** ili **relaksacijski efekt**, vidi sliku (b).*



(a)



(b)

(a) Ionska sfera koja se stvara oko "centralnog iona"

bez prisutnosti električnog polja,

i (b) efekt asimetrije i ionske sfere pod utjecajem električnog polja.

Drugi učinak koji smanjuje pokretljivost iona proizlazi iz hidratacijske (solvatacijske) sfere putujućih iona. Naime, u elektrolitnim otopinama svaki ion ima određeni broj molekula otapala koje su ion-dipolnom vezom vezane za središnji ion. Kod toga se odvija neprestana izmjena vezanih molekula i slobodnih molekula iz mase otopine. Putujući pod utjecajem električnog polja ion povlači za sobom i svoju hidratacijsku sferu. Prema tome, središnji ion pod utjecajem električnog polja putuje kroz sredinu koja ne miruje, nego se i sama kreće u protivnome smjeru, a to izaziva dopunsko trenje i usporavanje brzine putovanja iona, a time i električna provodnost elektrolita opada. Taj učinak se naziva *elektroforetski efekt* (vidi elektrokinetičke pojave).

Premda je kvantitativna interpretacija razmatranih učinaka interakcije ion-ion i ion-otapalo na smanjenje molarne provodnosti jakih elektrolita s porastom koncentracije elektrolita vrlo složena **Debye-Hückel-Onsagerova teorija** došla je do izraza sličnog Kohlrauschovom zakonu drugog korijena:

$$\Lambda = \Lambda^{\infty} - (A + B\Lambda^{\infty}) \sqrt{I}$$

U Debye-Hückel-Onsagerovoj jednadžbi konstanta A predstavlja korekciju molarne provodnosti zbog elektroforetskog efekta, a konstanta B zbog efekta relaksacije. Cijeli izraz u zagradi odgovara koeficijentu A Kohlrauschovog zakona drugog korijena. Tako je, na osnovi modela ionske atmosfere, uzimajući u obzir elektroforetski efekt i efekt relaksacije, elektrostatska teorija objasnila empirijsku jednadžbu Kohlrauscha i provodnost jakih elektrolita u razrijeđenim otopinama.

$$A = (zeF^2 / 3\pi\eta)(2 / \varepsilon RT)^{1/2}$$

$$B = q(z^3 eF^2 / 24\pi \varepsilon RT)(2 / \pi \varepsilon RT)^{1/2}$$

gdje je ε dielektrična konstanta otapala, a $q = 0,5$ za 1:1 elektrolit. Za vodu kao otapalo pri $T = 298$ K, $A = 60,20$ i $B = 0,229$.

$$\Lambda = \Lambda^{\infty} - (60,20 + 0,229 \Lambda^{\infty}) \sqrt{I}$$

Elektrostatska teorija primijenjena na provodnost elektrolita, koja se temelji na modelu ionske atmosfere, efektu relaksacije i elektroforetskom efektu, dobila je eksperimentalnu potvrdu pri mjerenjima električne provodnosti u jakim električnim poljima (Wienov efekt) i kod vrlo visokih frekvencija izmjenične struje (Debye i Falkenhagenov efekt).

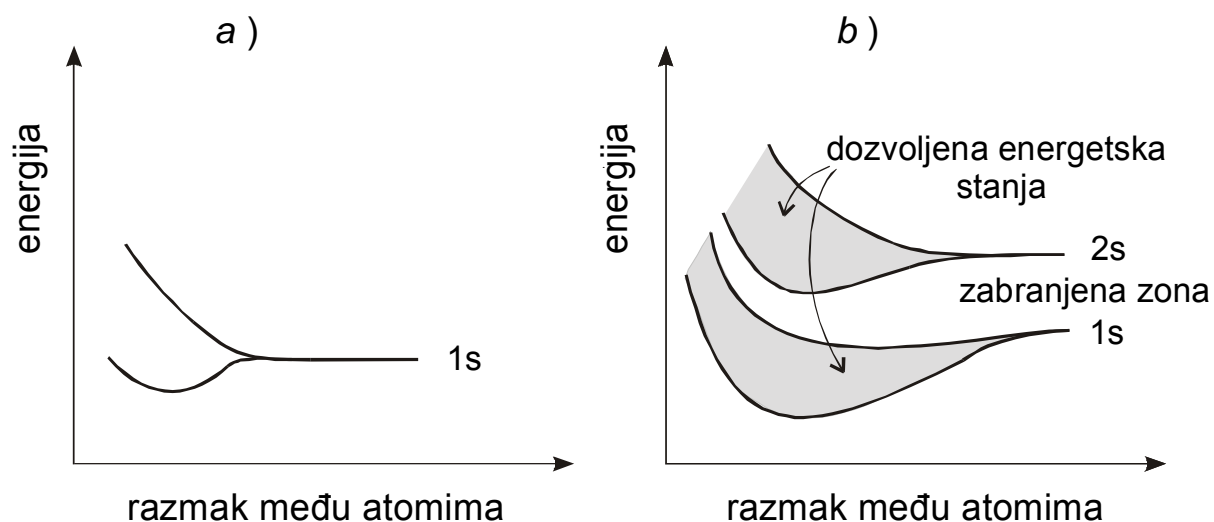
OSNOVE SUVREMENE TEORIJE ELEKTRONSKIH VODIČA

Vrpčasta teorija krutina ukratko se sastoji od sljedećeg. Po Paulievom principu isključivosti, u jednom atomu mogu postojati samo dva elektrona istih energija, ali suprotnih elektronskih spinova. Budući da je bolje elektrone shvatiti kao oblak električnog naboja, tj. elektronski oblak, onda je gustoća tog elektronskog oblaka mjerilo vjerojatnosti da se elektron nađe na nekom mjestu.

Zamislimo N atoma u jednodimenzionalnom kristalu na međusobnoj udaljenosti koja odgovara konstanti rešetke, d_0 . Kako je N velik broj i broj kvantnih stanja je velik. Ona su gusto smještena i tvore **energijsku vrpцу** (vidi sliku). Ako na primjer ima 10^{22} atoma u jednom cm^3 s jednim valentnim elektronom tada će biti 10^{22} energijskih nivoa. Ako je ukupna energija svih nivoa 10 eV slijedi da je razlika između dva podnivoa 10^{-21} eV. Stoga je plauzibilno smatrati da svi ovi elektroni pripadaju jednoj kontinuiranoj energijskoj vrpci.

Fizikalna svojstva elektronskih vodiča (metala i poluvodiča) ovise o strukturi energijski niže **valentne vrpce** i energijske više **vodljive vrpce**.

U energijskoj vrpci proizvedenoj međudjelovanjem atoma i dalje ima mjesta za sve elektrone, jer se ukupni broj kvantnih stanja nije promijenio. Treba zapamtiti dvije stvari: broj kvantnih stanja u vrpci jednak je broju kvantnih stanja energijskog nivoa od kojeg je vrpca nastala, a svako kvantno stanje pojavljuje se u vrpci N puta. Širina vrpce proizvedene od nekog energijskog stanja ne ovisi o broju atoma u kristalu. Područje energije između dviju vrpca, koje ne sadrži dopuštene energijske nivoe na kojima se nalaze elektroni naziva se **zabranjena zona** E_g .



Cijepanje energijskih nivoa:

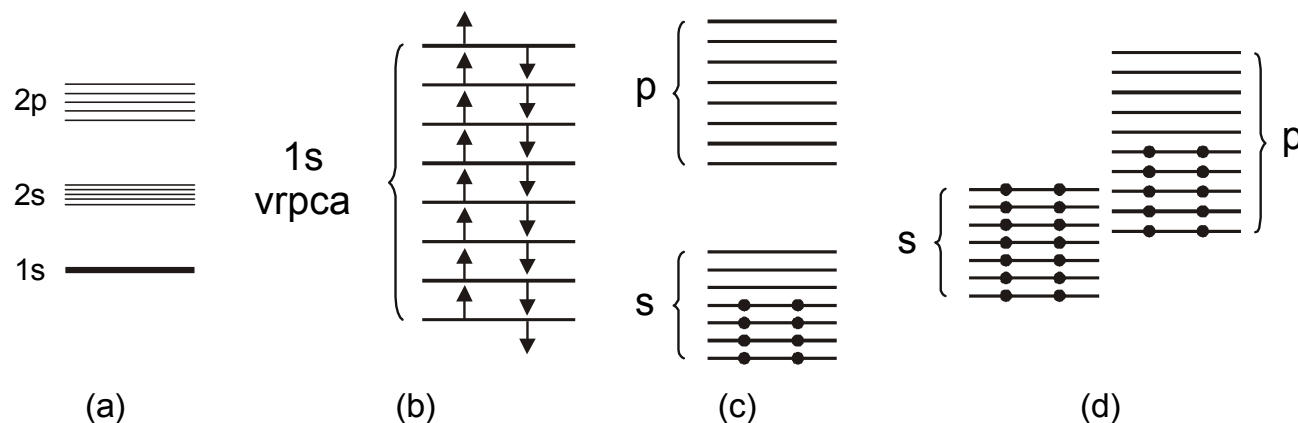
a) dva atoma istog energijskog stanja, b) nastajanje vrpce.



Elektronska struktura metala:

prekrivanje valentne vrpce popunjene elektronima (1)
i prazne vodljive vrpce (2) na razmaku među atomima d_0 ;
 d_0 je razmak koji odgovara konstanti rešetke.

Za valentne elektrone cijepanje može biti vrlo veliko, čak toliko da se u nekim situacijama susjedne vrpce prekrivaju. Elektroni se u vrpce smještaju po Paulievu principu: u svaki nivo mogu se smjestiti 2 elektrona. Uzmimo $1s$ vrpce i čvrsto tijelo s N atoma, čiji svaki atom ima 2 elektrona u $1s$ stanju (vidi sliku).



Energijski nivoi i vrpce u čvrstom tijelu:

- (a) duboki energijski nivoi atoma,
- (b) kompletno popunjena $1s$ vrpca,
- (c) djelomično popunjena energijska vrpca i
- (d) djelomično popunjena energijska vrpca nastala prekrivanjem dviju vrpce.

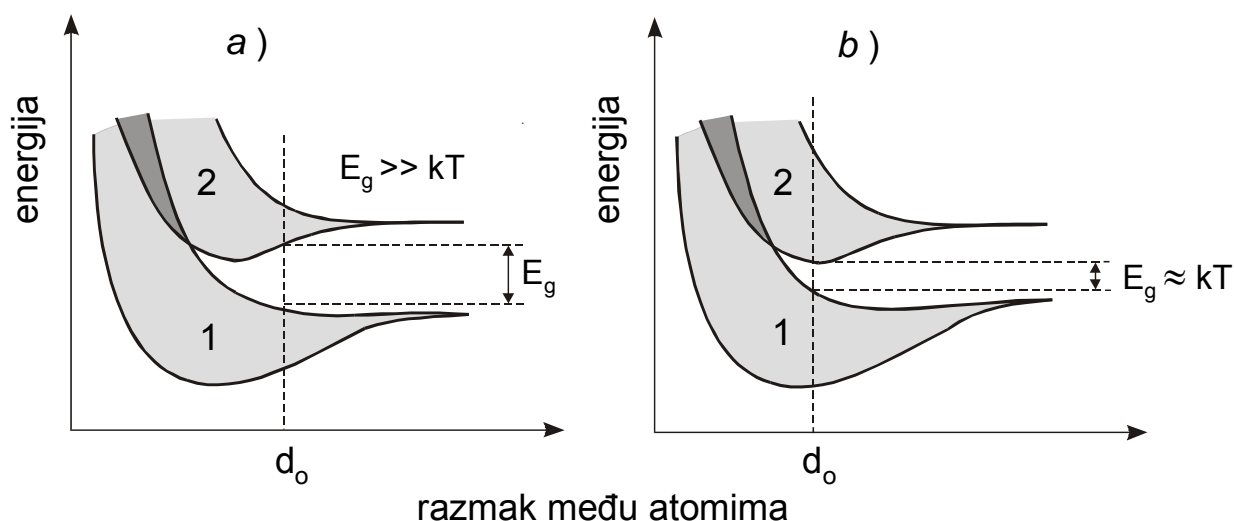
Zaposjednutost dozvoljenih energetske stanja elektronima daje nam objašnjenje za razlike u električnoj vodljivosti izolatora, poluvodiča i metala. *Električna vodljivost proporcionalna je broju elektrona koje je moguće ubrzati poljem.* Govoreći jezikom kvantne fizike, to znači da je elektron podignut na viši energijski nivo. Ako su svi energijski nivoi u vrpce zaposjednuti, to neće biti moguće, osim ako se elektron ne ekscitira u gornju praznu energijsku vrpce. No taj proces zahtijeva veliku količinu energije i malo je vjerojatan za mala električna polja.

Proces vodljivosti bit će moguć ako za elektrone postoje susjedni prazni energijski nivoi u koje oni mogu prijeći. To objašnjava zašto unutrašnji elektroni u metalima

ne doprinose vodljivosti. Ako su sva energetska stanja valentne vrpce zaposjednuta elektronima, onda elektron (iz vanjskog električnog izvora) za sebe nema energijsko mjesto, odnosno nema slobodan put kroz vrpce, pa nema niti pokretnih elektrona.

Međutim, ako sva energetska stanja valentne vrpce nisu zaposjednuta elektronima, onda postoji mogućnost za elektron da se kroz taj slobodan energijski prolaz giba u smjeru električnog polja. Što je vrpca manje zaposjednuta, to ima više pokretnih elektrona. **Metale karakterizira djelomično popunjena valentna vrpca.** Valentna i vodljiva vrpca mogu se prekrivati, što je posebno važno kada je valentna vrpca popunjena na primjer u slučaju Mg.

Kada se radi o materijalu kod kojeg, pri ravnotežnom razmaku među atomima d_0 koji odgovara konstanti rešetke materijala, ne dolazi do prekrivanja valentne i vodljive vrpce, a valentna vrpca je potpuno zaposjednuta elektronima, onda se mogu razlikovati dva granična slučaja (vidi sliku). U oba slučaja elektroni iz popunjene valentne vrpce moraju prijeći u nepopunjenu vodljivu vrpce da bi mogli sudjelovati u vođenju struje. Taj prijelaz može se postići termičkom aktivacijom elektrona, tj. zagrijavanjem materijala.



Skica nastajanja elektronskih vrpca: izolator (a) i poluvodič (b);

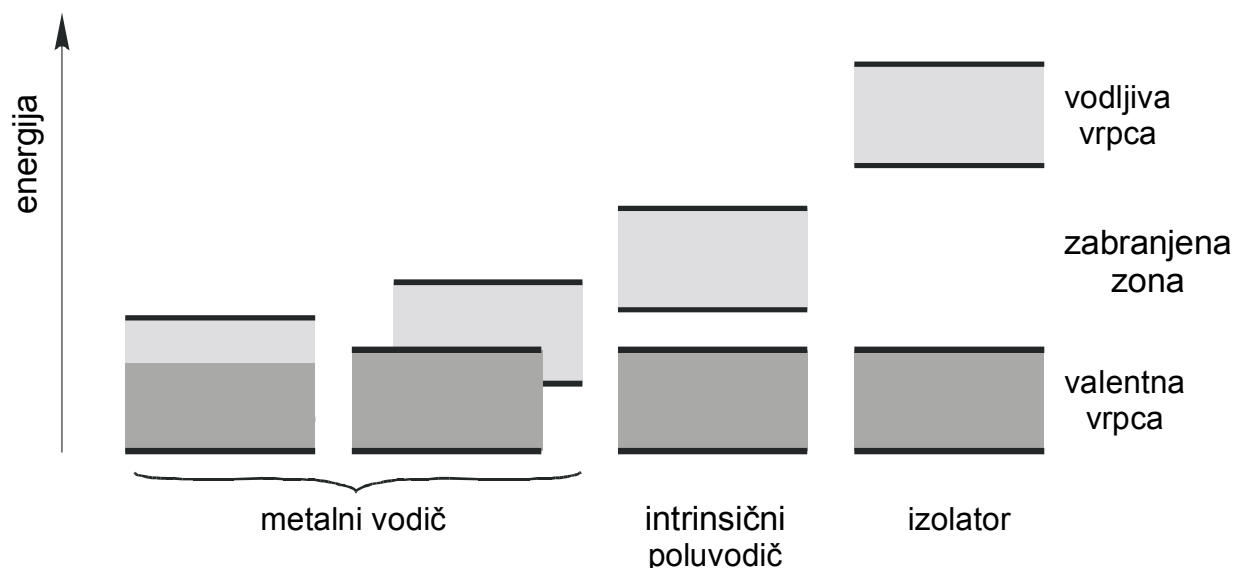
1. popunjena elektronima valentna i 2. prazna vodljiva vrpca. E_g – širina zabranjene zone unutar koje nema raspoloživih energijskih nivoa za elektrone.

Ako je energijska razlika između vodljive i valentne vrpce daleko veća od termičke energije elektrona ($E_g \gg kT$), onda je na običnoj temperaturi vjerojatnost prijelaza elektrona iz popunjene valentne u praznu vodljivu vrpcu vrlo mala, stoga nema pokretnih elektrona niti u jednoj vrpici. Takav materijal se ponaša kao *izolator*.

Na sobnoj temperaturi u izolatorima neće biti elektrona u vodljivoj vrpici jer je E_g velik, pa termička ekscitacija nije moguća.

Ako širina zabranjene zone odgovara termičkoj energiji elektrona ($E_g \approx kT$), može se očekivati značajan broj termički aktiviranih elektrona u vodljivoj vrpici na običnoj temperaturi. Prijelaz elektrona iz popunjene valentne u nepopunjenu vodljivu vrpcu ostavlja u valentnoj vrpici prazna mjesta - šupljine (*engl. holes*) u koje elektron može doći s drugog energijskog mjesta u vrpici ostavljajući za sobom ponovo prazno mjesto; dakle dolazi do pomicanja pozitivno nabijenog praznog mjesta (šupljine), što je ekvivalentno pomicanju elektrona u suprotnom smjeru. Materijal opisane elektronske strukture ponaša se kao *poluvodič*.

Iz ovoga možemo izvesti zaključak koji ilustrira slika energija-vrpca dijagrama: prema elektronskoj strukturi čvrstih tijela ona mogu biti, što se tiče električne vodljivosti, *izolatori, poluvodiči i metali*. Fizikalna situacija prikazana na slici postoji samo na temperaturi apsolutne nule. Kod viših temperatura termička pobuda uzrokovat će to da elektroni mogu dobiti dovoljno energije i prijeći u viša energijska stanja. Govorimo o ekscitaciji elektrona u gornju energijsku vrpcu. Elektroni s tim energijama mogu sudjelovati u vođenju električne struje, pa odatle gornjoj energijskoj vrpici naziv *vodljiva* vrpca.



Skica energijskih nivoa odnosno “vrpce” za metal, poluvodič i izolator.

■ - nezaposjednuti; ■ - zaposjednuti energijski nivo

Slobodni elektroni u metalima i vodljivost metala

Izrazito svojstvo metala je njegova dobra električna i termička vodljivost.

Elektron se u metalu kreće u polju svih iona i svih elektrona. Područje gibanja elektrona ograničeno je na prostor u kojem je njegova potencijalna energija manja od ukupne energije.

Opća su svojstva električne vodljivosti u metalima sljedeća:

- Prema Ohmovom zakonu **električnu provodnost** κ možemo definirati kao konstantu proporcionalnosti između gustoće struje j i jakosti električnog polja \vec{E} :

$$j = \kappa \vec{E} = n e \bar{v}$$

gdje je n broj elektrona u cm^3 , e elementarna količina naboja, i \bar{v} prosječna brzina elektrona u metalu.

- **Električna otpornost metala** ρ na sobnoj je temperaturi reda veličine $10^{-7} \Omega \text{ m}$.
- Na temperaturama iznad 20 K električna otpornost metala ρ raste s temperaturom po zakonu: $\rho \propto T^5$; na temperaturama tekućeg helija neki metali imaju minimalan otpor.
- Električna otpornost metala povećava se ako se poveća koncentracija nečistoća u metalu.
- U legurama metala otpor se mijenja ako dolazi do promjene u uređenosti legure, a pri stanju uređene faze otpor je najmanji.
- Velik broj metala ima svojstvo supravodljivosti (vodljivosti usporedive s vodljivosti srebra) na temperaturama malo iznad apsolutne nule.

Elektronske specifične topline rastu s temperaturom. Kao posljedica Paulieva principa, elektroni i na sobnoj temperaturi imaju znatne kinetičke energije. Termičke ekscitacije elektrona moguće su samo onda ako se elektroni mogu pobuditi u viša energijska stanja, a to se praktično ostvaruje samo za elektrone u blizini Fermijevog nivoa. Zato samo mali broj elektrona daje svoj doprinos specifičnoj toplini metala.

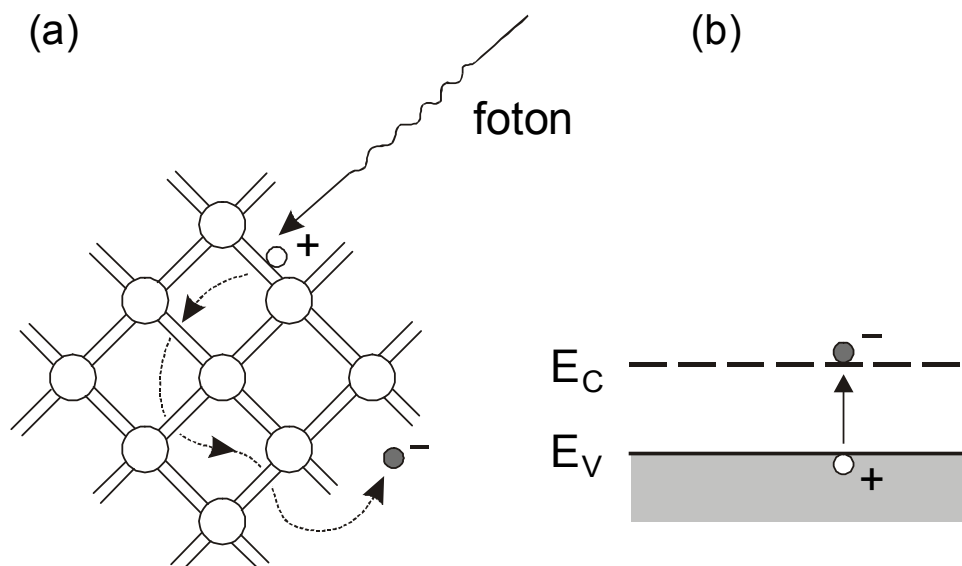
Nosioci naboja u poluvodičima: elektroni i šupljine

Intrinsična vodljivost poluvodiča

Osnovna ideja u teoriji poluvodičkih materijala je da elektroni mogu biti nosioci struje na dva potpuno različita načina: "vodljivost viškom elektrona" odnosno elektronska vodljivost; "**defektna vodljivost**" ili "**vodljivost šupljinama**". Ta dva načina vodljivosti mogu biti istovremeno prisutna, a mogu biti i odvojeno aktivna.

Si i Ge pripadaju XIV grupi elemenata i tipični su predstavnici poluvodičkih materijala nazivaju se još i kovalentni kristali. Atome na okupu drže veze elektronski parova koje čine spareni valentni elektroni.

Sljedeća slika prikazuje jedan od načina na koji poluvodič postaje vodljiv: foton visoke energije predaje energiju elektronu i ekscitira ga u vodljivu vrpcu. Ovaj proces nazivamo generacijom elektron-šupljina parova. Vodljivost toga tipa zove se intrinzična ili vlastita vodljivost. Broj elektrona i šupljina koji sudjeluje u vodljivosti je jednak.



Skica nastajanja nosilaca naboja i vodljivosti u intrinzičnom poluvodiču:

- foton visoke energije $h\nu > E_g$ predaje energiju elektronu u kovalentnoj vezi,
- oslobođeni elektron u vodljivoj vrpce i pozitivna šupljina u valentnoj vrpce.

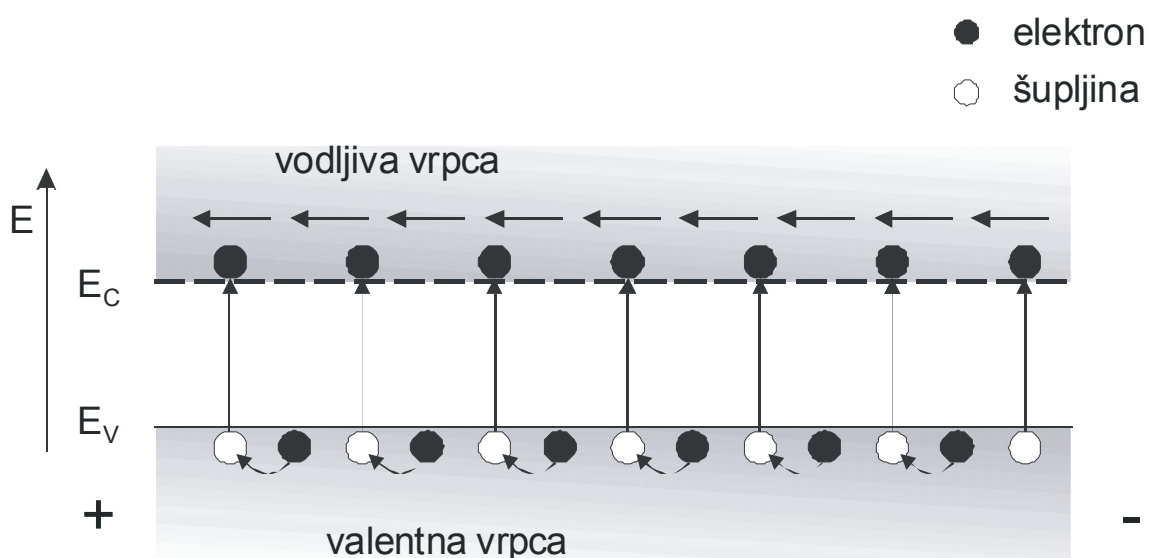
Za električnu provodnost realnih kristala općenito vrijedi sljedeća relacija:

$$\kappa = \mu n e$$

gdje je: μ pokretljivost nosilaca naboja, n koncentracija nosilaca naboja, a e elementarna količina naboja. Slijedi da je intrinzična električna provodnost jednaka zbroju elektronske i šupljinske provodnosti:

$$\kappa = e(n_e \mu_e + n_p \mu_p)$$

gdje je: κ - električna provodnost, n_e i n_p koncentracija elektrona odnosno šupljina, μ_e i μ_p pokretljivost elektrona odnosno šupljina.



Skica intrinzične vodljivosti.

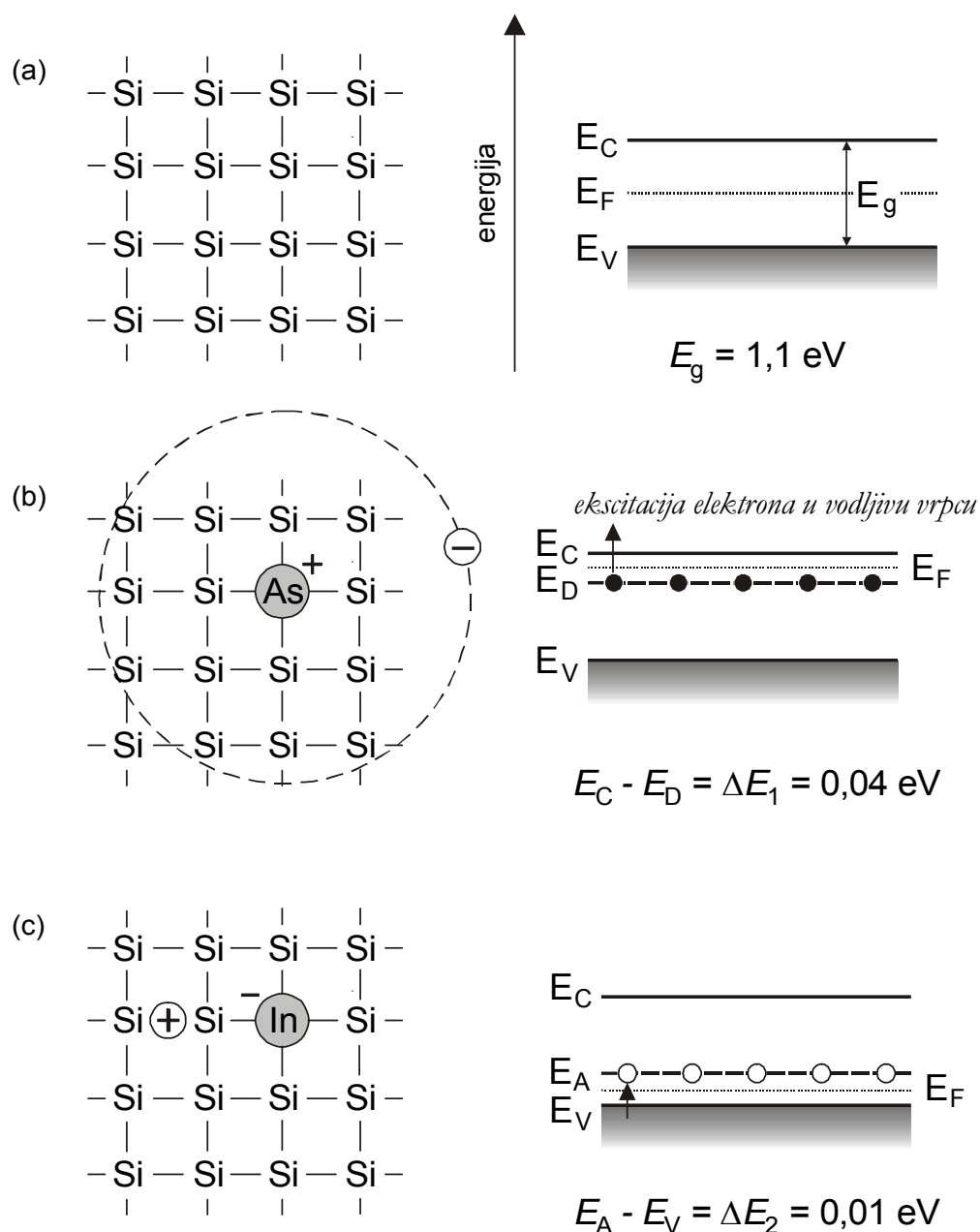
Poluvodiči s primjesama - ekstrinzična vodljivost poluvodiča

Defekti su bitan uzrok vodljivosti poluvodiča. To su zamjenski ili supstitucijski atomi ili međuprostorni odnosno intersticijski atomi.

U kojoj mjeri primjese utječu na svojstva intrinzičnih poluvodiča ilustrira podatak da, na primjer, 1 atom B dodan na 10^5 atoma Si povećava vodljivost Si kristala 1000 puta.

Ako se zamijeni određeni broj silicijevih atoma s arsenovim atomima, Si postaje **poluvodič *n*-tipa**. Arsenovi atomi unose donorski nivo E_D , koji se nalazi ispod donjeg ruba vodljive vrpce E_C (vidi sliku).

Drugi je slučaj povećanje električne vodljivosti intrinzičnog silicija zamjenom atoma silicija atomima nekog elementa XIII skupine na primjer atomom indija. Primanjem elektrona od silicijevog atoma iz valentne vrpce indijev atom je postao akceptor elektrona odnosno akceptorska primjesa, a Si je postao **poluvodič *p*-tipa** (vidi sliku).



Skica kristalne rešetke i elektronskih vrpce za:

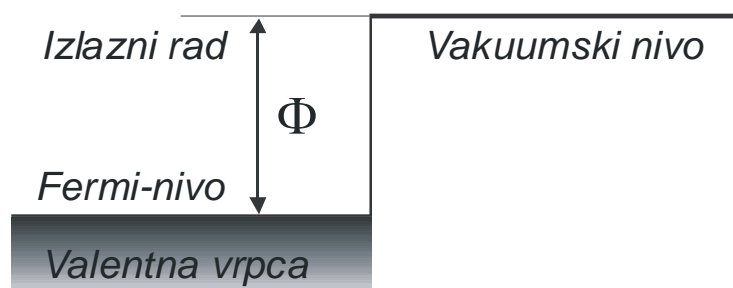
- a) intrinzični Si ($E_g = 1,1 \text{ eV}$)
- b) *n-tip* Si (ekscitacija elektrona s donorskog nivoa E_D u vodljivu vrpcu), i
- c) *p-tip* Si (ekscitacija elektrona iz valentne vrpce u akceptorski nivo E_A).

Fizikalno značenje Fermijevog nivoa:

- a) za $T = 0 \text{ K}$ to je najviši zaposjednuti energijski nivo koji dijeli popunjene od praznih nivoa (kod poluvodiča svi su elektroni u valentnoj vrpce); Energijski nivo $E_i > E_F$;
- b) za $T > 0 \text{ K}$ to je energija za koju je vjerojatnost da je energijski nivo $E_i > E_F$ popunjen elektronima (kod poluvodiča vjerojatnost da se elektron nađe u vodljivoj vrpce je jednaka 0,5);
- c) to je termodinamička slobodna energija sustava (po elektronu); stoga u ravnoteži E_F mora biti isti za dva vodiča u kontaktu; uspostavlja se monoenergijski Fermijev nivo.

Elektroni u vakuumu imaju minimum energije kada miruju i taj nivo naziva se ***vakuumski nivo***.

Energija potrebna za kidanje veze u valentnoj vrpce i prijelaz elektrona u vakuum naziva se ***ionizacijskim potencijalom*** ili ***izlaznim radom***, Φ .



Međufazni kontakt metal / vakuum.

U metalu Fermijev nivo, E_F poklapa se s gornjim rubom valentne vrpce E_V . U intrinzičnom poluvodiču Fermijev nivo nalazi se u sredini zabranjene zone, tj. između donjeg ruba vodljive vrpce, E_C i gornjeg ruba valentne vrpce, E_V ($E_F = (E_C - E_V) / 2$). U poluvodiču *p-tipa* Fermijev nivo se nalazi između akceptorskog nivoa i valentne vrpce a u poluvodiču *n-tipa* između donorskog nivoa i vodljive vrpce (vidi sliku).

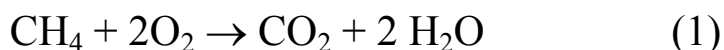
ELEKTROKEMIJSKA TERMODINAMIKA

Razumijevanje i kvantitativno tumačenje pojave dobivanja električne energije iz galvanskog članka, kao i pojave elektrolize u elektrolizeru, temelje se na razmatranju energetike procesa koji se u njima odvijaju.

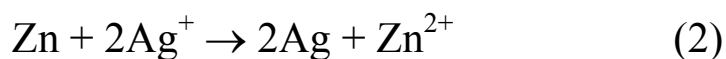
Obzirom da se pri tome primjenjuju metode i zaključci termodinamike, grana elektrokemije koje se bavi proučavanjem te problematike naziva se **elektrokemijska termodinamika**.

Pretvaranje energije kemijskih procesa u električnu energiju

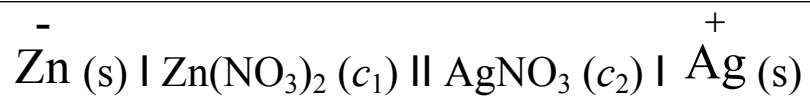
Načelno *svaka redoks-reakcija može biti temelj za izradu galvanskog članka*, jer je moguće razlučiti koja molekulska ili ionska vrsta daje, a koja prima elektrone na elektrodnoj površini. Tako reakcija (1) omogućuje proizvodnju električne energije na račun kemijske energije sagorijevanja goriva u *gorivnom članku*.



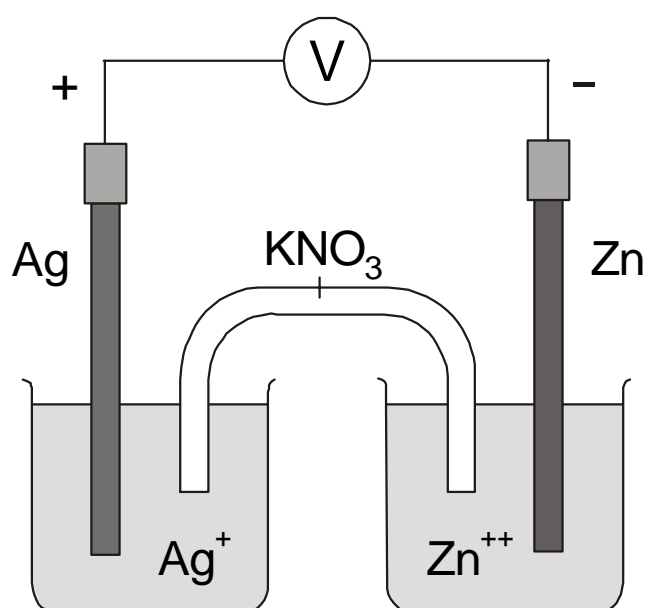
Reakcija spontanog taloženja metala bila je temelj za izradu Voltinog galvanskog članka:



Galvanski članak koji se temelji na reakciji (2) simbolizira se linearnim izrazom:



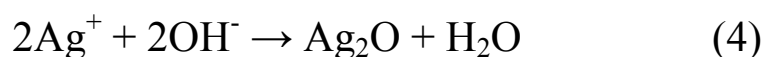
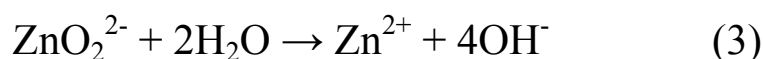
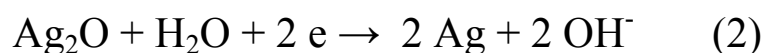
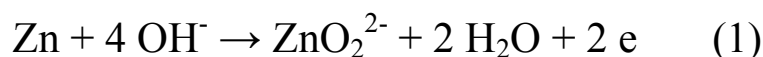
$$E_{\text{članka}} = E_{\text{katode}} - E_{\text{anode}}$$



Skica klasičnog Voltinog Ag-Zn galvanskog članka s elektrolitnim kontaktom.

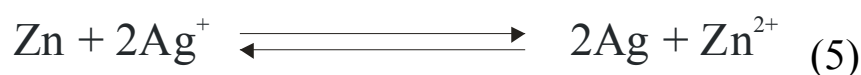
Srebro-cink galvanski članak, koji ima široku primjenu kao **Ag-Zn akumulator**.

Simbolizira se linearnim izrazom:

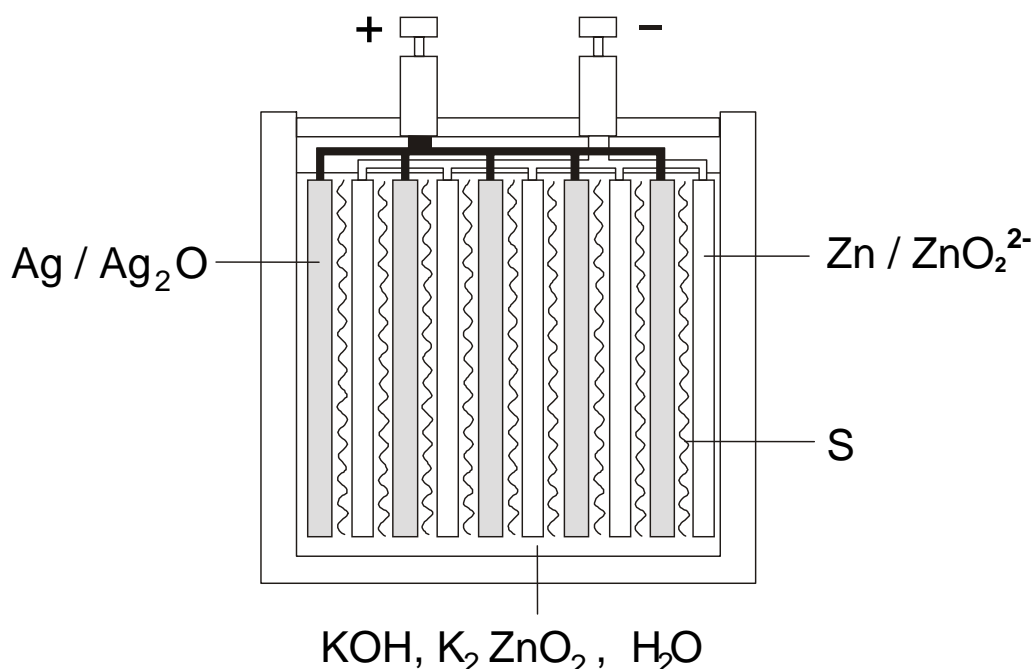


Sumarna jednačba:

srebro-cink akumulator se »**izbija**«



srebro-cink akumulator se »**nabija**«



Skica Ag - Zn akumulatora: S – separatori, Ag elektroda prekrivena je tankim slojem Ag(I)oksida, a Zn elektroda slojem K_2ZnO_2 , elektrolitna otopina je KOH.

Reakcije "izbijanja" i "nabijanja" akumulatora u energetske smislu nikada nisu potpuno reverzibilne (uzroci ireverzibilnosti bit će razmatrani u elektrokemijskoj kinetici). Potpuna reverzibilnost može se postići kada struja teži nuli. Napon članka (U_s) i napon elektrolize (U_e) su jednaki. U tom slučaju:

Ravnotežni napon ili elektromotorna sila galvanskog članka:

$$\overline{E}_S = E_{MS} = (U_s)_{I \rightarrow 0} = (U_e)_{I \rightarrow 0}$$

predstavlja napon koji članak pokazuje kada se nalazi u idealno reverzibilnim uvjetima i ovisi samo o *termodinamičkim značajkama* i *aktivitetima* sudionika redoks-reakcije.

Energetika elektrodnih procesa u galvanskom članku

Električna energija koja se može dovesti članku izvana, u uvjetima potpune reverzibilnosti jednaka je $E_{MS}dQ$, gdje je dQ količina naboja. Uvođenjem te energije, pored kemijske energije, u osnovne termodinamičke jednadžbe, dobiva se:

$$d\overline{U} = dU + E_{MS}dQ$$

$$d\overline{H} = dH + E_{MS}dQ$$

$$d\overline{G} = dG + E_{MS}dQ$$

Horizontalna crta označava da se radi o elektrokemijskom sustavu, tj. činjenicu da se energijske veličine sastoje od kemijskog i električnog dijela.

$$\Delta\overline{G} = \Delta G + zFE_{MS}, \Delta\overline{G} = 0$$

$$-\Delta G = zFE_{MS}$$

Ova relacija predstavlja jednu od osnovnih jednadžbi elektrokemije.

Ona pokazuje da je *elektromotorna sila članka određena Gibbsovom energijom, tj. kemijskim afinitetom reakcije članka*.

Stoga je moguće izračunati elektromotorne sile različitih galvanskih članaka iz osnovnih termodinamičkih podataka, za odgovarajuće redoks-reakcije galvanskih članaka.

Ovisnost elektromotorne sile članka o temperaturi

Razlog za ovisnost ravnotežnog napona članka, E_{MS} o temperaturi nalazi se u činjenici da afinitet same reakcije članka (dvije elektrodne reakcije) ovisi o temperaturi. Mjerenjem ravnotežnog napona članka mogu se dobiti sve termodinamičke veličine koje karakteriziraju energetske promjene pri reakciji molarnih količina tvari u reakciji članka.

U termodinamičkoj teoriji promjena Gibbsove energije sustava definirana je jednadžbom:

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

$$T\Delta S = -T \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_p$$

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

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

Suprotno, toplina apsorbirana pri konstantnom tlaku izražena je pri **endotermnoj** reakciji pozitivnom vrijednosti ΔH .

ELEKTRODNI POTENCIJALI I VRSTE ELEKTRODA

Rad utrošen da se čestica " i " (elektron) iz vakuuma uvede (prenese) u čvrstu fazu " α " predstavlja elektrokemijski potencijal čestice i u α .

Elektrokemijski potencijal definiran je sljedećom jednažbom:

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i e_o \phi_i^\alpha$$

gdje je z_i nabojni broj elektrona = -1, a e_o pozitivna veličina elementarne količine naboja.

Unutarnji ili Galvanijev potencijal jednak je:

$$\phi_i^\alpha = \chi_i^\alpha + \psi_i^\alpha$$

gdje je χ_i^α površinski potencijal zbog prisutnosti dipola, a ψ_i^α vanjski, Voltin ili kontaktni potencijal zbog prisutnosti slobodnih površinskih naboja.

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i e_o (\chi_i^\alpha + \psi_i^\alpha)$$

Tretman statističke mehanike dovodi u relaciju Fermijevu energiju, E_F , i elektrokemijski potencijal, $\tilde{\mu}$:

$$E_F = \frac{\tilde{\mu}}{N_A}$$

Referentni nivo u gornjoj definiciji je energija elektrona u vakuumu.

Negativne vrijednosti $\tilde{\mu}$ i E_F definirane gornjim jednažbama jednake su izlaznom radu elektrona, ϕ_i^α uz višak naboja na površini:

$$-\Phi_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\alpha$$

Energetika elektrodnog procesa i apsolutni elektrodni potencijal

Promjena Gibbsove energije redoks-reakcije galvanskog članka jednaka je promjeni Gibbsove energije parcijalnih reakcija na katodi i anodi.

E_{MS} članka jednaka je razlici potencijala koji se javljaju na dodirnim površinama metal-elektrolit na jednoj i na drugoj elektrodi galvanskog članka. Te veličine nazivaju se **elektrodni naponi** ili **pojedinačni elektrodni potencijali**.

Elektrodni proces karakterizira izmjena elektrona ili ionske vrste između elektrode i elektrolitne otopine. Sve posljedice takvih izmjena mogu se razmatrati na primjeru jednostavnog elektrodnog procesa između elektrode od srebra i otopine srebrove soli u koju je ona uronjena:

$$\tilde{\mu}_{Ag^+}^{El} = \mu_{Ag^+}^{El} + F\varphi^{El}$$

$$\tilde{\mu}_{Ag^+}^M = \mu_{Ag^+}^M + F\varphi^M$$

$$\tilde{\mu}_{Ag^+}^M = \tilde{\mu}_{Ag^+}^{El}$$

Kemijski potencijali srebrovih iona su veličine određene osobinama faza, te ne ovise o tome da li su faze u kontaktu ili ne.

Veličine koje se mogu mijenjati da bi se prvobitna nejednakost potencijala pretvorila u jednakost jesu unutarnji potencijali φ :

$$\mu_{Ag^+}^{El} - \mu_{Ag^+}^M = F(\varphi^M - \varphi^{El}) = F^M \Delta^{El} \varphi$$

gdje je $^M \Delta^{El} \varphi$ razlika Galvanijevih potencijala između metala i otopine ili, tzv. **apsolutni elektrodni potencijal (elektrodni napon)**.

Apsolutni elektrodni potencijal određen je razlikom kemijskih potencijala, tj. promjenom Gibbsove energije u procesu prijelaza izmjenljive vrste iz jedne faze u drugu, na isti način na koji je ravnotežni napon članka određen promjenom Gibbsove energije u reakciji članka kao cjeline.

Promjena entalpije pri prijenosu jednog mola srebra kroz granicu faza i stvaranju srebrovih iona mora biti ista kao što je promjena do koje dolazi ako se *metal najprije sublimira, zatim atomi ioniziraju u plinskoj fazi i konačno ioni uvedu u otopinu, a elektroni vrate u metal*.

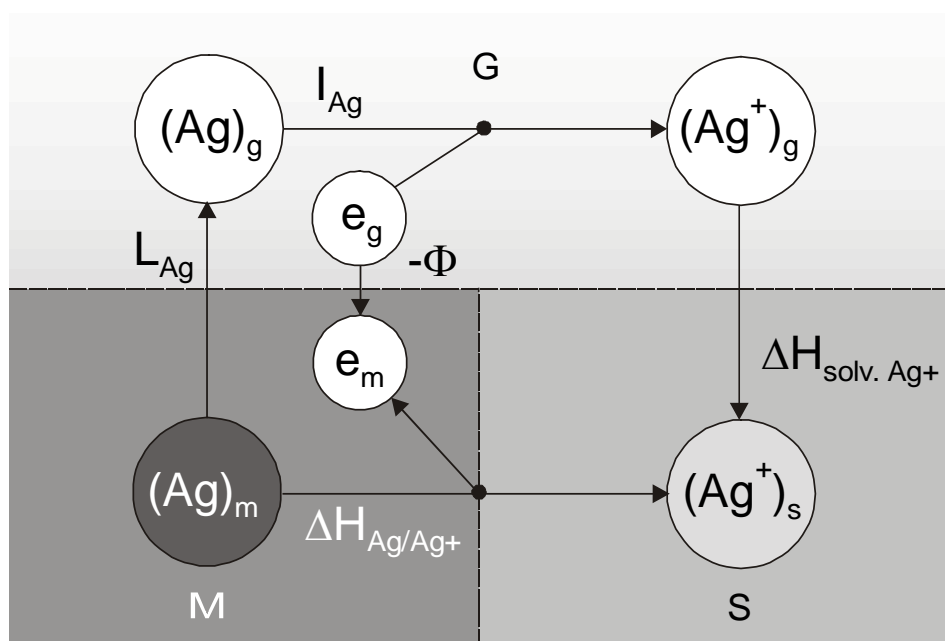
Mora dakle postojati jednakost:

$$\Delta H_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = L_{\text{Ag}} + I_{\text{Ag}} + \Delta H_{\text{solv. Ag}^+} - \Phi$$

Ako se zanemari promjena entropije u ovom procesu, iz dobivene vrijednosti

$\Delta H_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$ može se izravno izračunati apsolutni elektrodni potencijal (napon):

$${}^{\text{M}}\Delta^{\text{El}}\varphi = \frac{\Delta H_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}}{F}$$



Voltin potencijal, realni potencijal i relativni potencijal elektrode

$$\tilde{\mu}_{\text{Ag}^+}^{\text{El}} = \underbrace{\mu_{\text{Ag}^+}^{\text{El}} + F \chi^{\text{El}}}_{a_{\text{Ag}^+}^{\text{El}}} + F \psi^{\text{El}} = a_{\text{Ag}^+}^{\text{El}} + F \psi^{\text{El}}$$

gdje je:

$$a_{\text{Ag}^+}^{\text{El}} = \mu_{\text{Ag}^+}^{\text{El}} + F \chi^{\text{El}}$$

i naziva se **realni potencijal** iona Ag^+ u elektrolitnoj fazi, *El*.

Razlika Voltinih potencijala tada je jednaka:

$$F^{\text{M}} \Delta^{\text{El}} \psi = F(\psi^{\text{M}} - \psi^{\text{El}}) = a_{\text{Ag}^+}^{\text{El}} - a_{\text{Ag}^+}^{\text{M}}$$

Negativna vrijednost *realnog potencijala* jednaka je **izlaznom radu** ($-a = \Phi$) i predstavlja energiju koja se mora utrošiti da bi se 1 mol tvari izveo iz dane faze u vakuum.

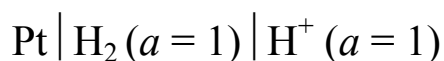
Premda je u načelu moguće mjeriti Voltin potencijal između elektrode i otopine, koji opet predstavlja neku vrstu pojedinačnog elektrodnog potencijala kao i apsolutni potencijal, u elektrokemijskoj praksi to nije uobičajeno.

Poznavanje vrijednosti vanjskog ili Voltinog potencijala ima praktičnu vrijednost zbog mogućnosti predviđanja napona galvanskog članka kombiniranjem različitih elektroda

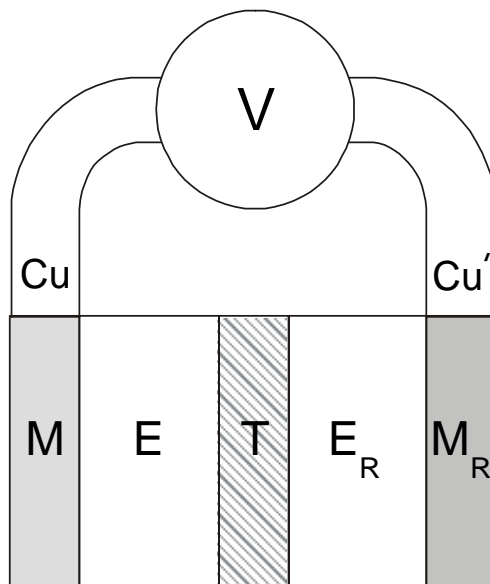
Elektroda, čiji se potencijal u odnosu na otopinu želi saznati, spaja se s nekom elektrodom koja se odabere za standard potencijala (*referentna elektroda*), pa se mjeri ravnotežni napon dobivenog članka. U takvom slučaju govori se o potencijalu elektrode u odnosu na danu standardnu elektrodu, tj. o ***relativnom potencijalu elektrode, E*** , na skali u kojoj se potencijal referentne elektrode uzima za nulu potencijala, tj.:

$$E = (E_{\text{MS}})_{E_{\text{ref}}=0}$$

Međunarodnom konvencijom izabrana je kao referentna elektroda ***standardna vodikova elektroda***, koju simbolički prikazujemo:



Polazeći od jednog pola instrumenta prema drugome, mjere se Voltini potencijali na prisutnim granicama faza. Što se zapravo u takvom slučaju mjeri prikazano je na sljedećoj slici.



Skica mjerenja ravnotežnog napona članka.

V - voltmetar; Cu i Cu' - vodovi od bakra; M - metal nepoznate elektrode;

T - kontakt elektrolita; E_R - elektrolit referentne elektrode;

M_R - metal referentne elektrode.

Kada je sustav u ravnoteži, što znači da napon na instrumentu kompenzira sve druge razlike potencijala u krugu - mora vrijediti jednakost:

$$U = (\psi_{\text{Cu}} - \psi_{\text{Cu}'}) = {}^{\text{Cu}}\Delta^{\text{M}}\psi + {}^{\text{M}}\Delta^{\text{E}}\psi + {}^{\text{E}}\Delta^{\text{ER}}\psi + {}^{\text{ER}}\Delta^{\text{MR}}\psi + {}^{\text{MR}}\Delta^{\text{Cu}'}\psi = E$$

Može se jednostavno pokazati da je:

$${}^{\text{Cu}}\Delta^{\text{M}}\psi + {}^{\text{MR}}\Delta^{\text{Cu}'}\psi = {}^{\text{M}}\Delta^{\text{MR}}\psi$$

Prema tome jednadžba se svodi na :

$$E = ({}^{\text{M}}\Delta^{\text{E}}\psi + {}^{\text{M}}\Delta^{\text{MR}}\psi + {}^{\text{E}}\Delta^{\text{ER}}\psi) + \underbrace{{}^{\text{ER}}\Delta^{\text{MR}}\psi}_{=0}$$

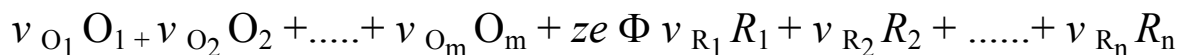
Ako se uzme da su površinski potencijali vodova od bakra (Cu i Cu') jednaki, može se izvesti:

$$E = {}^{\text{Cu}}\Delta^{\text{Cu}'}\psi = {}^{\text{Cu}}\Delta^{\text{Cu}'}\varphi$$

da je *relativni elektrodni potencijal jednak i razlici Galvanijevih potencijala na krajevima vodova, tj. jednak relativnom Galvanijevom potencijalu dane elektrode na skali na kojoj se Galvanijev potencijal referentne elektrode smatra jednakim nuli.*

Ovisnost relativnog potencijala i elektromotorne sile članka o koncentraciji

Za neku elektrodnu reakciju:



Nernstova jednadžba za relativni ravnotežni potencijal, za $t = 25^\circ\text{C}$:

$$E = E^o + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \log \frac{\prod a_{O_i}^{\nu_{O_i}}}{\prod a_{R_i}^{\nu_{R_i}}}$$

Nernstova jednadžba za formalni elektrodni potencijal

$$E = E^o + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \log \frac{\prod \gamma_{O_i}^{\nu_{O_i}}}{\prod \gamma_{R_i}^{\nu_{R_i}}} + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \log \frac{\prod c_{O_i}^{\nu_{O_i}}}{\prod c_{R_i}^{\nu_{R_i}}} =$$

$$\underbrace{\phantom{E = E^o + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \log \frac{\prod \gamma_{O_i}^{\nu_{O_i}}}{\prod \gamma_{R_i}^{\nu_{R_i}}} + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \log \frac{\prod c_{O_i}^{\nu_{O_i}}}{\prod c_{R_i}^{\nu_{R_i}}}}_{E'^o + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \log \frac{\prod c_{O_i}^{\nu_{O_i}}}{\prod c_{R_i}^{\nu_{R_i}}}} =$$

E'^o se naziva **formalnim** ili **uvjetnim** elektrodnim potencijalom.

To je potencijal elektrode u odnosu prema standardnoj vodikovoj elektrodi, u kojoj je kvocijent koncentracija u Nernstovoj jednadžbi = 1.

Nernstova jednadžba za elektromotornu silu galvanskog članka

$$E_{MS} = -\frac{\Delta_r G}{zF} = -\frac{\Delta_r G^o}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^o + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

$$\prod_i a_i^{\nu_i} = \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}$$

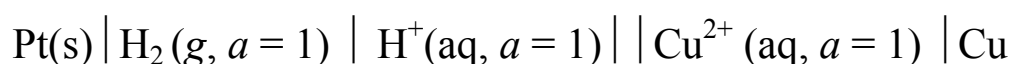
Standardni elektrodni potencijali i mjerenje elektrodnog potencijala

Standardni elektrodni potencijal redoks-sustava iskazujemo kao razliku potencijala između elektrode zadanog redoks-sustava i standardne vodikove elektrode. Budući da se standardna vodikova elektroda u linearnom prikazu uvijek piše na lijevoj, a budući da je njezin potencijal nula, slijedi:

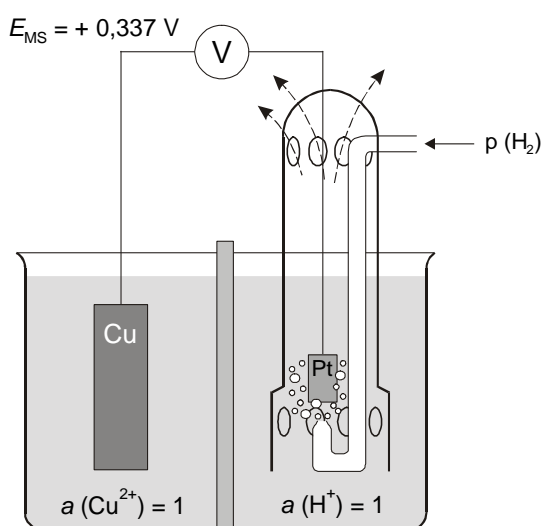
$$E_{\text{MS}}^{\circ} = E_{\text{d}}^{\circ} - E_{\ell}^{\circ} = E_{\text{d}}^{\circ} - 0 = E_{\text{d}}^{\circ}$$

Prema konvenciji *standardni elektrodni potencijal neke elektrode standardna je elektromotorna sila reakcije u kojoj se molekulski vodik oksidira odgovarajućom molekulskom vrstom u solvatizirani proton.*

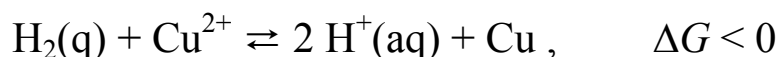
Za članak:



dobiva se razlika potencijala između elektroda od +0,337 V i može se utvrditi da je elektroda od bakra pozitivna u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu.



Skica mjerenja standardnog elektrodnog potencijala prema standardnoj vodikovoj elektrodi (SVE)

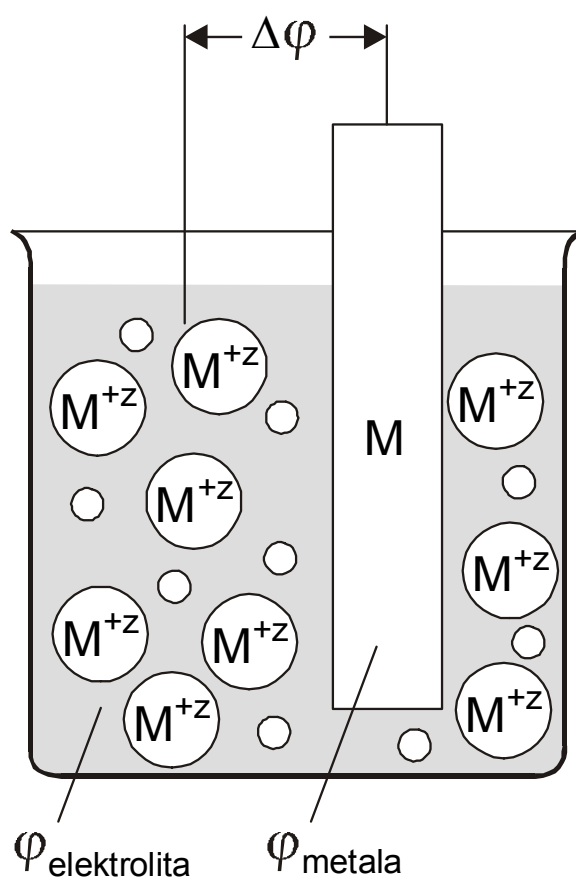


VRSTE ELEKTRODA I NJIHOVE KARAKTERISTIKE

Elektrode prve vrste - metalne elektrode

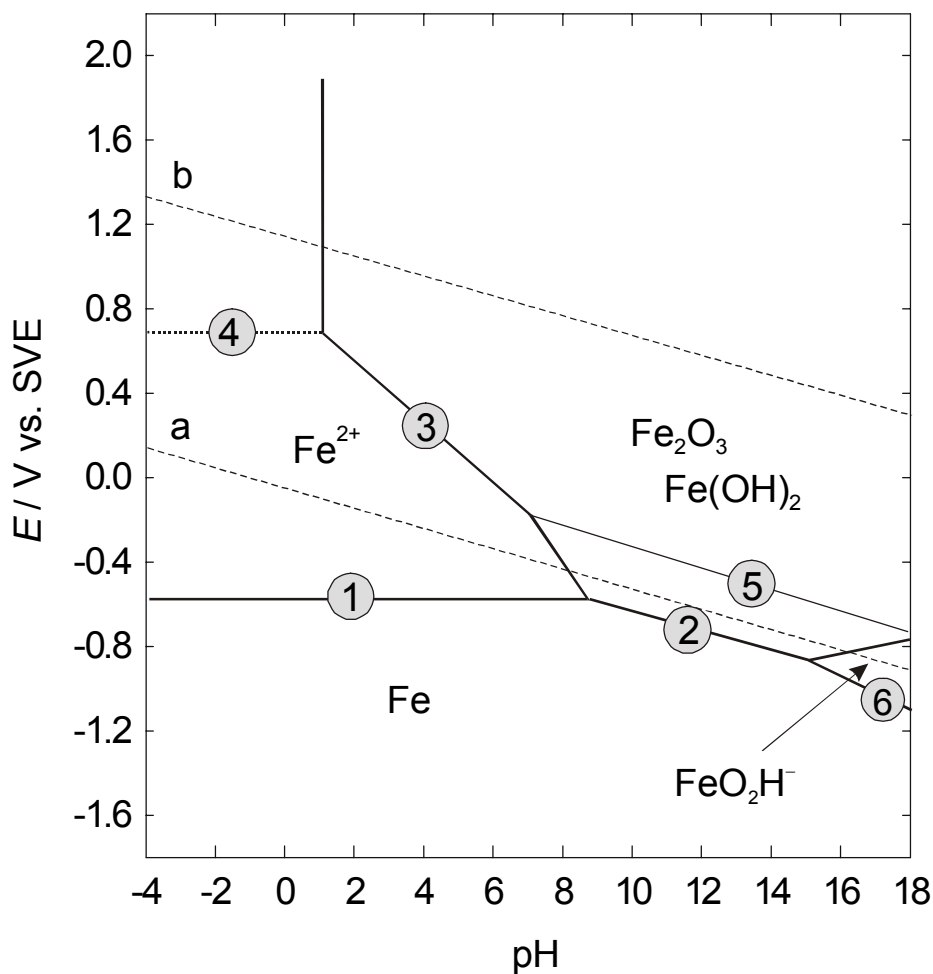
(reverzibilne u odnosu na kation metala)

$$E = E_{M^{z+}/M}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}$$



Skica elektrode prve vrste: ion / metal

(metal na primjer Ag u otopini svojih iona, potencijal ovisi o aktivitetu iona Ag⁺),
apsolutni ravnoteži potencijal, $\Delta\varphi = \varphi(\text{metala}) - \varphi(\text{otopine})$.



Pourbaixov $E - pH$ dijagram za sustav željezo – voda na $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- (1) $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
- (2) $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
- (3) $2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
- (4) $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$
- (5) $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
- (6) $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HFeO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

Ravnotežne reakcije od (1) do (6) odgovaraju ucrtanim linijama.

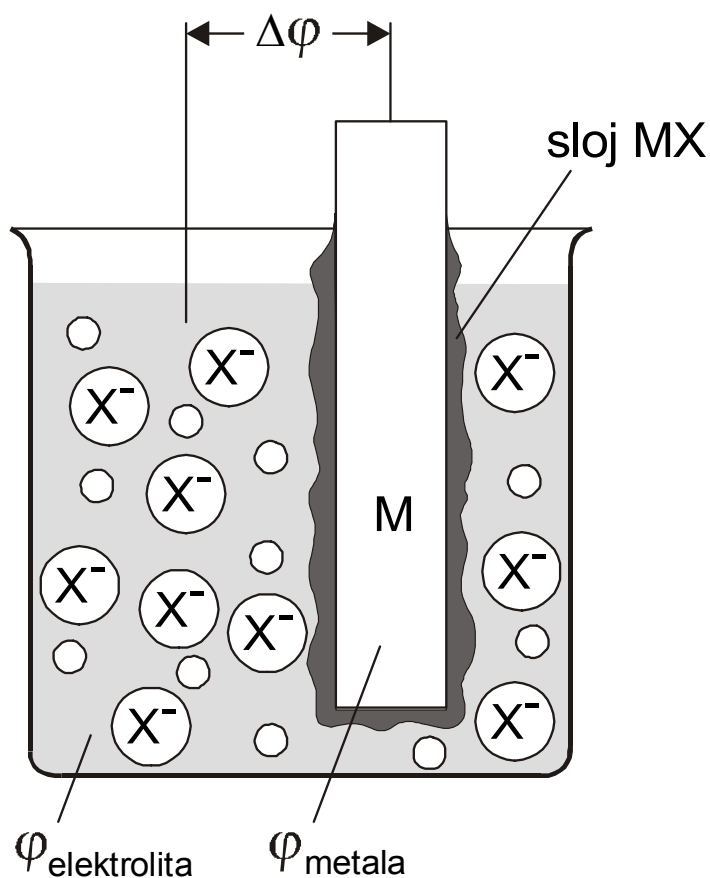
Elektrode druge i treće vrste

Voda je termodinamički stabilna između isprekidanih linija a i b.

Elektrode druge vrste - reverzibilne u odnosu na anion elektrolita koji tvori teško topljivu sol.

$$K_{\text{pt, AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{pt, AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}^-/\text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$



Skica **elektrode druge vrste: ion / netopljiva sol / metal**

(sastoji se na primjer od Ag prekrivenog netopljivom soli, na primjer AgCl; potencijal ovisi o aktivitetu prisutnih aniona, na primjer Cl^- iona), apsolutni ravnotežni potencijal, $\Delta\varphi = \varphi(\text{metala}) - \varphi(\text{elektrolita})$.

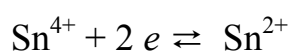
Elektrode treće vrste - reverzibilne u odnosu na kation, ali ne kation koji odgovara metalu elektrode, već na neku drugu vrstu kationa koja se u elektrolitu nalazi u višku.

$$K_{\text{pt, Hg}_2\text{SO}_4} = a_{\text{Hg}_2^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

$$K_{\text{pt, BaSO}_4} = a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

$$E = E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{\text{pt, Hg}_2\text{SO}_4}}{K_{\text{pt, BaSO}_4}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ba}^{2+}} = E_{\text{Ba}^{2+}/\text{Hg}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ba}^{2+}}$$

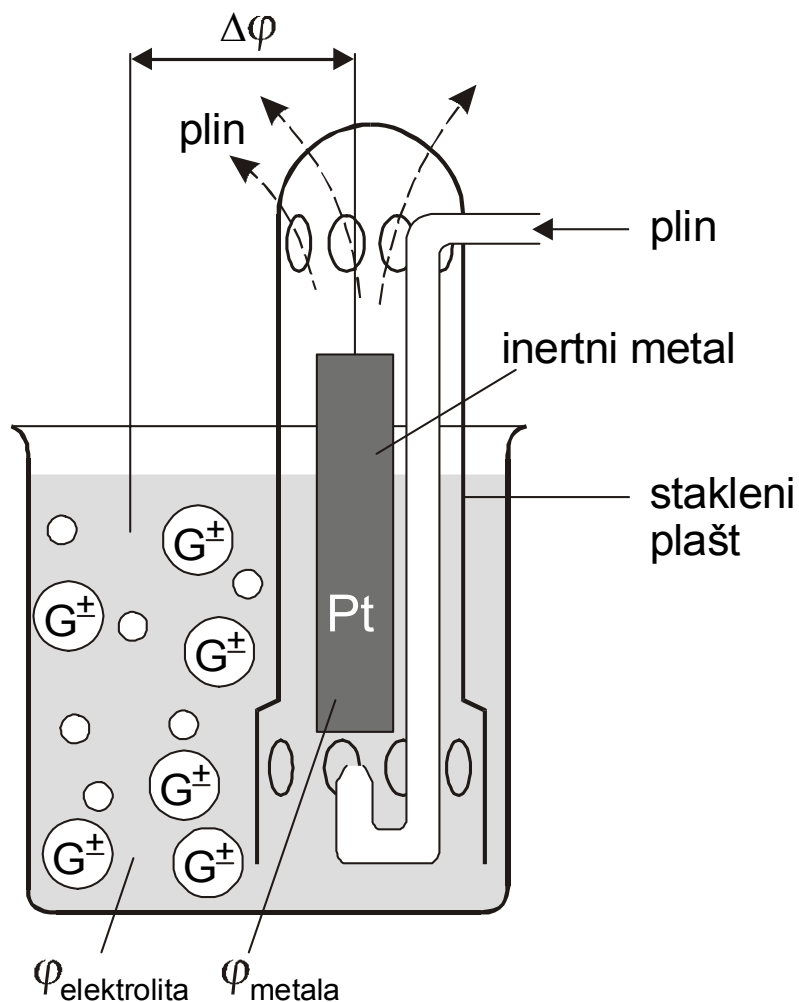
Redoks elektrode - inertne elektrode (na primjer platina, grafit) na kojima se uspostavlja redoks potencijal nakon uranjanja u otopinu u kojoj je određena ionska vrsta prisutna u dva oksidacijska stanja:



$$E = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}}$$

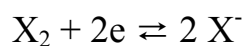
Plinske elektrode

Četiri plina pokazuju znatnu elektrokemijsku aktivnost kada se dovode na neku inertnu elektrodu uronjenu u otopinu elektrolita – *vodik, kisik, fluor i klor*.



Skica plinske elektrode: **plin / inertni metal**

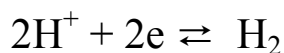
(plin koji se dovodi na inertnu elektrodu je u ravnoteži sa svojom ionskom vrstom, na primjer između H_2 i H^+ ili između Cl_2 i Cl^-),
apsolutni ravnotežni potencijal $\Delta\phi = \phi(\text{metala}) - \phi(\text{otopine})$.



$$E = E_{X_2/X^-}^o + \frac{RT}{2F} \ln a_{X_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{X^-}$$

Standardne elektrode i članci

Standardna vodikova elektroda:



$$E_{\text{H}} = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{\text{H}^+})^2}{a_{\text{H}_2}}$$

1,35 M HCl, $p(\text{H}_2) = 10^5 \text{ Pa}$, $E^{\circ} = 0,00 \text{ V}$

$$E_{\text{H}} = \frac{2,303RT}{zF} \log \frac{(a_{\text{H}^+})^2}{a_{\text{H}_2}}$$

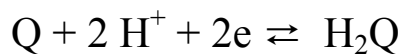
$$E_{\text{H}} = \frac{2,303RT}{F} \log a_{\text{H}^+} - \frac{2,303RT}{2F} \log a_{\text{H}_2}$$

$$E_{\text{H}} = 0,059 \log a_{\text{H}^+} \quad \text{odnosno} \quad E_{\text{H}} = -0,059 \text{ pH}$$

Standardna elektroda antimon-antimonov(III)oksid:

$$E_{\text{Sb}/\text{Sb}_2\text{O}_3} = 1,445 - 0,0591 \text{ pH}$$

Standardna elektroda kinon-hidrokinon:



$$E_{\text{Q}} = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Q}} \times a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2\text{Q}}}$$

$$E_{\text{Q}} = 0,899 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$$

$$E_{\text{Q}} = 0,899 - 0,0591 \text{ pH}$$

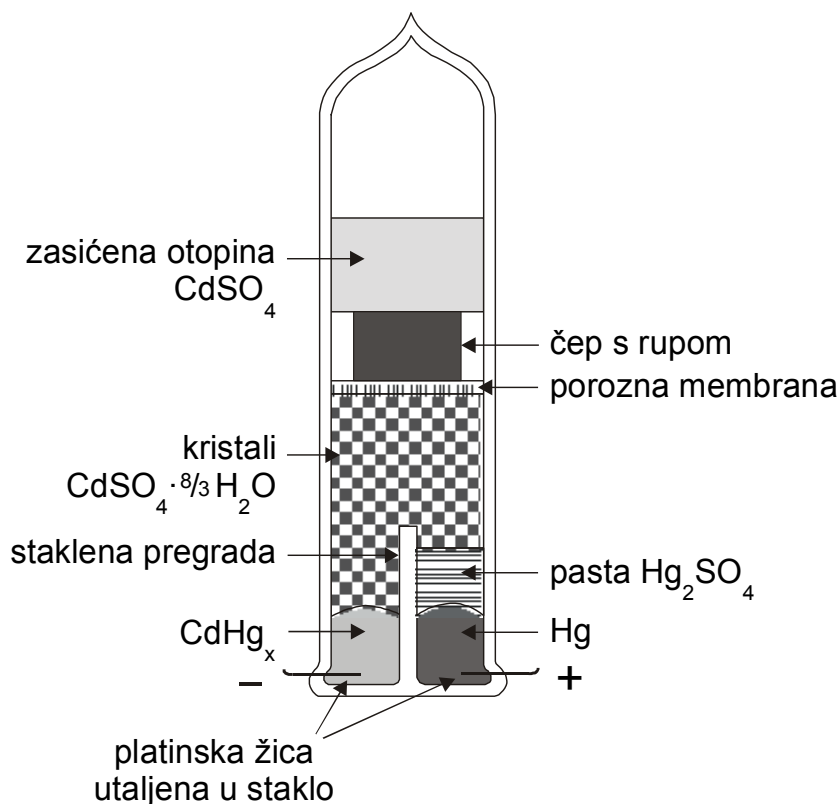
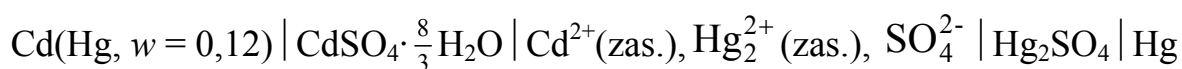
Standardna elektroda srebro-srebrov(I)klorid

Standardna elektroda živa-živin(I)klorid (kalomel)

Standardna elektroda živa-živin(I)sulfat

Standardna elektroda bakar-bakrov(II)sulfat

Standardni Westonov članak



Standardni Westonov članak.

Standardni Westonov članak (na 20 °C): $E_r = 1,01830 \text{ V}$.

Nezasićeni Westonov članak: $E_r = 1,0186 \text{ V}$.

Selektivne elektrode

- Ion-selektivne elektrode s čvrstom membranom
- Selektivne elektrode s tekućom membranom

Potencijal selektivnih membranskih elektroda ovisi o aktivitetu samo jedne ionske ili molekulske vrste prisutne u elektrokemijskoj ćeliji.

U većini membranskih elektroda razlika potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina posljedica je **zamjene iona** iz otopine i iona u površinskom dijelu materijala membrane.

Dinamička ravnoteža se uspostavlja kada je razlika potencijala tolika da izjednači brzine prijelaza aktivnih iona u oba smjera.

Ravnotežna razlika potencijala naziva se **Donnanov potencijal**.

$$E_m = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i}{a_{i,r}}$$

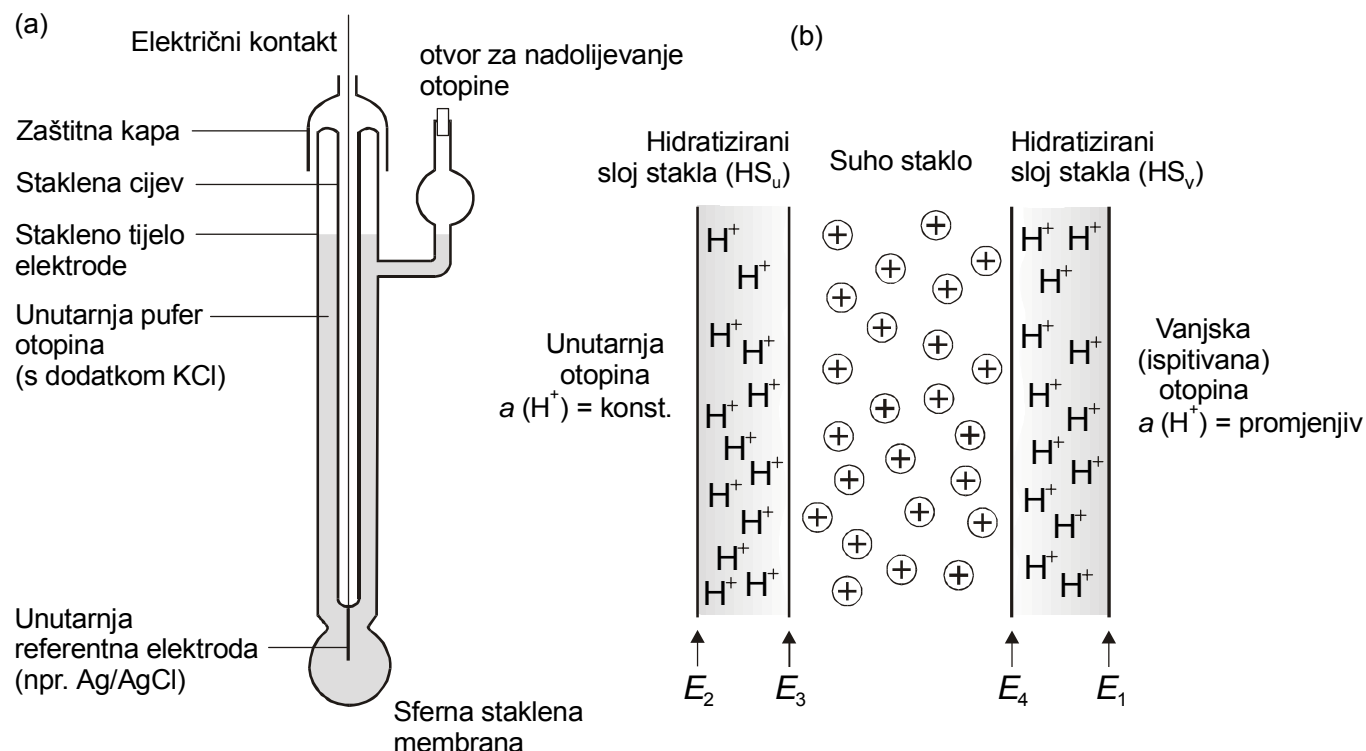
a_i aktivitet aktivnih iona na jednoj strani, a $a_{i,r}$ istih iona na drugoj strani membrane.

Ako se pretpostavi da je $a_{i,r}$ konstantan:

$$E_m = K + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i$$

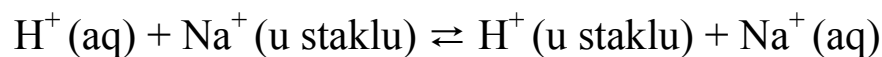
Vidi se da je potencijal membrane iskazan relacijom istog oblika kao što je Nernstova jednačica za redoks-sustav Me^+/M , premda je način uspostavljanja potencijala na membrani različit od načina uspostavljanja potencijala metalne elektrode.

Staklena elektroda



Staklena elektroda (a) i presjek kroz staklenu membranu (b).

Unutarnja referentna elektroda, pufer otopina pH = 7 (I) i staklena membrana čine **staklenu elektrodu**:



Potencijal membrane mjeri se preko unutarnje referentne elektrode potencijal koje je konstantan:

$$E = \text{konst.} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

Ion-selektivne elektrode s čvrstom membranom

Osim stakla kao aktivnog elementa upotrebljavaju se i drugi materijali u izradi membranskih elektroda za mjerenje aktiviteta određene ionske ili molekulske vrste. Istražen je velik broj materijala iz kojih se mogu prirediti homogene čvrste membrane s Nernstovim odzivom za određeni kation odnosno anion; i pokazalo se da su to u vodi teško topljive soli. Često se izrađuju membrane od smjese dviju (rijetko više) kristalnih tvari od kojih je redovito samo jedna elektrokemijski aktivna tvar membrane. Primjenom homogenih čvrstih membrana izrađene su ion-selektivne elektrode za ione Ag^+ , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , S^{2+} , F^- , Cl^- , I^- , SCN^- i CN^- .

Potencijal kristalnih membranskih elektroda posljedica je stanja ravnoteže reakcije zamjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane. Dakle, te su elektrode selektivne za ione sadržane u kristalu membrane. Potencijal tih elektroda iskazan je relacijom:

$$E = \text{konst.} \pm \frac{2,303 RT}{z_A F} \log a_A$$

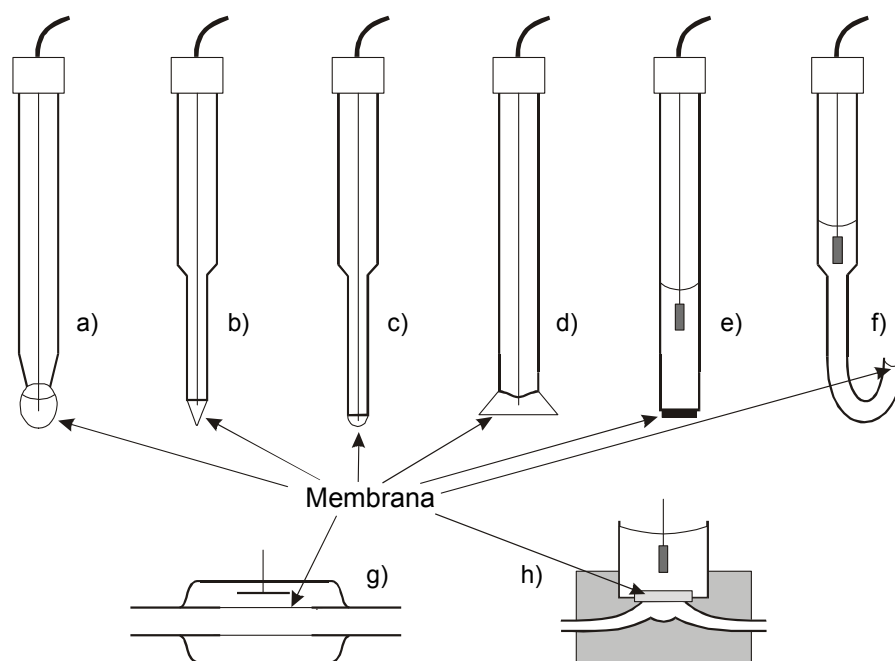
gdje je a_A aktivitet aktivnog iona i z_A njegov naboj.

Predznak plus u gornjoj relaciji odnosi se na katione, a minus na anione. Površina elektrode selektivna je i na druge molekulske vrste koje s ionima membrane tvore teško topljive soli ili stabilne topljive komplekse.

Kao i kod staklene elektrode, električni kontakt s unutarnjom stranom membrane ostvaruje se preko elektrolitne otopine u koju se uranja unutarnja referentna elektroda.

Ion-selektivne elektrode s tekućom membranom

Razlika potencijala u toj vrsti potenciometrijskih senzora uspostavlja se na dodirnoj površini između ispitivane otopine i membrane koja sadrži aktivnu komponentu otoplenu u hidrofobnom otapalu. Kao aktivne tvari u tekućim membranama upotrebljavaju se stvaraoči kompleksa koji mogu biti ionski spojevi ili neutralne makromolekule. Aktivna tvar membrane tvori, selektivno, komplekse samo s određenim ionima i na taj način kroz granicu faza membrana - otopina prolaze samo ioni koji s aktivnom tvari membrane tvore kompleks.



Izvedbeni oblici elektroda s čvrstom membranom:

- a) uobičajeni kuglasti oblik najčešći kod staklenih elektroda,
- b) šiljasti oblik za utiskivanje u polutvrde materijale,
- c) mikroelektroda za mjerenje u malim volumenima uzorka,
- d) plosnati oblik za mjerenje na površini ili tankom sloju uzorka,
- e) ravni, pločasti oblik, upotrebljava se u staklenih i čvrstih membrana,
- f) konveksni oblik za male volumene ispitivanog uzorka,
- g) protočni oblik sa staklenom membranom,
- h) protočni oblik s čvrstom membranom.

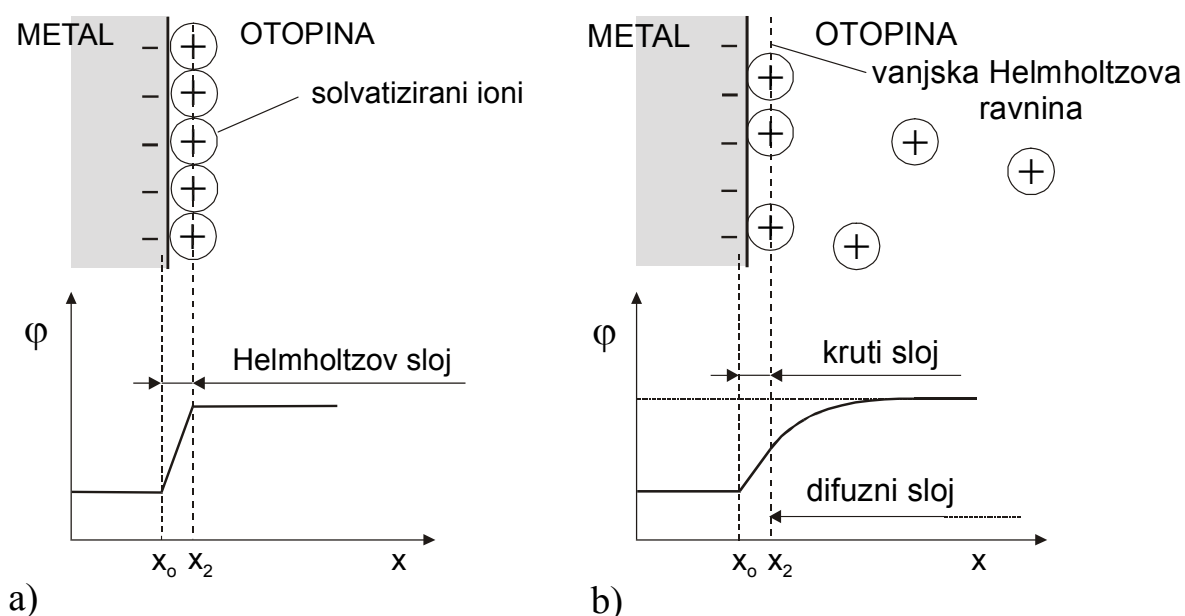
STRUKTURA MEĐUFAZNE GRANICE ČVRSTO-KAPLJEVINA

Elektrokemijski dvosloj

Područje površine uz čvrstu fazu koja je u kontaktu s kapljevinom i čija se svojstva razlikuju od unutrašnjosti obje faze naziva se međufaza.

Ioni najbliži površini elektrode mogu sudjelovati u izmjeni elektrona s elektrodom. Taj međufazni prijelaz naboja je esencijalni stupanj koji čini polje elektrokemije značajnim.

Uobičajeni naziv sadržaja opisanih u ovom poglavlju je "dvosloj", koji potječe od prve teorije strukture elektrificirane međufaze, koju je dao Helmholtz.



Izgradnja elektrokemijskog dvosloja:

a) prema Helmholtzu, b) prema Gouy-Chapmanu i Sternu.

Dvosloj izgrađen prema predodžbama Helmholtza trebao bi pokazivati svojstva električnog pločastog kondenzatora s konstantnim kapacitetom. To je model krutog dvosloja koji ne uzima u obzir ovisnost svojstava dvosloja o temperaturi i koncentraciji elektrolitne otopine. Za model vrijede sljedeće jednadžbe:

$$q = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\ell} (\varphi_M - \varphi_2)$$

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\ell}$$

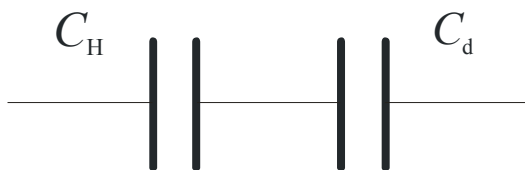
gdje je q – gustoća naboja na obje strane fazne granice, ℓ – udaljenost između dviju ravnina naboja, C – kapacitet po jedinici površine.

Gouy i Chapman pretpostavili su prostorno-statističku raspodjelu iona. Raspodjelu naboja opisali su kao rezultat superponiranja elektrostatskih privlačenja između, na primjer kationa i negativno nabijene površine metala i termičkog gibanja koje potpomaže ravnomjernu raspodjelu iona.

Daljnji razvoj teorije dvosloja pokazao je da su oba modela granični slučajevi realne strukture dvosloja. Prema Sternu elektrokemijski dvosloj sastoji se iz dva dijela:

- krutog dijela, u kome je pad potencijala linearan,
- difuznog dijela, u kome se potencijal približno eksponencijalno mijenja.

Električni ekvivalent odgovara serijskoj kombinaciji dva kondenzatora:



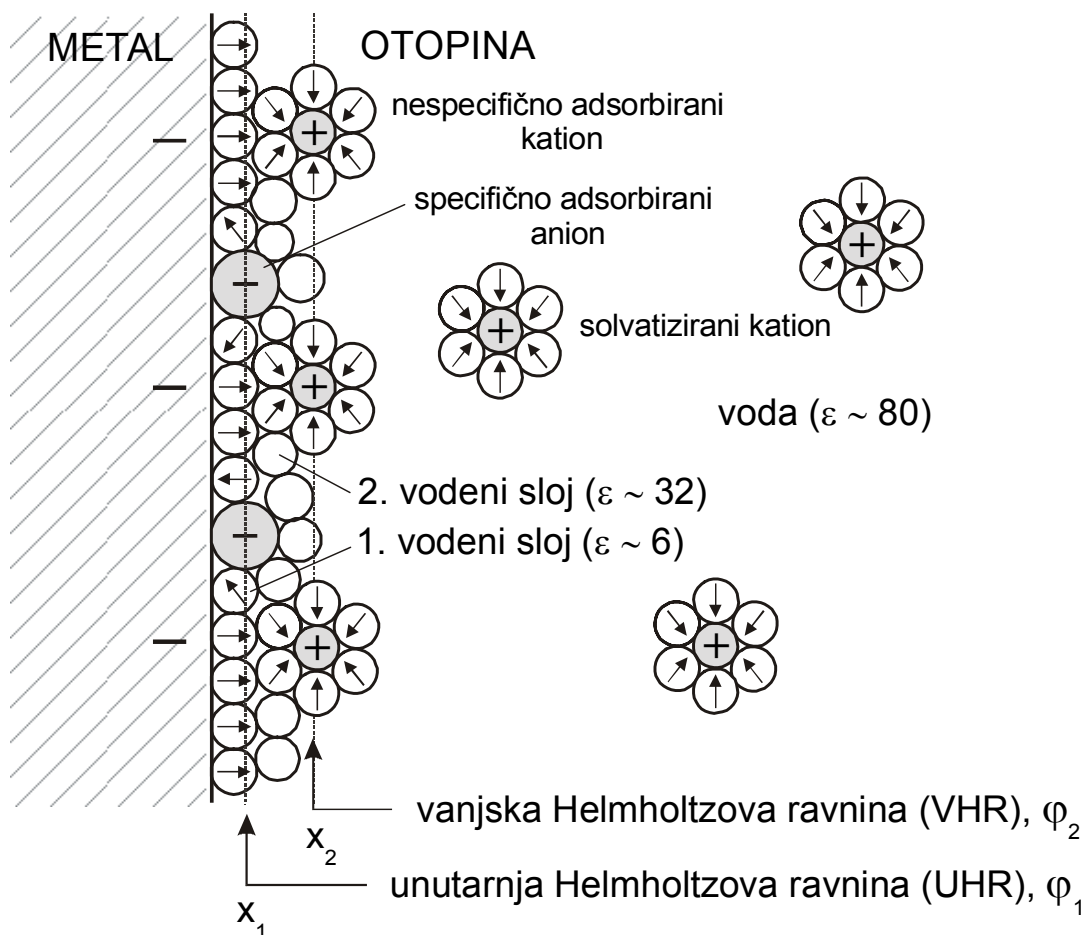
Iz podjele potencijala na dva dijela slijedi da je kapacitet dvosloja jednak serijskoj kombinaciji dva kondenzatora:

$$\frac{d(\varphi_M - \varphi_{el})}{dq_M} = \frac{d(\varphi_M - \varphi_2)}{dq_M} + \frac{d(\varphi_2 - \varphi_{el})}{dq_M}$$

odnosno

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_d}$$

Graham je utvrdio da se anioni i kationi u dvosloju ponašaju različito. Električna svojstva dvosloja određena su slojem dipola i viškom naboja na obje strane međufazne granice.



Model elektrokemijskog dvosloja prema Sternu i Grahameu.

Različito ponašanje aniona i kationa u elektrokemijskom dvosloju.

Elektrokapilarna krivulja i termodinamika elektrificirane granice faza

Struja j koja teče kroz međufaznu granicu može se podijeliti u dvije komponente:

$$j = j_F + j_{dl}$$

gdje je j_F Faradayska gustoća struje, a j_{dl} je struja nabijanja dvosloja.

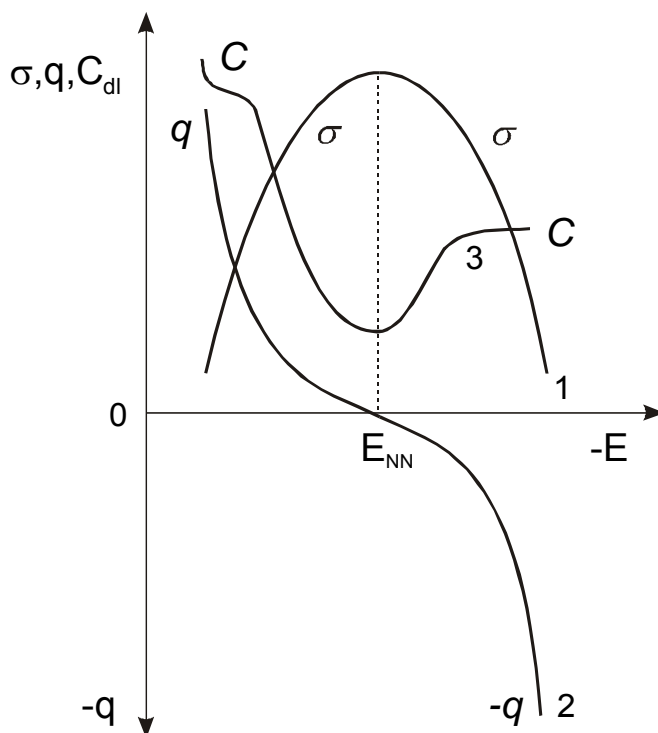
Za idealno polarizibilnu elektrodu vrijedi: $j_F = 0$.

(na primjer metalna živa u dodiru s elektrolitom koji ne sadrži njene ione, na primjer otopinom KCl, NaF ili HCl).

- Područje potencijala u kojem se metal ponaša kao idealno polarizibilna elektroda naziva se *područje dvosloja*.
- Lippman je utvrdio da površinska napetost žive, σ , ovisi o naboju dovedenom na površinu žive.

σ je mjera za energiju potrebnu da se nadvladaju privlačne sile koje uvjetuju da kap žive zauzme oblik s najmanjom površinom. Ako na površini nije prisutan višak naboja, $\sigma = \sigma_{\max}$.

- ***Elektrokapilarnost*** – pojava kapilarne depresije Hg u tankim kapilarama proučava se u ***kapilarnom elektrometru***, a rezultat je ***elektrokapilarna krivulja*** (parabola), koja ima simetričan oblik u odsutnosti specifične adsorpcije.



Ovisnost *površinske napetosti* (1), *viška naboja* na površini metala (2) i *diferencijalnog kapaciteta* (3) o potencijalu za sustav Hg-elektrolit.

Prva Lippmanova jednadžba:

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

gdje je: σ - površinska napetost žive, q_M - višak naboja po jedinici površine metala, a q_{El} - višak naboja u otopini (tzv. gustoća naboja).

U maksimumu elektrokapilarne krivulje vrijedi:

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

ne postoji višak pozitivnog ili negativnog naboja na metalu u odnosu na elektrolit, $q_M = q_{El} = 0$. Obje su strane granične površine elektroneutralne, a zamišljeni kondenzator je ispražnjen.

Potencijal elektrode na kome se dobiva elektrokapilarni maksimum stoga se naziva **potencijalom nultog naboja**, E_{NN} .

Ako se narine napon na idealno polarizibilnu elektrodu, tada kroz međufaznu granicu teče struja j_{dl} , koja rezultira samo nabijanjem dvosloja. Diferencijalni kapacitet dvosloja može se definirati kao odnos:

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

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

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

Ovaj odnos poznat je kao **druga Lippmanova jednadžba**.

Difuzni dio dvosloja

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

Teorija Guya i Chapmana uzima u obzir ovisnost kapaciteta dvosloja o koncentraciji. Uvodi se gustoća naboja. Maxwell-Boltzmanov zakon raspodjele daje koncentraciju iona, c_{\pm} u ovisnosti o potencijalu, φ u odnosu na neku beskonačno udaljenu točku u unutrašnjosti elektrolita. **Gustoća prostornog naboja**, ρ u difuznom dijelu dvosloja na idealno polarizibilnoj elektrodi, dobiva se kao suma naboja na svim ionima koji se nalaze u promatranom elementu volumena:

$$\rho = F \sum z_{\pm} c_{\pm \text{el}} \exp \left[- \frac{z_{\pm} F (\varphi_x - \varphi_{\text{el}})}{RT} \right]$$

gdje je: φ_x potencijal na nekoj udaljenosti x , φ_{el} referentni potencijal u unutrašnjosti elektrolita, a c_{\pm} množinska koncentracija iona u unutrašnjosti otopine.

Potencijal i gustoća prostornog naboja povezani su Poissonovom jednačbom u jednodimenzijskom obliku:

$$\nabla^2 \varphi = \frac{d^2 \varphi}{dx^2} = - \frac{\rho}{\varepsilon_r \varepsilon_o}$$

Poisson-Boltzmannova jednačba:

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = - \frac{F}{\varepsilon_r \varepsilon_o} \sum z_{\pm} c_{\pm \text{el}} \exp \left[- \frac{z_{\pm} F (\varphi_x - \varphi_{\text{el}})}{RT} \right]$$

Primjenom graničnih uvjeta i identiteta, integriranjem Poisson-Boltzmannove

jednačbe između x_2 i $x \rightarrow \infty$ dobiva se gradijent potencijala $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$, tj. jakost

električnog polja na vanjskoj Helmholtzovoj ravnini, koja se nalazi na udaljenosti x_2 od površine metala:

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=x_2} = \pm \left\{ \frac{2RT}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \sum c_{\pm} \left[\exp\left(\frac{-z_{\pm} F \varphi_2}{RT}\right) - 1 \right] \right\}^{1/2}$$

Uz pozitivan naboj elektrode $\varphi > 0$, $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$ je < 0 , i samo negativan predznak u jednadžbi ima smisla (vidi skice strukture dvosloja i raspodjele potencijala).

Za simetričan elektrolit vrijede jednakosti: $z_+ = |z_-| = z$ i $c_+ = c_- = c$; što vodi do:

$$q_d = -(8RTc\varepsilon_r\varepsilon_0)^{1/2} \sinh\left(\frac{zF\varphi_2}{2RT}\right)$$

Ako nema specifične adsorpcije, nego samo difuzni dvosloj, vrijedi:

$$q_d = -q_M$$

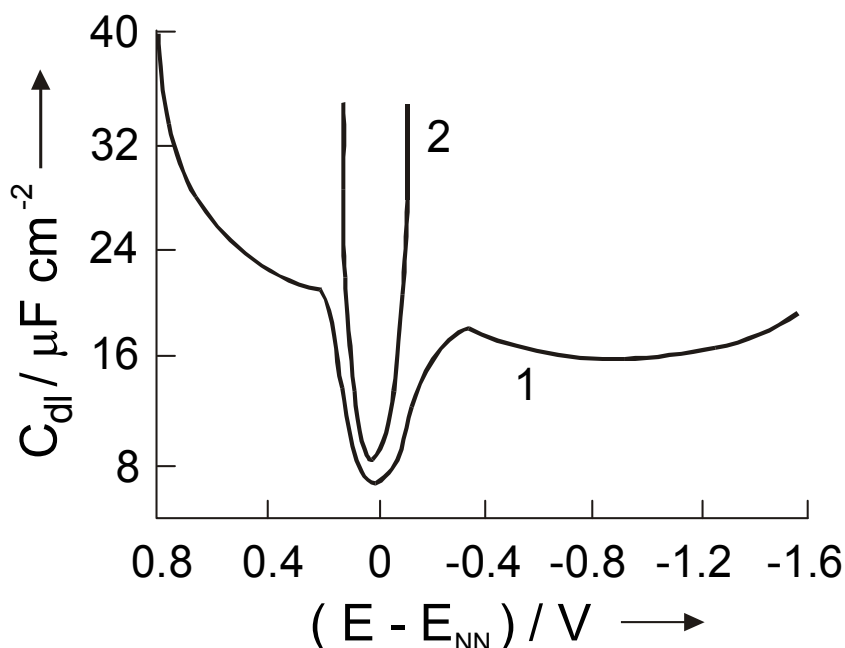
dalje slijedi:

$$C_d = \frac{zF}{RT} (2RTc\varepsilon_r\varepsilon_0)^{1/2} \cosh\left(\frac{zF}{2RT} \varphi_2\right)$$

odnosno kod 25 °C:

$$C_d = 228,5z\sqrt{c} \cosh(19,46z\varphi_2)$$

(c u mol L⁻¹; φ_2 u V).



Ovisnost kapaciteta dvosloja živine elektrode o potencijalu u 0,001 M NaF:

1 - eksperimentalna; 2 - prema teoriji Gouy i Chapmana.

Vrijednosti potencijala dane su u odnosu na potencijal nultog naboja.

Debljina difuznog dijela dvosloja (Debyeova duljina, L) u točki nultog naboja je maksimalna i opada s povećanjem koncentracije elektrolita. Debljina difuznog dijela dvosloja ovisna je o ionskoj jakosti na isti način kao i radijus ionske atmosfere $1/\kappa$ u teoriji međuionskih uzajamnih djelovanja Debyea i Hückela, jer su Gouy i Chapman u svojoj teoriji polazili od istih postavki. Obje veličine, kao i analogna debljina difuznog dijela dvosloja u krutoj fazi u poluvodiču, dane su izrazom:

$$L = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 kT}{e_o F \sum c_i z_i^2} \right)^{1/2}$$

Slijedi da je kapacitet difuznog dijela dvosloja jednak:

$$C_d = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{L}$$

Kruti dio dvosloja

Za ispitivanje svojstava krutog dijela dvosloja 1 M otopine soli posebno su pogodne, jer je kod tih koncentracija utjecaj difuznog dijela dvosloja zanemariv. Za dio naboja q_H u krutom dijelu dvosloja vrijedi:

$$q_H = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{r_i} (\varphi_M - \varphi_2)$$

gdje je r_i radijus hidratiziranog kationa.

Zbog različite pokretljivosti molekula vode u prvom i drugom sloju krutog dvosloja i s tim povezanim mikroskopskim dielektričkim konstantama ϵ_{r1} i ϵ_{r2} , dobiva se integralni kapacitet krutog dvosloja, C_H^i :

$$\frac{1}{C_H^i} = \frac{1}{C_{H1}^i} + \frac{1}{C_{H2}^i} = \frac{\ell_1}{\epsilon_{r1} \epsilon_0} + \frac{\ell_2 - \ell_1}{\epsilon_{r2} \epsilon_0}$$

gdje je ℓ_1 udaljenost od površine metala do prvog sloja dipola i ℓ_2 udaljenost do vanjskog dijela Helmholtzovog dvosloja.

Ako je $\epsilon_{r1} / \epsilon_{r2} \ll 1$, tada je integralni kapacitet neovisan o ℓ_2 , a time i o ionskom radijusu. Ovisan je o naboju metalne površine, q_M .

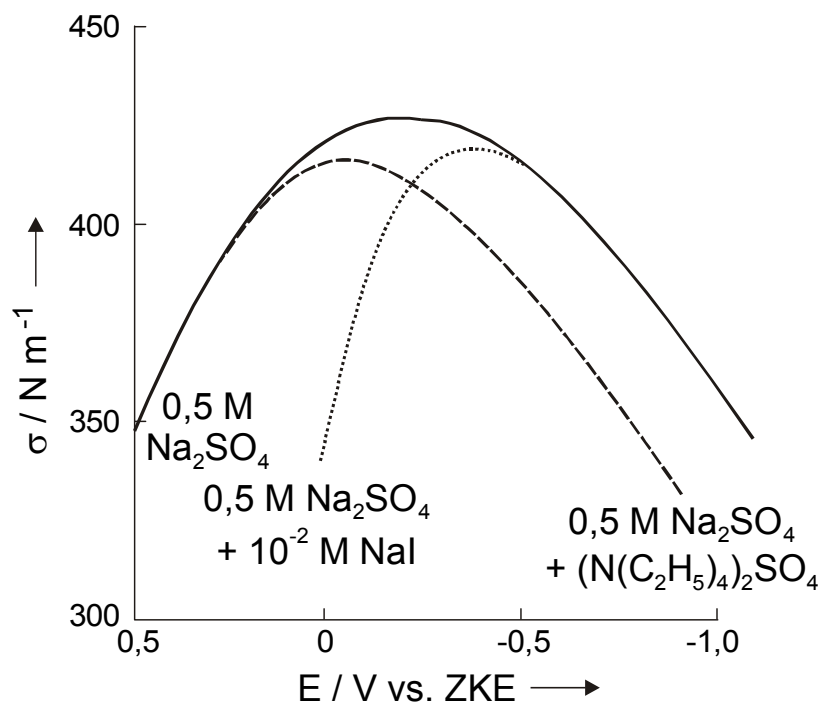
Specifična adsorpcija na površini elektrode

Adsorpcija - promjena koncentracije iona na međufaznoj granici metal - elektrolit u odnosu na unutrašnjost elektrolita, rezultat je elektrostatskih privlačnih, odnosno odbojnih sila između elektrificirane površine metala i iona u elektrolitu.

Ta adsorpcija ima **nespecifičan** karakter. Ona ovisi isključivo o potencijalu elektrode i naboju broju iona, a ne ovisi niti o prirodi metala niti o ionskoj vrsti. Budući da se radi o **elektrostatskoj adsorpciji** na potencijalu nultog naboja, E_{NN} ta vrsta adsorpcije nestaje.

Moguća je i pojava **specifične adsorpcije**, to jest specifičnih privlačnih sila između nekog metala i određene ionske vrste, koje nemaju izravnu vezu s njihovim nabojima. One dolaze do izražaja u obliku određene energije adsorpcije dane ionske vrste u odsutnosti električnog polja, tj. na potencijalu E_{NN} .

Specifična adsorpcija iona



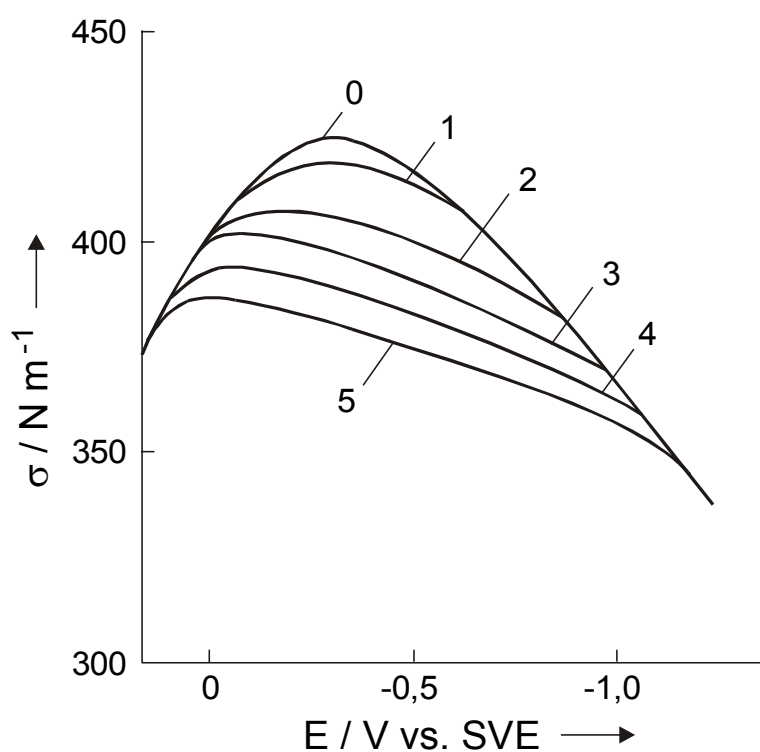
Utjecaj specifične adsorpcije I^- aniona i $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^{2+}$ kationa na tok elektrokapilarne krivulje.

Smanjenje **hidratacijskog broja** odgovara povećanoj tendenciji iona da se adsorbira. Tako se, na primjer sposobnost adsorpcije povećava u očekivanom slijedu: $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Specifična adsorpcija kationa rijetko se događa. Izuzeci su Tl^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} ioni kao i mnogi organski kationi.

Specifična adsorpcija organskih molekula

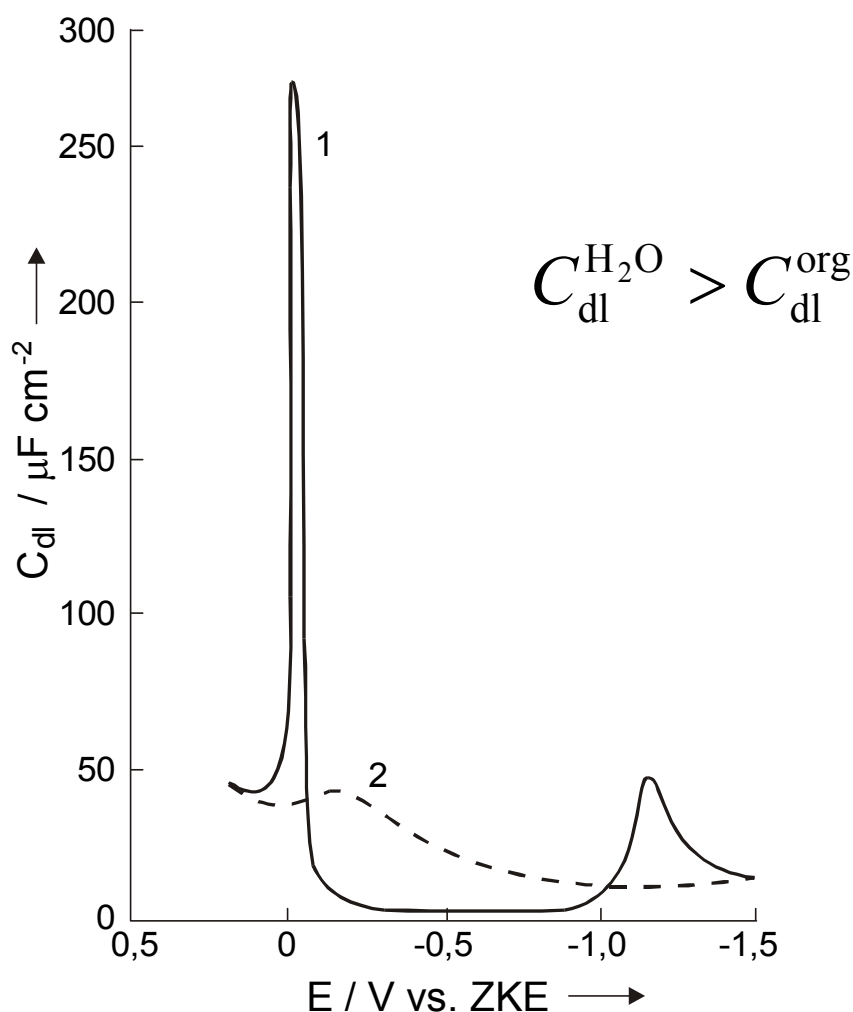
U vodenim otopinama adsorpcija organskih molekula na površinu metala događa se samo u slučaju kada se površinske molekule vode zamjenjuju organskim molekulama, koje najčešće imaju manji dipolni moment.

Adsorpcija organskih molekula najjača je u blizini potencijala nultog naboja, jer je tada električno polje najslabije.



Elektrokapilarne krivulje na živi u čistoj otopini 1 M NaCl (0)
i u otopini kojoj je dodan tercijarni amilalkohol
u koncentracijama 0,01 (1), 0,05 (2), 0,1 (3), 0,2 (4) i 0,4 M (5).

Na potencijalima pozitivnijim i negativnijim od potencijala nultog naboja, tj. s povećanjem *viška naboja povećava se jakost polja u krutom dijelu dvosloja*, množina adsorbirane tvari smanjuje se i konačno se desorbira, što se na krivulji ovisnosti kapaciteta o potencijalu vidi kao dva kapacitivna maksimuma.



Ovisnost kapaciteta dvosloja o potencijalu u prisutnosti organskih spojeva.

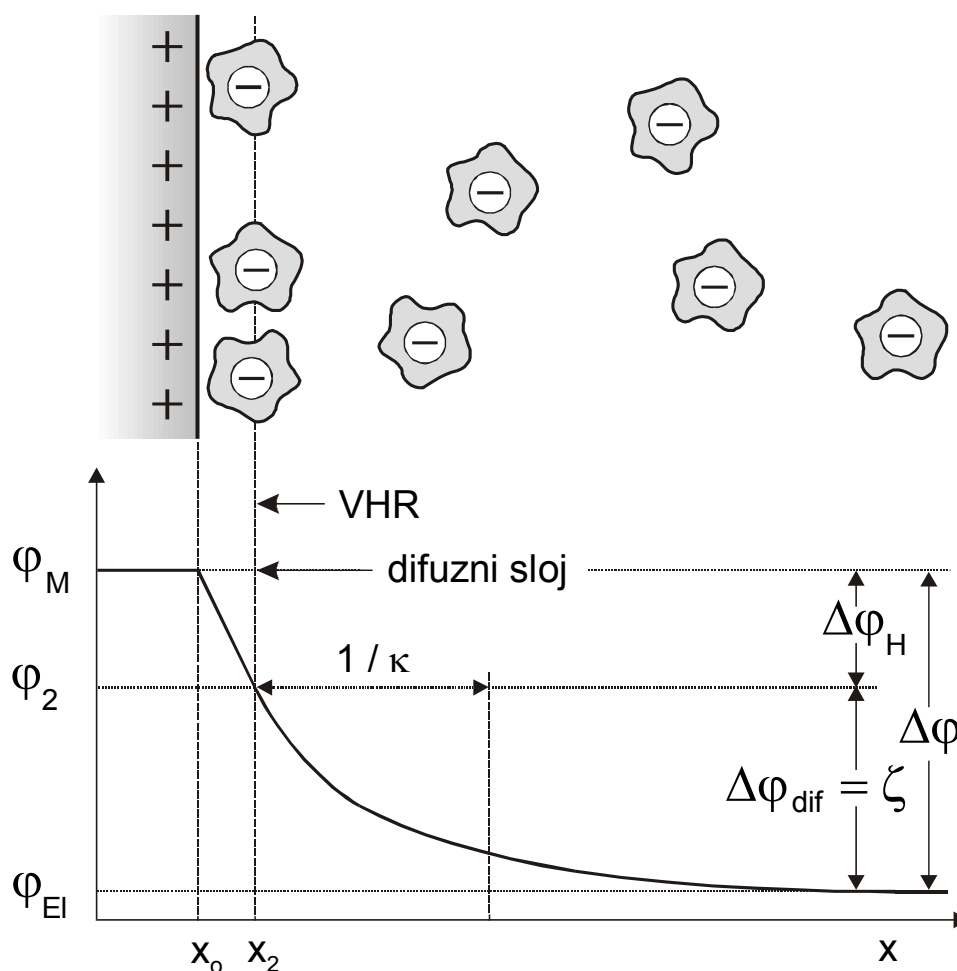
Krivulja 1 snimljena je na elektrodi od žive
uz dodatak n-butilalkohola osnovnom elektrolitu (0,5 M Na_2SO_4).

Krivulja 2 snimljena je u osnovnom elektrolitu.

ELEKTROKINETIČKE POJAVE

Ako se dva električki nabijena tijela dodiruju i ako se okomito na površinu njihovog kontakta narine električno polje, ono ih može pokrenuti i omogućiti gibanje jednoga tijela uz drugo zbog toga što će pozitivno nabijeno tijelo biti privučeno prema negativnom polu izvora električnog polja i obratno. To kretanje uzrokom je niza pojava koje su obuhvaćene zajedničkim pojmom *elektrokinetičke pojave*.

To su *elektroosmoza, potencijal strujanja, elektroforeza* i *Dornov efekt*.



Ploha smicanja - elektrokinetička ravnina - granica između stacionarnog i pokretnog dijela dvosloja kojoj odgovara zeta potencijal, ζ , nalazi se na udaljenosti x_2 (VHR).

Efektivna količina naboja koja pokreće tekuću fazu nije jednaka ukupnom višku naboja u tekućoj fazi q , već samo dijelu koji se nalazi u difuznom dijelu dvosloja q_d . Razlika potencijala o kojoj ovise elektrokinetičke pojave, tzv. **elektrokinetički** ili **zeta-potencijal**, ζ , približno je jednak potencijalu φ_2 na vanjskoj Helmholtzovoj ravni (VHR).

Elektrokinetičke pojave najizraženije su u vrlo razrijeđenim otopinama elektrolita i praktički nestaju u koncentriranim otopinama, kada je difuzni dio dvosloja gotovo nepostojeći.

Debyeova duljina, L :

$$L = \left(\frac{\varepsilon_r \varepsilon_o kT}{e_o F \sum c_i z_i^2} \right)^{1/2}$$

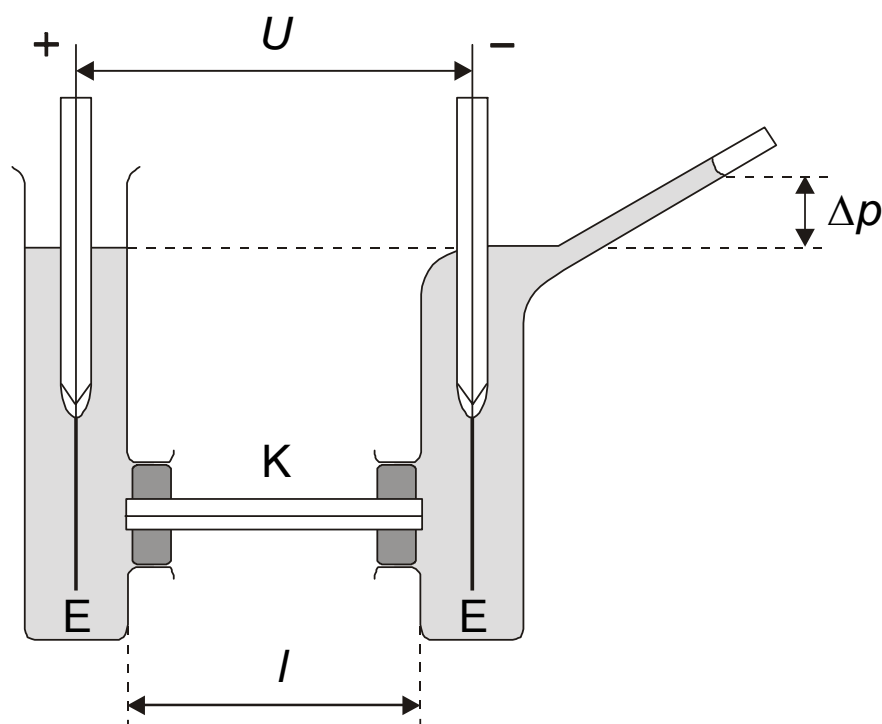
$1/\kappa$, odnosno L je udaljenost na kojoj potencijal, pri eksponencijalnom toku, u odnosu na unutrašnjost elektrolitne otopine padne na $1/e = 0,368$ vrijednosti koju je imao na vanjskoj Helmholtzovoj ravni x_2 (vidi skicu raspodjele potencijala u krutom i difuznom dvosloju).

Elektroosmoza

- elektrokinetička pojava gibanja tekućine kroz kapilare i porozne sredine, pod djelovanjem električnog polja.

Površina stakla hidratizira se i ionizira otpuštajući H_3O^+ ione u otopinu, a sama ostaje negativno nabijena (vidi skicu strukture dvosloja u staklenoj kapilari). Pozitivno nabijena tekućina gibat će se prema negativnom polu, pri čemu će doći do prijelaza tekućine iz jedne posude u drugu - **elektroosmotski tok tekućine**.

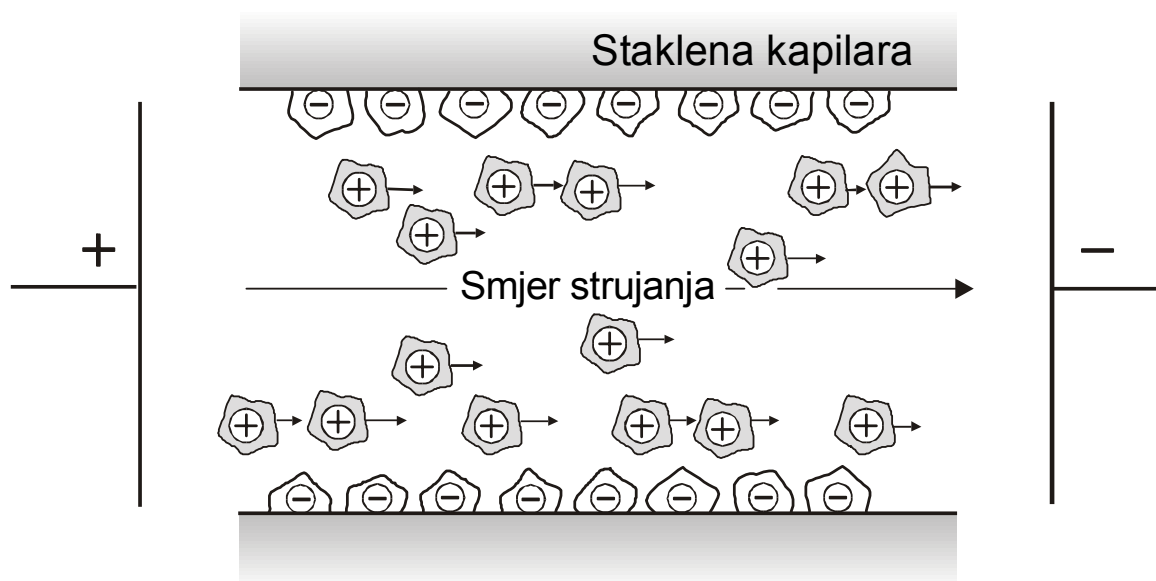
Ravnotežni hidrostatski tlak koji zaustavlja elektroosmotski tok tekućine, naziva se **elektroosmotskim tlakom**.



Elektroosmotska ćelija:

K - kapilara; E - elektrode; U - narinuti istosmjerni napon;

Δp - elektroosmotski tlak; l - dužina kapilare.



Struktura dvosloja na hidratiziranim zidovima staklene kapilare
i elektro-osmotska struja. Helmholtzov sloj – adsorbirani OH⁻ ioni;
difuzni sloj – hidratizirani H⁺ ioni.

Teoriju elektroosmotskog toka kroz uske cijevi dao je Smoluchowski. Ako neki volumni element tekućine ima gustoću naboja ρ , električna sila koja uzrokuje gibanje tekućine u električnom polju \bar{E} , iznosi $\rho \bar{E}$; toj sili suprotstavlja se sila trenja između slojeva tekućine, koja ovisi o koeficijentu dinamičke viskoznosti tekućine, η i razlici brzina između dva sloja.

Brzina elektroosmotskog protoka v , dana je jednačinom **Helmholtz-Smoluchowskog**:

$$v = \frac{\epsilon \epsilon_0 \zeta \bar{E}}{\eta}$$

gdje je $\epsilon \epsilon_0 \zeta \bar{E}$ – **elektrokinetički moment**. ϵ_0 je permitivnost vakuumu, ϵ je dielektrična konstanta, ζ je elektrokinetički potencijal, \bar{E} je jakost polja, a η dinamička viskoznost.

Elektroosmotski protok ili **elektroosmotska permeabilnost**, tj. količina tekućine koja protekne u jedinici vremena:

$$\frac{dV}{dt} = v\pi r^2 = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta r^2 \pi \bar{E}}{\eta}$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\eta \kappa} I$$

gdje je: κ električna provodnost, a I jakost struje.

Potencijal strujanja

- pojava suprotna elektroosmozi.

Tekućina u svome prisilnom gibanju kroz kapilaru skuplja naboje iz difuznog dijela dvosloja i odvaja ih od suprotnih naboja vezanih za stjenku kapilare. Ovakvo razdvajanje naboja ima za posljedicu *nastanak električnog polja* koje se očituje kao *razlika potencijala na elektrodama*.

Primjenjujući model Smoluchowskog, može se za potencijal strujanja, E_s izvesti jednadžba:

$$E_s = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\eta \kappa} \Delta p$$

gdje je Δp hidrostatski tlak.

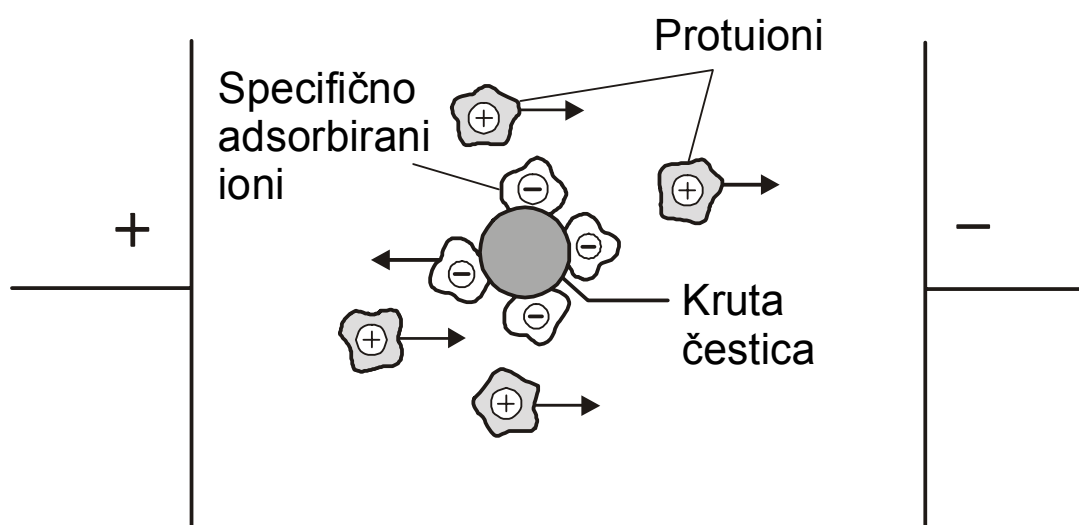
Dobiveni potencijal strujanja i primijenjeni tlak odnose se kao elektroosmotska permeabilnost i jakost struje:

$$\frac{dV/dt}{I} = \frac{E_s}{\Delta p} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\eta \kappa}$$

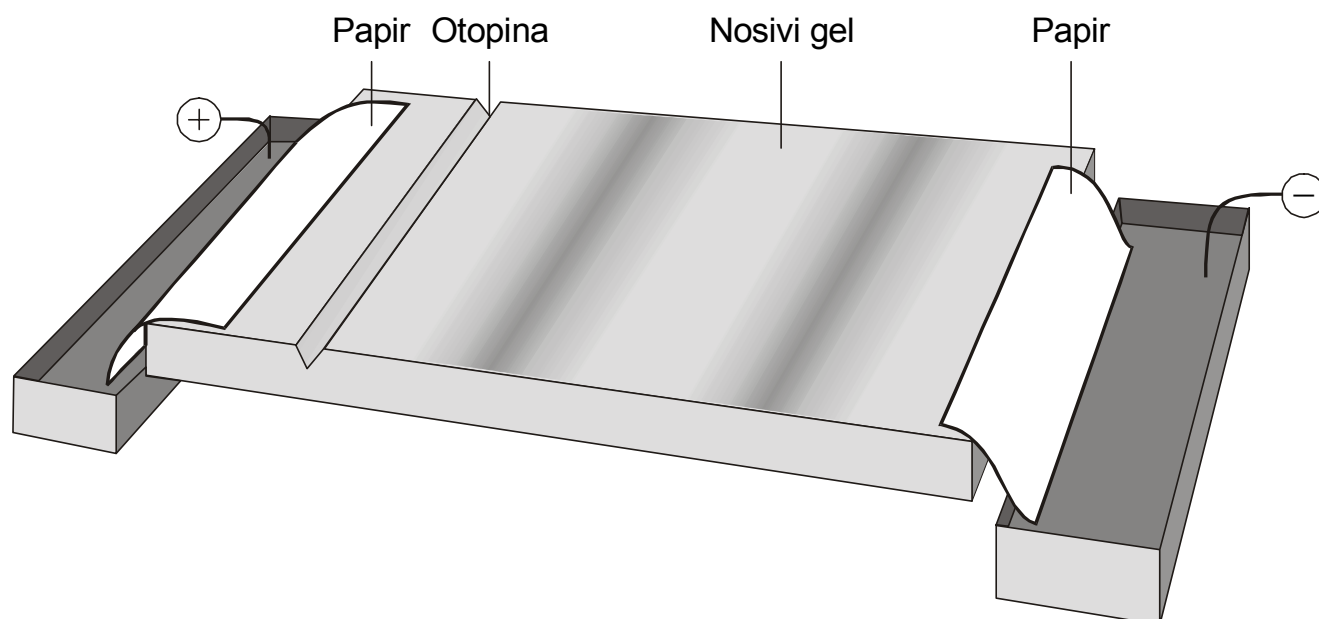
Elektroforeza

- gibanje krutih ili koloidnih čestica suspendiranih u otopini, koje same po sebi nisu ionske vrste, kada se otopina izloži električnom polju.

Ova pojava događa se iz istih razloga iz kojih se javlja i elektroosmoza, ali u ovom slučaju, otopina predstavlja nepokretnu fazu, a čestice pokretne.



Struktura dvosloja oko nabijene čestice suspendirane u vodi i migracija tih čestica u električnom polju – elektroforeza.



Aparatura za elektroforezu na papiru s tankim slojem gela, koja se primjenjuje u analitičke svrhe za odjeljivanje različitih makromolekula. Pod utjecajem električnog polja stvaraju se odijeljene vrpce (zone) na papiru.

Ako je debljina difuznog dijela dvosloja $1/\kappa$ (L) zanemarivo mala u odnosu na promjer čestice, **brzina elektroforeze** v , dana je jednadžbom **Helmholtz-Smoluchowskog**:

$$v = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta \bar{E}}{\eta}$$

Ako to nije slučaj, može se izvesti izraz za brzinu elektroforeze koji odgovara izrazu za elektroosmotski tok, prema Schmidovoj teoriji:

$$v = \frac{\Delta e}{6\pi\eta(r + d)} \bar{E}$$

Električna sila koja djeluje na česticu izjednačava se sa silom trenja, da bi se uspostavilo linearno gibanje.

Električna sila jednaka je $\overline{E} \Delta e$, gdje je Δe efektivni naboj na čestici.

Sila trenja za sferne čestice koje se kreću kroz viskoznu sredinu, određena je Stokesovim zakonom kao $6\pi\eta (r+d)\nu$, gdje je r polumjer čestice, a d debljina sloja tekućine koji se giba zajedno s česticom.

Stoga se razne vrste čestica u istom mediju i u istom električnom polju gibaju različitim brzinama, pa je bilo moguće razviti metodu elektroforetskog odjeljivanja čestica iz smjese, koja je našla vrlo široku primjenu u analizi sastava složenih prirodnih (makro)molekula i spojeva, a posebno DNK i bioloških fluida.

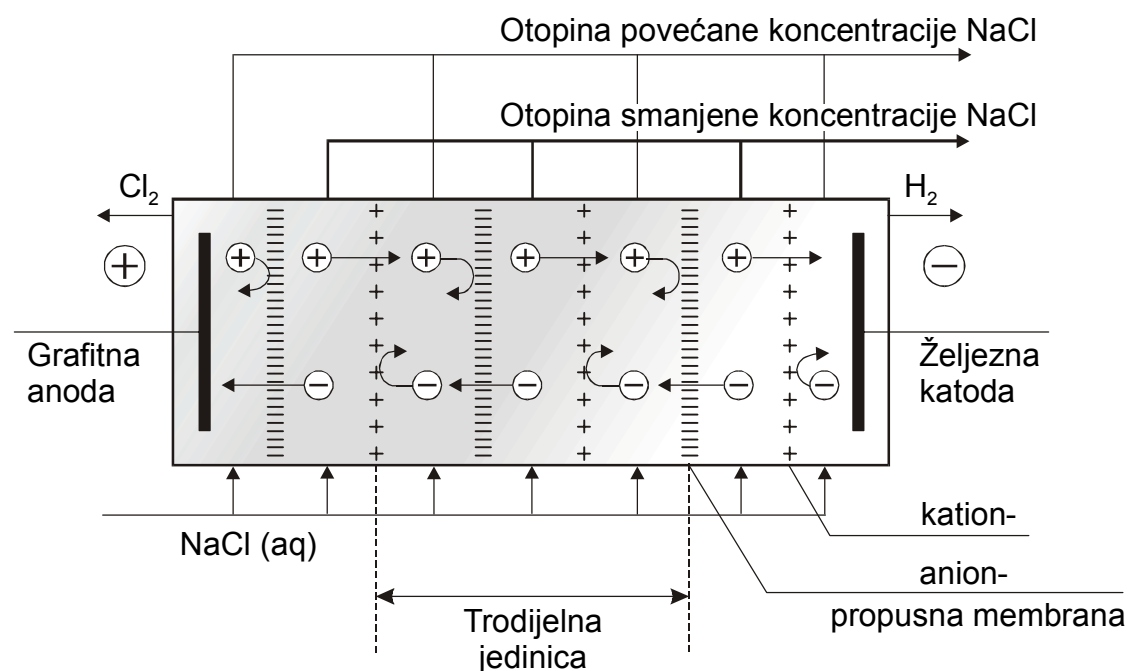
Dornov efekt

- suprotan pojavi elektroforeze, a nastaje zato što nabijene čestice pri kretanju pod utjecajem zemljine teže, za sobom ostavljaju solvacijsku sferu suprotnog naboja od naboja suspendirane čestice, te se na taj način naboji odjeljuju i ostvaruje se razlika potencijala i odgovarajuće električno polje.

Elektrodijaliza

- Dijaliza je odvajanje komponenti s niskom molekulskom masom iz otopine uz pomoć selektivne membrane. Ako je tvar koja se razdvaja ionske prirode, tada se proces može ubrzati električnim poljem, i čak se može odvijati usprkos koncentracijskom gradijentu. Glavna primjena elektrodijalize je pročišćavanje slane u pitku vodu.

Princip elektrodijalize prikazan je na slici. Za vrijeme elektrolize otopina natrijeva klorida u središnjem dijelu trodijelne jedinice postupno postaje sve manje koncentrirana, a ona u vanjskom dijelu sve više koncentrirana. Zbog velikog otpora membrane ćelije i otopine u središnjem dijelu za pokretanje procesa potreban je velik napon, >100 V.



Skica uređaja za elektrodijalizu.

U praksi serijski se spaja 100 do 200 trodijelnih jedinica.

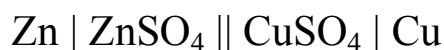
Vrijednost struje elektrodijalize linearno ovisi o početnoj koncentraciji soli, pa će ovaj proces biti manje ekonomičan pri visokim početnim koncentracijama soli. Zato je u primjeni elektrodijaliza ograničena na pročišćavanje obalnih podzemnih voda, premda se primjenjuje i za potrebe povećanja koncentracije soli u morskoj vodi (do $180\text{--}200\text{ g dm}^{-3}$), prije isparavanja ili izravne upotrebe u klor-alkalnim procesima.

- *Elektrodijaliza nije ograničena na desalinaciju, već se može primjenjivati i u drugim procesima demineralizacije, uključujući uklanjanje minerala iz otopina glukoze, glicerina itd. Pri ekstrakciji proteina iz prirodnog materijala dobivene otopine uglavnom sadrže elektrolite koje je često potrebno ukloniti. Na primjer pri izoliranju proteina iz krvne plazme, tijekom ekstrakcije pojedinih frakcija istaloženih proteina dodaje se glicin, koji se naknadno uklanja iz ekstrahiranog proteina elektrodijalizom (na primjer iz otopine albumina).*
- *Elektrodijaliza se može primjenjivati za pretvorbu soli u slobodnu kiselinu i/ili bazu: industrijski primjer je pretvorba natrijeva sebacinata u slobodnu sebacinsku kiselinu ($\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$), u tom slučaju upotrebom dvodijelne ćelije s membranom propusnom za katione. Natrijevi ioni prolaze kroz membranu u katodni dio procesnog prostora, stvarajući NaOH te ostavljajući ione sebacinata u anodnom dijelu procesnog prostora. Oni dalje reagiraju s protonima nastalim na elektrodi na kojoj se razvija kisik te tvore netopljivu kiselinu.*

TEORIJSKE OSNOVE ELEKTROKEMIJSKE KINETIKE

Elektrokemijski sustavi u neravnotežnim uvjetima

Danijelov **galvanski članak**:



Vrijednost ravnotežnog napona članka - elektromotorne sile, E_{MS} , jednaka je razlici reverzibilnih ravnotežnih potencijala između Cu i Zn elektrode;

$$E_{\text{MS}} = E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

$$E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^{\circ} = +0,34 \text{ V vs. SVE}; E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^{\circ} = -0,76 \text{ V vs. SVE}.$$

Ako se mjeri napon članka kada kroz vodič teče struja I , utvrdit će se da je on manji od elektromotorne sile:

$$U_{\text{I}} < E_{\text{MS}}$$

Razlika:

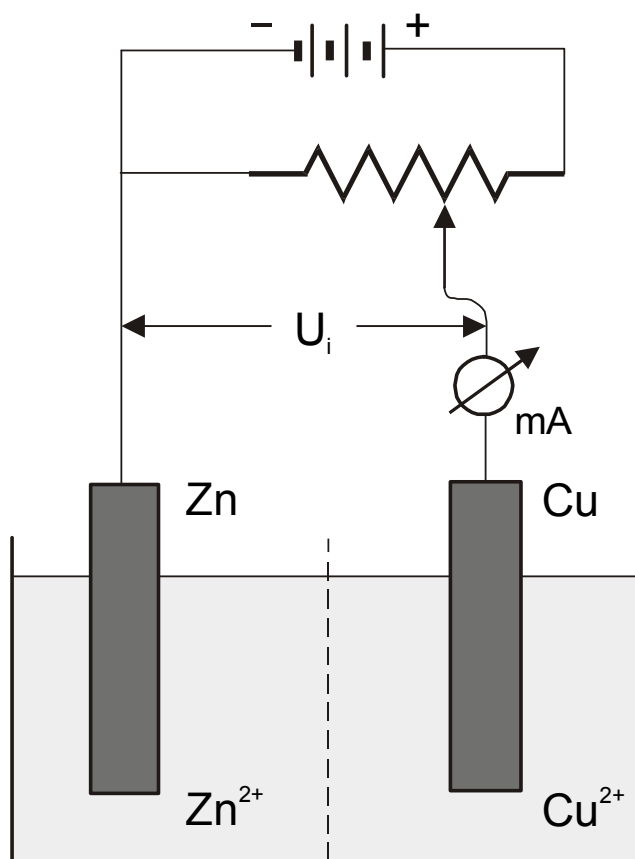
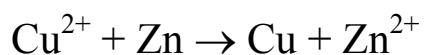
$$\Delta U = E_{\text{MS}} - U_{\text{I}}$$

naziva se **polarizacija članka** i predstavlja mjeru odstupanja od reverzibilnosti zbog realnih otpora faradayskoj reakciji koja se odvija i na anodi i na katodi. ΔU je **funkcija jakosti struje** i povećava se s porastom struje, odnosno s povećanjem brzine procesa.

U galvanskom članku odvijaju se sljedeći procesi :

- a) na elektrodi od cinka odvija se oksidacija: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$,
- b) elektroni putuju od Zn elektrode kroz otpornik prema Cu elektrodi,
- c) na elektrodi od bakra odvija se redukcija: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$,
- d) kroz elektrolit putuju ioni u ekvivalentnoj količini i time zatvaraju strujni krug.

Ukupna reakcija pri radu galvanskog članka bit će jednaka zbroju pojedinih elektrodnih reakcija:



Skica električnog mjernog sklopa za polarizaciju Danijelova članka.

Procesni prostori odijeljeni su polupropusnom membranom.

Elektrolizer

$$\Delta U = U_I - E_{MS}$$

$$U_I > E_{MS}$$

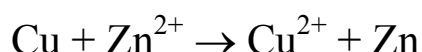
ΔU se kao i u prijašnjem slučaju naziva polarizacija.

Budući da su uzroci pojave polarizacije pri elektrolizi isti kao i uzroci pojave polarizacije pri radu galvanskog članka, i **polarizacija elektrolize funkcija je jakosti struje**.

Pri elektrolizi je samo promijenjen smjer kretanja elektrona; na elektrodama će se odvijati isti elektrodni procesi kao i u galvanskom članku, ali u suprotnim smjerovima:

- a) na pozitivnijoj elektrodi doći će do reakcije oksidacije:
$$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e},$$
- b) kroz električni vodič i izvor struje elektroni će teći od pozitivnije prema negativnijoj elektrodi,
- c) na negativnijoj elektrodi višak elektrona uzrokovat će redukciju:
$$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn},$$
- d) kroz elektrolit putovat će ioni u ekvivalentnoj količini i tako zatvoriti strujni krug.

Ukupna reakcija pri elektrolizi bit će jednaka zbroju pojedinih elektrodnih reakcija:



Između elektrolizera i galvanskog članka u radu **nema bitne razlike s kinetičkog stajališta** osim što se mijenja smjer reakcije.

S energetskog stajališta razlika je u tome što se procesi pri radu galvanskog članka odvijaju *spontano*, na račun promjene Gibbsove energije sustava, $U < \Delta G$, dok se elektroliza odvija *prisilno* na račun energije vanjskog izvora struje, $U > \Delta G$.

Energija koju galvanski članak pri radu daje manja je od vrijednosti ΔG za produkt ΔUI , dok tijekom elektrolize treba utrošiti energiju veću od ΔG za produkt ΔUI .

Energija ΔUI ostaje u sustavu i pretvara se u toplinu.

Slijedi da je energija povezana s polarizacijom izgubljena, “žrtvovana” električna energija kako bi se određeni proces mogao odvijati željenom brzinom.

Proučavanjem procesa na elektrodama moguće je, u određenim granicama, utjecati na smanjenje polarizacije i na taj način ostvariti uštedu energije (na primjer dobivanje vodika elektrolizom vode, elektrodepozicija metala...).

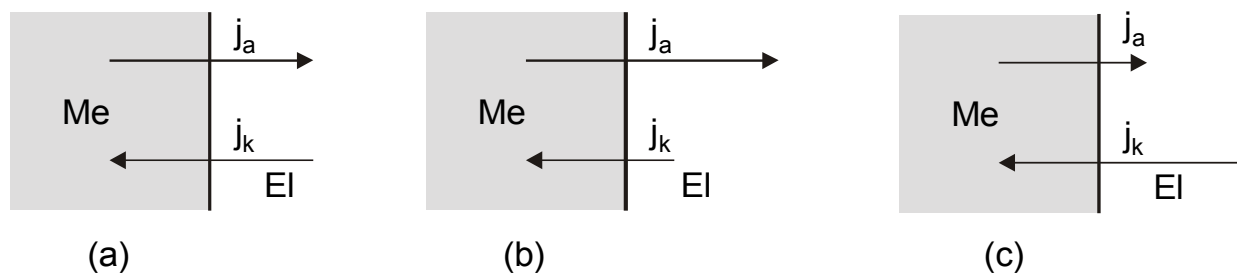
Izuzetak su korozijski procesi, kod kojih *povećanje polarizacije* uzrokuje *smanjenje brzine korozije* metalnih materijala. Zahvaljujući polarizaciji oni su u stalnoj uporabi.

Anodni i katodni procesi

Prema Faradayevom zakonu količina izreagirane tvari na elektrodi proporcionalna je količini protekle struje.

Izravno slijedi da je mjera za brzinu elektrokemijske reakcije ***gustoća struje*** j = jakost struje po jedinici površine (A cm^{-2}).

Parcijalna anodna gustoća struje, j_a , i u stanju ravnoteže jednaka je ***parcijalnoj katodnoj gustoći struje***, j_k . Budući da apsolutna vrijednost tih dviju parcijalnih struja određuje brzinu izmjene tvari između dvije faze u ravnotežnom stanju, naziva se gustoćom struje izmjene, j_o . Struja izmjene karakteristična je veličina za svaki elektrodni sustav.



Skica prikaza toka parcijalnih gustoća struje na elektrodi:

a) pri ravnotežnom potencijalu (E_r): $j_a = j_k = j_o$ (gustoća struje izmjene);

b) za ukupni anodni proces; c) za ukupni katodni proces.

Struja koja protječe kroz instrument za vrijeme ***elektrolize*** jednaka je razlici parcijalnih gustoća struje:

$$j = j_{a,\text{Cu}} - j_{k,\text{Cu}}$$

Ukupni proces na elektrodi od bakra bit će ***proces oksidacije*** i njegova brzina proporcionalna je ***ukupnoj anodnoj struji***.

Ukupna katodna struja:

$$j = j_{k,Zn} - j_{a,Zn}$$

Anodom se naziva elektroda na kojoj je **ukupan proces oksidacija**, a **katodom** elektroda na kojoj je **ukupan proces redukcija**.

Kod elektrolize anoda je pozitivna elektroda, a katoda negativna.

Pri radu galvanskog članka je obrnuto, katoda je pozitivna, a anoda negativna elektroda.

Mehanizam i spori stupanj elektrokemijskih reakcija

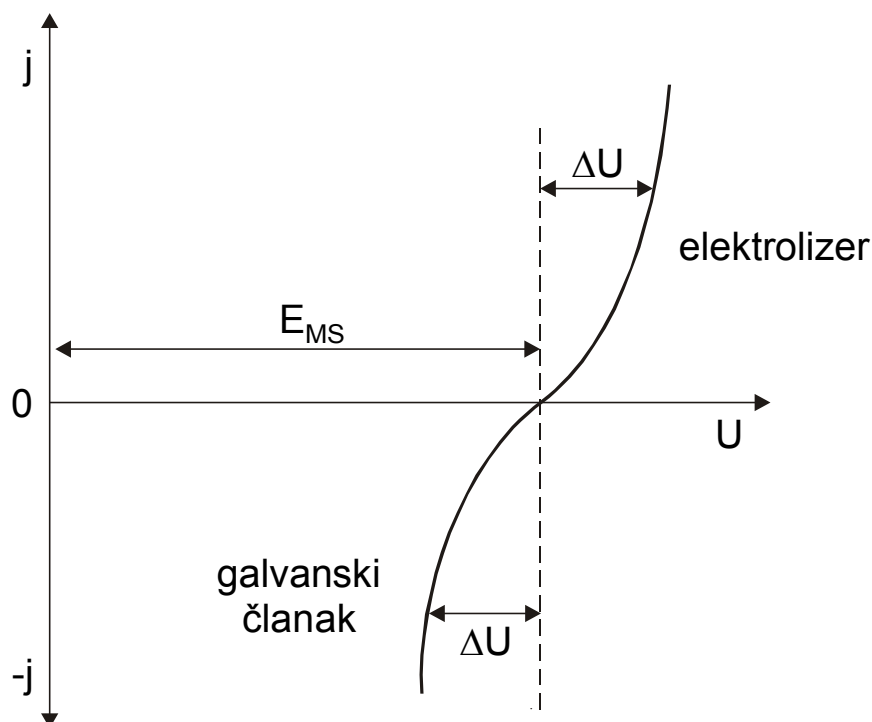
U kemijskoj kinetici za eksperimentalnu analizu mehanizma i kinetike reakcije služimo se određivanjem konstante brzine i reda reakcije, a dopunski zaključci mogu se izvesti samo promjenom koncentracije reaktanata i/ili temperature.

U elektrokemijskoj kinetici postoji i dodatna mogućnost: budući da su reaktanti ionske vrste, na brzinu elektrokemijske reakcije direktni utjecaj ima i razlika potencijala u elektrokemijskom dvosloju, koju određena ionska vrsta mora svladati da bi izmijenila naboj s elektrodom.

Stoga je osnovno u analizi elektrodnih procesa eksperimentalno određivanje karakteristične ***međusobne ovisnosti jakosti, odnosno gustoće struje i elektrodnog potencijala ili prenapona***.

Brzina ukupne reakcije ovisi o specifičnoj brzini ***najsporijeg stupnja***, odnosno o stupnju s najvećom energijom aktivacije.

Ovisnost gustoće struje o naponu galvanskog članka i elektrolizera



Tipični oblik krivulje ovisnosti gustoće struje o naponu
pri polarizaciji galvanskog članka i elektrolizera

Ovisnost gustoće struje o elektrodnom potencijalu anode i katode

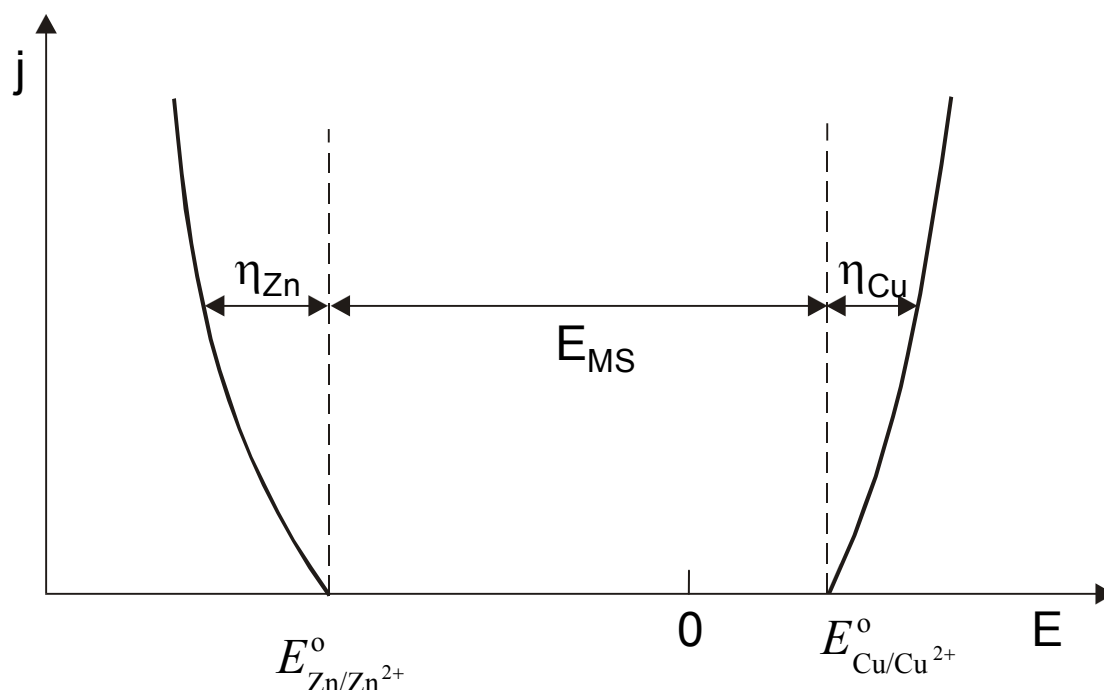
Napon elektrolize i polarizacija ćelije složene su veličine i određivanje ovisnosti gustoća struje o naponu ćelije (j vs. U) može dati samo ograničene informacije o kinetici procesa u elektrokemijskom sustavu.

Polarizacija je skupna veličina i nastaje kao posljedica utroška energije za svaki pojedinačni proces koji se u sustavu događa na elektrodama tijekom protjecanja struje:

$$\Delta U = U_j - E_{MS} = \sum_{i=1}^k |\eta_j|$$

tj. *ukupna polarizacija elektrolize jednaka je zbroju apsolutnih vrijednosti svih pojedinačnih polarizacija ili prenapona koji se javljaju na anodi i na katodi, a može uključivati i ohmski pad napona u elektrolitu IR:*

$$\Delta U = |\eta_a| + |\eta_k| + IR$$



Krivulje ovisnosti gustoće struje o elektrodnom potencijalu,
pri elektrolizi Danijelova članka.

Pojam polarizacije i prenapona

Da bi se proces elektrolize mogao odvijati određenom brzinom nužan je i određeni višak napona, ΔU u odnosu na E_{MS} .

Mjerenje pojedinačnih elektrodnih potencijala, E_j , pri protjecanju struje pokazuje da se i oni razlikuju od vrijednosti reverzibilnih ravnotežnih potencijala, E_r . Ova razlika naziva se **prenapon**, η :

$$\eta = E_j - E_r$$

Često se u realnim uvjetima elektrolize elektrode ne nalaze u dodiru samo s vlastitim ionima, već mogu biti prisutne i neke druge ionske vrste. U takvim slučajevima pri otvorenom električnom krugu ($j = 0$) na elektrodi se uspostavlja **miješani, korozijski ili mirujućí elektrodni potencijal**, E_{ok} , E_{kor} , E_o .

Razlika između elektrodnog potencijala, E_j i mirujućeg (korozijskog) potencijala elektrode naziva se **polarizacija**, η :

$$\eta = E_j - E_{ok}$$

*Odstupanje stvarnog potencijala elektrode od ravnotežnog potencijala neke reakcije koja se odvija na elektrodi jest **prenapon** te reakcije.*

*Odstupanje stvarnog potencijala od stacionarnog potencijala elektrode, pri otvorenom vanjskom električnom krugu, jest **polarizacija** elektrode.*

Uzroci polarizacije i prenapona

*Elektrokemijska reakcija je tipično **heterogena reakcija**, koja se odvija na međufaznoj granici metal-elektrolit, u kojoj dolazi do izmjene elektrona između pojedinih molekulskih ili ionskih vrsta i metala. Kod redoks-reakcije na elektrodi reagiraju ioni iz otopine, a produkt reakcije su opet ioni koji se vraćaju u otopinu; pri elektrokristalizaciji produkt reakcije se zadržava na elektrodi u obliku čvrste faze, dok pri elektrokemijskom otapanju čvrsta faza prelazi u ionskom obliku u otopinu. Pri stacionarnom stanju toka reakcije reagirajuća tvar mora proći kroz niz međustanja:*

- a) Elektroaktivne vrste (potencijal odredbeni ioni) do elektrodne površine dolaze difuzijom. Međutim, efekt električne migracije, iona pod utjecajem električnog polja koje vlada između elektroda, može biti značajan. U suvišku neutralnog elektrolita (drugih iona koji ne reagiraju na elektrodi) taj efekt može se zanemariti.
- b) Na površini elektrode može doći do adsorpcije difuzijom dopremljene tvari (fizikalna adsorpcija, kemisorpcija ili disocijativna adsorpcija).
- c) Ako u elektrolitnoj otopini postoji kemijska ravnoteža između dviju ili više komponenata otopine, a neka od njih elektrokemijski brže reagira na elektrodi od ostalih, ravnotežna koncentracija te vrste u blizini elektrode vrlo brzo će se iscrpiti. Daljnja elektrokemijska reakcija moći će se odvijati samo ako se *prvotno*, u okolini elektrode, kemijskom reakcijom stvara elektrokemijski aktivna, potencijal odredbena vrsta.
- d) Elektroaktivna vrsta koja se već nalazi na međufaznoj granici elektroda - elektrolit, tj. u elektrokemijskom dvosloju, može izmjenjivati naboj s metalom u jednom ili više stupnjeva ako ukupna elektrokemijska reakcija uključuje više reagirajućih vrsta ili više od jednog elektrona.

- e) Kada je krajnji produkt elektrokemijske reakcije netopljiv, kao u slučaju elektrokristalizacije (elektrodepozicije metala) ili elektronukleacije nove faze na elektrodi (oksid, sulfid, vodljivi polimer), neutralni atom ili molekula mora putovati od mjesta izbijanja do svog krajnjeg stabilnog stanja, mjesta ugradnje u kristalnu rešetku procesom površinske difuzije.
- f) Kada je krajnji produkt elektrokemijske reakcije topljiv, kao na primjer u slučaju redoks-reakcija ili razvijanja plinova, produkt se mora desorbirati ako je adsorbiran i difuzijom ukloniti iz okoline elektrode. Pri tome je neposredni produkt elektrokemijske reakcije podložan naknadnoj kemijskoj reakciji, kojom se stvara konačni reakcijski produkt.

Vrste prenapona (spori stupanj u elektrokemijskoj reakciji)

Ovisno o uzrocima nastajanja, to jest ovisno o karakteru sporog stupnja u elektrokemijskoj reakciji, mogu se razlikovati sljedeće vrste prenapona :

- a) *Elektrokemijski prenapon*, ili prenapon izmjene naboja, η_e povezan je sa samim elektrokemijskim stupnjem reakcije.
- b) *Difuzijski prenapon*, η_d nastaje kao posljedica spore difuzije elektroaktivne vrste kroz elektrokemijski dvosloj i time uzrokovano smanjenja lokalne koncentracije na elektrodnoj površini.
- c) *Reakcijski prenapon*, η_r nastaje kao posljedica lokalne promjene koncentracije elektroaktivne vrste zbog spore kemijske reakcije u kojoj se ta komponenta stvara, pa njena koncentracija postaje manja od ravnotežne.
- d) *Kristalizacijski prenapon*, η_k nastaje kod elektrokristalizacije u slučaju spore *površinske difuzije* adsorbiranih atoma (*adatom*), od mjesta izbijanja do mjesta ugradnje u kristalnu rešetku, kao i ako je potrebna dodatna energija za stvaranje novih centara kristalizacije - nukleusa.

Ohmska polarizacija, η_Ω koja se javlja zbog pada napona u elektrolitu i nije karakteristična za elektrodni proces, ali ulazi u skupnu vrijednost elektrodne polarizacije ako se ne kompenzira.

U literaturi se upotrebljavaju i pojmovi ***koncentracijski*** i ***aktivacijski*** prenapon.

Pod *koncentracijskim prenaponom* podrazumijeva se svaki prenapon izazvan promjenom lokalne koncentracije elektroaktivne komponente u elektrokemijskom dvosloju i, prema gornjoj podjeli, uključuje difuzijski i reakcijski prenapon.

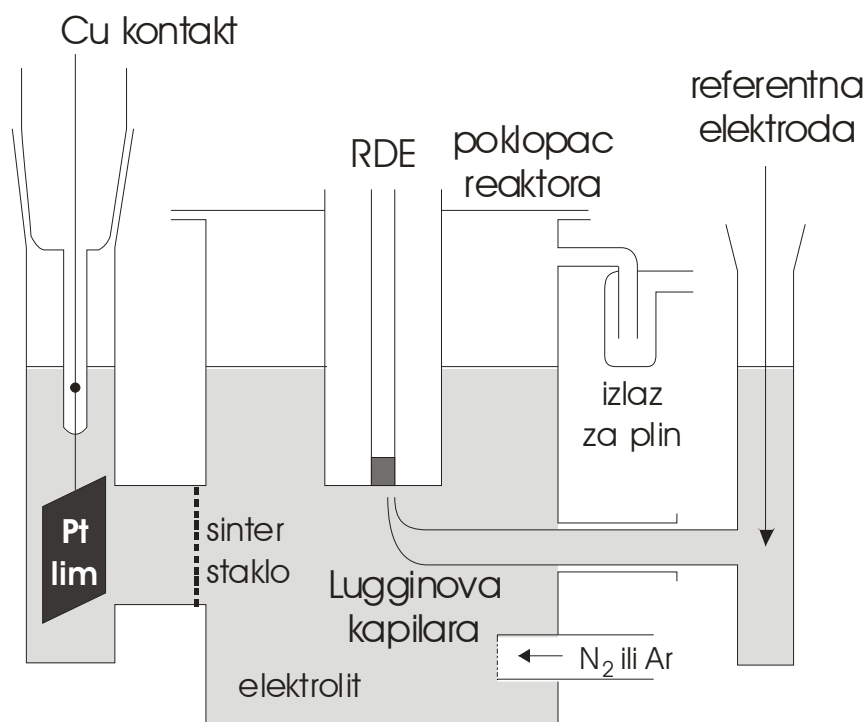
Pod *aktivacijskim prenaponom* podrazumijeva se onaj dio ukupnog prenapona koji preostaje ako se oduzme koncentracijski prenapon, dakle zbroj elektrokemijskog, kristalizacijskog i reakcijskog prenapona naknadne kemijske reakcije, ukoliko ova postoji. Naziv potječe od velike energije aktivacije koja je obično potrebna za te procese.

Prva podjela na različite vrste prenapona preciznija je i teorijski opravdanija. Druga je podjela praktičnija jer se koncentracijski i aktivacijski prenapon, ako se pojavljuju zajedno, mogu postojećim eksperimentalnim tehnikama odijeliti i svaki pojedinačno određivati. U velikom broju slučajeva, kada su kristalizacijski i reakcijski prenaponi neznatni ili ne postoje, aktivacijski i elektrokemijski prenaponi su jednaki.

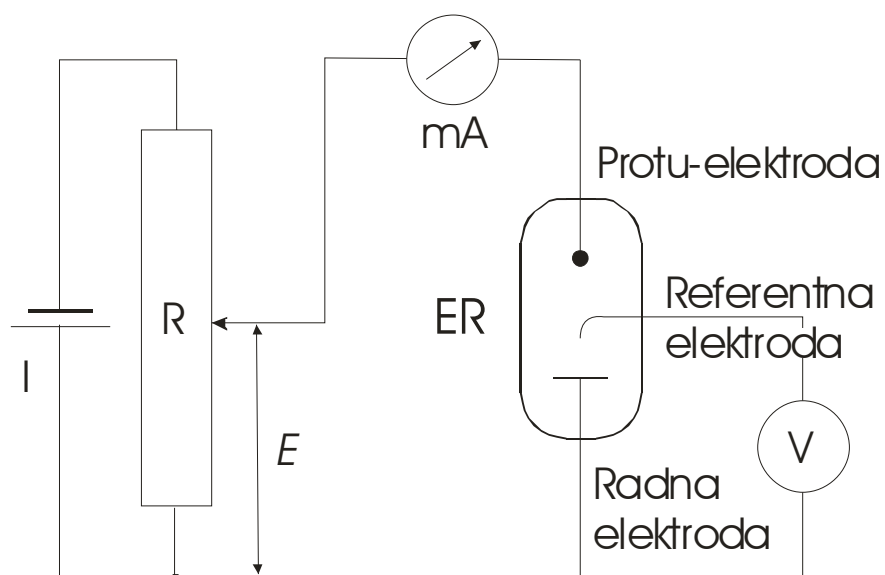
Budući da su uzroci pojave prenapona različite fizikalno-kemijske prirode, svaki od njih određuje drugačiju, specifičnu funkcionalnu ovisnost između prenapona i gustoće struje. *Usporedbom teorijskih η - j funkcija s eksperimentalno određenim struja-prenapon karakteristikama moguće je u ispitivanom sustavu odrediti vrstu prenapona, odnosno karakter sporog stupnja reakcije, koji je najveća prepreka odvijanju reakcije te određuje njenu brzinu.*

U teorijskoj analizi elektrodne reakcije koja se odvija na međufaznoj granici elektroda - elektrolit najvažnije je razjasniti mehanizam i odrediti konstantu brzine reakcije. Kinetički parametri, koji su važni za analizu mehanizma elektrodne reakcije, mogu se dobiti samo ispitivanjem elektrokemijskog i reakcijskog prenapona. Stoga se kod istraživanja kojima je cilj analiza mehanizma reakcije eksperimenti izvode tako da se difuzijski prenapon može zanemariti ili se posebnim eksperimentalnim tehnikama odjeljuju i istražuju pojedinačne vrste prenapona.

Troelektroдни sustav



Elektrokemijski reaktor troelektrodnog tipa za snimanje struja-potencijal karakteristike, RDE – rotirajuća disk elektroda.



Skica električnog kruga za snimanje struja-potencijal karakteristike:

I - izvor struje,

R - promjenjivi otpornik,

mA - ampermetar,

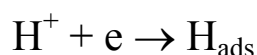
V – voltmetar,

E - narinuti napon,

ER - elektrokemijski reaktor.

ELEKTROKEMIJSKI PRENAPON

Osnovne postavke teorije elektrokemijskog prenapona dali su *Butler*, *Erdey-Gruz* i *Volmer*, a pretpostavljajući da je najsporiji stupanj pri katodnom razvijanju vodika reakcija prijelaza naboja:

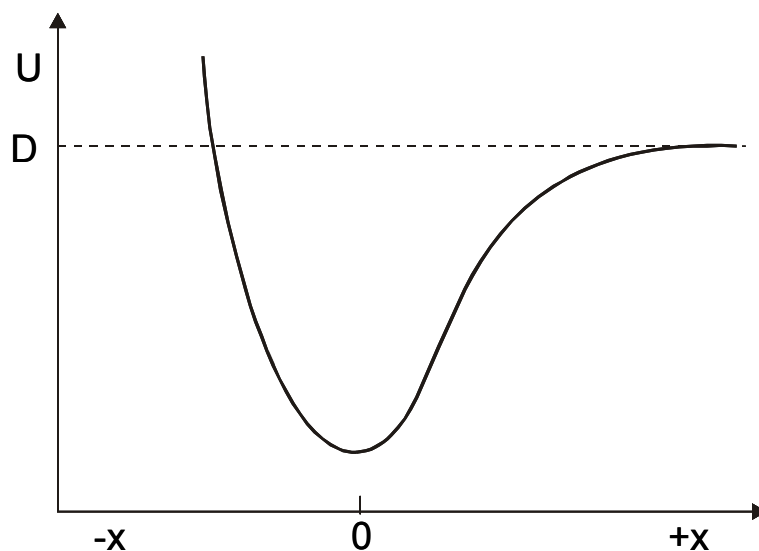


U elektrokemijskoj redox reakciji:



Ioni metala nalaze se u otopini u obliku kompleksa okruženi molekulama otapala (na primjer hidratizirani ion $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_x^{2+}$). Ion oscilira unutar svoje hidratacijske sfere zbog termičke energije.

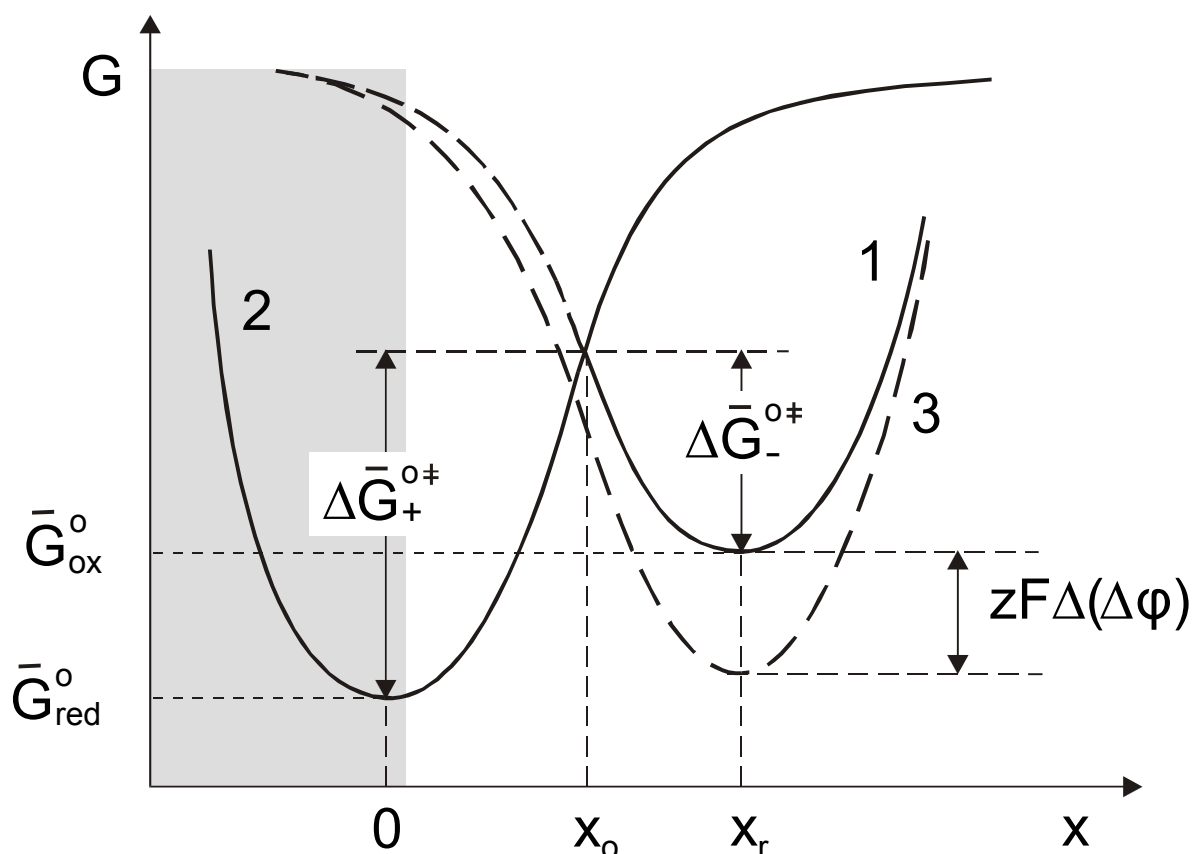
Njegova potencijalna energija promatrana u funkciji udaljenosti od ravnotežnog položaja, može se prikazati Morseovom krivuljom.



Morseova krivulja ovisnosti potencijalne energije sustava o udaljenosti od ravnotežnog položaja.

D - energija razlaganja (disocijacije) molekule.

Potencijalna energija, U je oblik energije potpuno pretvoriv u druge oblike. Može se smatrati da je U ekvivalentno standardnoj elektrokemijskoj Gibbsovoj energiji iona \bar{G}° .



Energijska barijera koja se suprotstavlja procesu izmjene naboja između elektrode i iona u otopini.

Krivuljom 1 prikazana je Morseova krivulja za ion u vanjskoj ravni Helmholtzovog dijela dvosloja ($x_r = x_2$).

Krivulja 2 predstavlja odgovarajuću Morseovu krivulju za osciliranje iona metala oko svog ravnotežnog položaja u kristalnoj rešetki.

Minimumi krivulja označavaju standardnu elektrokemijsku Gibbsovu energiju iona u otopini \bar{G}_{ox}° ili metalu \bar{G}_{red}° , u odnosu na vakuum.

Najmanji iznos energije, iznad prosječne energije početnog stanja, nužan da bi se dogodio prijelaz elektrona u smjeru otopina-elektroda, $\Delta\bar{G}_-^{0\neq}$, ili u smjeru elektroda-otopina, $\Delta\bar{G}_+^{0\neq}$, naziva se katodnom, odnosno anodnom *energijom aktivacije*, ili *standardnom Gibbsovom energijom aktivacije*.

Energije aktivacije anodnog i katodnog procesa, koji određuju elektrodni potencijal, nalaze se u odnosu:

$$\Delta\bar{G}_+^{0\neq} = \Delta\bar{G}_-^{0\neq} + \Delta\bar{G}^0 = \Delta\bar{G}_-^{0\neq} - RT \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

U slučaju polarizacije elektrode na neku vrijednost potencijala $\Delta(\Delta\varphi)$ ($\Delta\varphi$) je ravnotežni potencijal, a prema definiciji prenapona: $\Delta(\Delta\varphi) = \eta$, međusobni položaj minimuma krivulja, 1 i 2, će se promijeniti za iznos električne energije $zF\Delta(\Delta\varphi)$, krivulja 3.

Elektrokemijska standardna Gibbsova energija aktivacije (Gibbsova energija aktiviranog kompleksa) može se rastaviti na kemijsku i električnu komponentu:

$$\Delta\bar{G}_-^{0\neq} = \Delta G_-^{0\neq} + zF(\varphi_{x_0} - \varphi_2)$$

Razlika $\Delta\varphi = \varphi_{x_0} - \varphi_2$ koja utječe na energiju aktivacije, predstavlja jedan dio od ukupnog pada potencijala u Helmholtzovom dvosloju.

$$\varphi_{x_0} - \varphi_2 = \alpha(\varphi_M - \varphi_2) = \alpha\Delta\varphi$$

Slijedi:

$$\Delta\bar{G}_-^{0\neq} = \Delta G_-^{0\neq} + \alpha zF\Delta\varphi$$

Može se zaključiti da na energijsko stanje aktiviranog kompleksa, a preko njega na brzinu elektrokemijske reakcije neposredno utječe samo pad potencijala u Helmholtzovom dijelu dvosloja.

Budući da je $zF\Delta\varphi$ električna energija unesena u sustav stvaranjem razlike potencijala $\Delta\varphi$ u dvosloju, a $\alpha zF\Delta\varphi$ dio te energije utrošen za smanjenje energijske barijere, koeficijent α može se iskazati kao **koeficijent iskorištenja energije**. Uobičajen je i naziv **koeficijent** ili **faktor simetrije**.

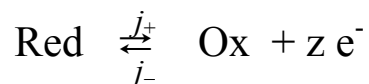
Na prijelaz naboja u jednom smjeru djeluje samo dio pada potencijala u Helmholtzovom dijelu dvosloja. Suma oba dijela iznosi jedan:

$$\alpha zF\Delta\varphi + (1 - \alpha)zF\Delta\varphi = zF\Delta\varphi$$

pri čemu je $(1 - \alpha)$ anodni, a α katodni koeficijent prijelaza; njih su u elektrokemijsku kinetiku uveli Volmer i Erday-Gruz.

Ako se pri anodnoj reakciji prijelaza naboja $\Delta\bar{G}_+^{0\neq}$ smanji za udio $(1 - \alpha)ZF\Delta\varphi$, tada će se pri istom potencijalu $\Delta\bar{G}_-^{0\neq}$ povećati za iznos $\alpha ZF\Delta\varphi$.

Brzina reakcije izmjene naboja



(j_+) je parcijalna anodna, a (j_-) je parcijalna katodna struja.

Ravnotežno stanje pri E_r definirano je uvjetom jednakosti parcijalnih struja:

$$j_+ = |j_-| = j_0$$

Brzina elektrokemijske reakcije izražava se kao gustoća struje:

$$j = z F v$$

gdje je v brzina kemijske reakcije.

$$v = -\frac{dn_{\text{ox}}}{dt} = k'_- a_{\text{ox}} \exp\left(-\frac{\Delta\bar{G}_-^{0\neq}}{RT}\right)$$

$$v = -\frac{dn_{\text{red}}}{dt} = k'_+ a_{\text{red}} \exp\left(-\frac{\Delta\bar{G}_+^{0\neq}}{RT}\right)$$

gdje su a_{ox} i a_{red} aktiviteti oksidirane i reducirane komponente, a $\Delta\bar{G}_-^{0\neq}$ i $\Delta\bar{G}_+^{0\neq}$ odgovarajuće Gibbsove energije aktivacije za izravnu i povratnu reakciju kada je pad potencijala u krutom dijelu dvosloja nula.

Parcijalne gustoće anodne i katodne struje u ovisnosti o potencijalu mogu se iskazati sljedećim relacijama:

$$j_+ = zFk'_+ a_{\text{red}} \exp\left[-\frac{\Delta G_+^{\text{o}\neq} - (1-\alpha)zF\Delta\varphi}{RT}\right]$$

$$j_- = zFk'_- a_{\text{ox}} \exp\left[-\frac{\Delta G_-^{\text{o}\neq} + \alpha zF\Delta\varphi}{RT}\right]$$

Anodna parcijalna gustoća struje (j_+) proporcionalna je aktivitetu reducirane komponente a_{red} , a katodna parcijalna gustoća struje (j_-) aktivitetu oksidirane komponente a_{ox} .

Na ravnotežnom potencijalu, E_r parcijalne gustoće struje se mogu iskazati kao gustoće struje izmjene, j_o :

$$j_o = zFk'_+ a_{\text{red}} \exp\left[-\frac{\Delta G_+^{\text{o}\neq} - (1-\alpha)zF\Delta\varphi_r}{RT}\right]$$

$$j_o = zFk'_- a_{\text{ox}} \exp\left[-\frac{\Delta G_-^{\text{o}\neq} + \alpha zF\Delta\varphi_r}{RT}\right]$$

Slijedi:

$$j_+ = j_o \exp\left[\frac{(1-\alpha)zF(\Delta\varphi - \Delta\varphi_r)}{RT}\right]$$

$$|j_-| = j_o \exp\left[-\frac{\alpha zF(\Delta\varphi - \Delta\varphi_r)}{RT}\right]$$

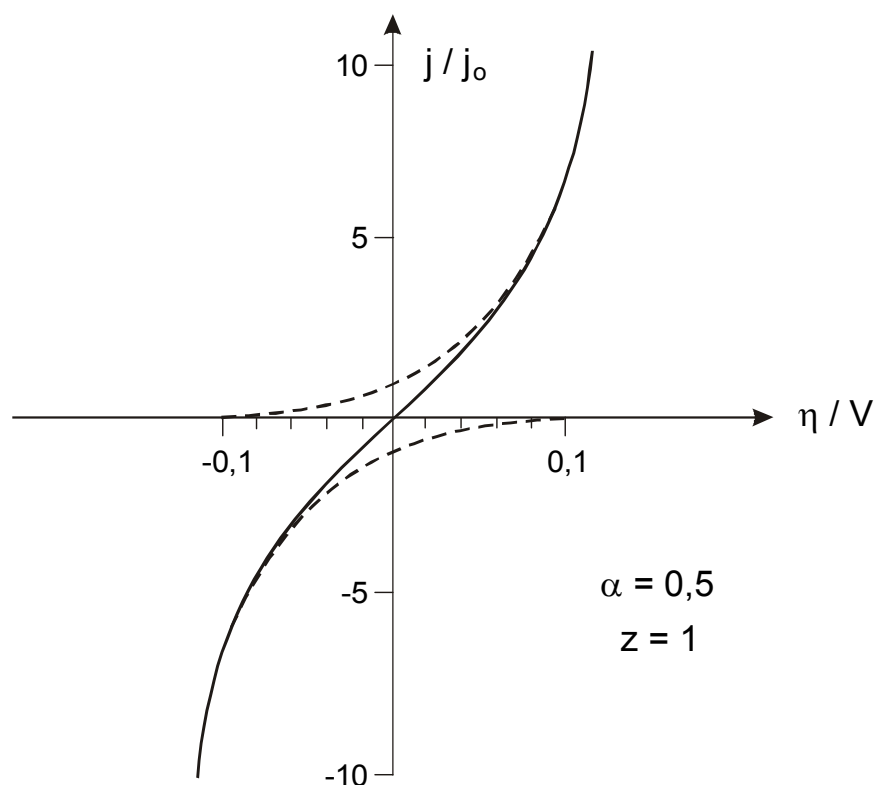
Razlike Galvanijevih potencijala $\Delta\varphi$ i $\Delta\varphi_r$ sadržane u gornjim jednažbama prelaze u mjerljivu veličinu elektrokemijskog prenapona:

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

Budući da je ukupna gustoća struje jednaka razlici anodne i katodne gustoće struje $j = j_+ - |j_-|$ dobiva se relacija koja daje vezu između ukupne struje koja teče kroz vanjski električni krug i elektrokemijskog (aktivacijskog) prenapona:

$$j = j_+ - |j_-| = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha)zF\eta_e}{RT} \right] - \exp \left(-\frac{\alpha zF\eta_e}{RT} \right) \right\}$$

To je *osnovna jednadžba elektrokemijske kinetike* poznata kao **Butler - Volmerova jednadžba**.



Reducirana gustoća struje, j/j_0 kao funkcija prenapona za reakciju u kojoj je spori stupanj izmjena naboja.

Isprekidane linije - parcijalna anodna i katodna reducirana gustoća struje.

Puna linija - rezultirajuća struja-potencijal (prenapon) karakteristika koju opisuje

Butler-Volmerova jednadžba.

Određivanje kinetičkih parametara (η , j_o , b_a , b_k i α) metodama:

Linearne polarizacije

U blizini ravnotežnog potencijala, ($\eta = 1...10$ mV), eksponencijalna Butler-Volmerova jednačba može se linearizirati:

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots; \quad e^{-x} = 1 - x + \frac{1}{2}x^2 + \dots$$

$$j = \left(j_o \frac{zF}{RT} \right) \eta_e$$

Nagib struja-potencijal krivulje u točki ravnotežnog potencijala E_r ($\eta = 0$) izvodi se iz gornje jednačbe:

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial j} \right)_{\eta \rightarrow 0} = \frac{RT}{zF} \frac{1}{j_o} = R_e$$

R_e je otpor prijelazu naboja i izravna je mjera brzine elektrokemijske reakcije.

Tafelovom metodom

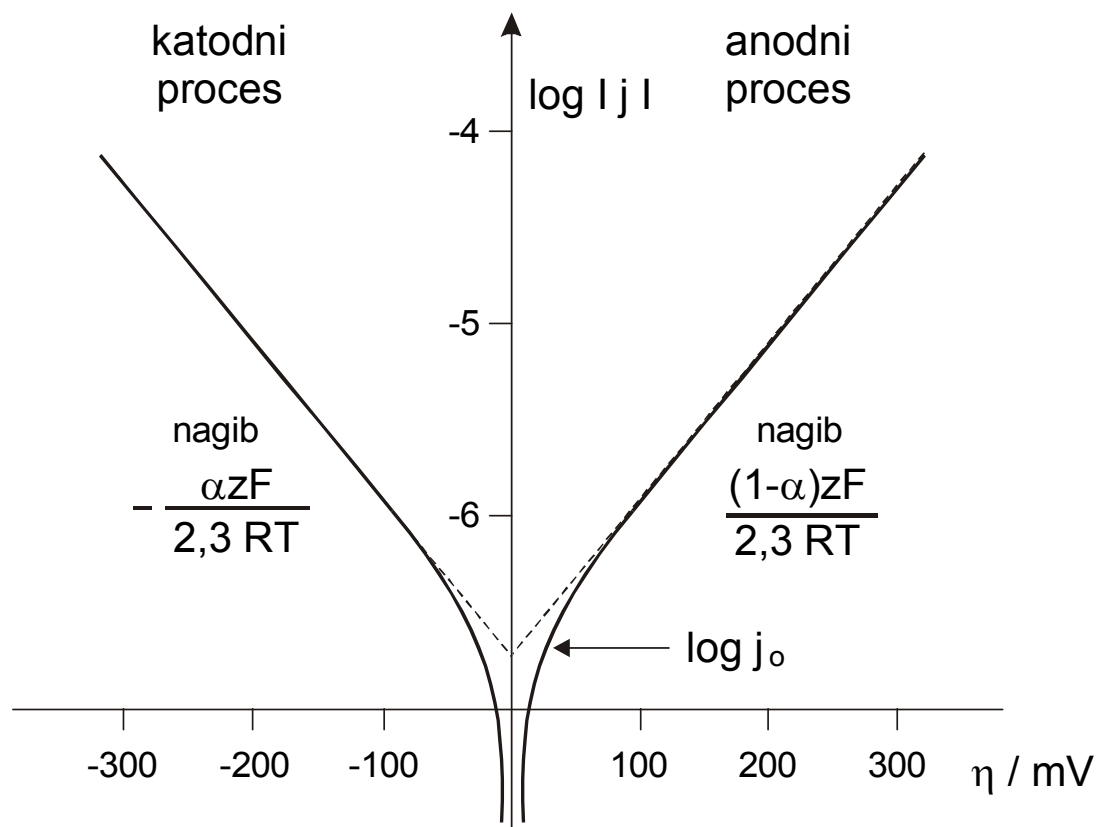
Tafelovo područje, $\eta > 120$ mV, suprotna parcijalna gustoća struje može se zanemariti., tj. $j = j_+$ odnosno $j = j_-$:

$$\ln j_+ = \ln j_o + \frac{(1-\alpha)zF\eta_e}{RT}$$

$$\ln j_- = \ln j_o - \frac{\alpha zF\eta_e}{RT}$$

Tu logaritamsku ovisnost između gustoće struje i prenapona dobio je Tafel empirijski u formi ovisnosti koja je poznata kao **Tafelova jednačba**:

$$\eta_e = a \pm b \ln j$$



Skica struja-potencijal karakteristike za elektrokemijsku reakciju pod aktivacijskom kontrolom.

Tafelove jednadžbe za katodni i anodni proces glase:

$$\eta = \frac{2,3RT}{\alpha zF} \log j_0 - \frac{2,3RT}{\alpha zF} \log j_-$$

$$\eta = \frac{2,3RT}{(1-\alpha)zF} \log j_0 + \frac{2,3RT}{(1-\alpha)zF} \log j_+$$

Konstante a i b imaju sljedeće značenje:

$$a_k = \frac{2,3RT}{\alpha zF} \log j_0 \quad ; \quad a_a = \frac{2,3RT}{(1-\alpha)zF} \log j_0$$

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

Na ravnotežnom potencijalu neke redoks elektrode vrijedi sljedeći odnos:

$$j_+ = |j_-| = j_0 = zFk_+ a_{red} \exp\left[\frac{(1-\alpha)zFE_r}{RT}\right]$$

$$= zFk_- a_{ox} \exp\left(-\frac{\alpha zFE_r}{RT}\right)$$

Na standardnom potencijalu, E_r^θ :

$$k^\theta = k_+ \exp\left[\frac{(1-\alpha)zFE_r^\theta}{RT}\right] = k_- \exp\left(-\frac{\alpha zFE_r^\theta}{RT}\right)$$

k^θ je **heterogena standardna konstanta brzine reakcije** (cm s^{-1}) u kojoj je sadržan standardni potencijal i koja povezuje i druge standardne uvjete ($a_{ox} = a_{red} = 1$; 25°C ; 10^5 Pa).

Njoj odgovara standardna struja izmjene:

$$j_0^\theta = zFk^\theta$$

$$j_0 = j_0^\theta a_{ox}^{(1-\alpha)} a_{red}^\alpha = zFk^\theta a_{ox}^{(1-\alpha)} a_{red}^\alpha$$

Podjela sustava na **reverzibilne** s $k^\theta > 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ i **ireverzibilne** s $k^\theta < 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$, te **kvazi-reverzibilne** sustave kod kojih je vrijednost k^θ između ovih granica, predstavlja vrlo nepreciznu podjelu.

Dijagnostički kriteriji

Sve eksperimentalno mjerljive veličine koje mogu poslužiti u analizi mogućeg mehanizma reakcije nazivamo *dijagnostičkim kriterijima*.

Nagibi Tafelovih pravaca

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial \log j_k} \right) = b_k = - \frac{2,3 RT}{\alpha_k F}$$

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial \log j_a} \right) = b_a = \frac{2,3 RT}{\alpha_a z F}$$

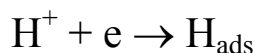
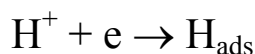
$$\alpha_k = \alpha z \quad \text{i} \quad \alpha_a = (1 - \alpha)z$$

gdje su α_k i α_a , - **koefficienti prijenosa**.

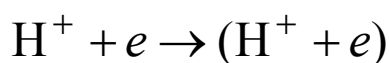
Pretpostavljajući da **faktor simetrije**, α ima vrijednost 0,5 moguće je odrediti z , broj elektrona koji sudjeluju u elementarnoj reakciji izmjene naboja.

Na 25 °C: $\frac{2,3 RT}{F} = 59,2 \text{ mV}$; kada u reakciji sudjeluje samo jedan elektron,

$z = 1$ nagib je $\approx 120 \text{ mV}$. Za $z = 2$ nagib bi bio $\approx 60 \text{ mV}$.

Stehiometrijski broj, ν 

tj. ako se, za stvaranje jedne molekule H_2 moraju stvoriti dva aktivirana kompleksa, zasebnim reakcijama između iona H^+ i elektrona:



Spori stupanj koji određuje brzinu ukupne reakcije mora se ponoviti ν puta, tada je za stvaranje jednog aktiviranog kompleksa potrebno provesti samo ν -ti dio ukupne reakcije.

Tafelovi koeficijenti sada glase:

$$b_k = -\frac{2,3\nu RT}{\alpha z F} \quad \text{i} \quad b_a = \frac{2,3\nu RT}{(1-\alpha)z F}$$

odnosno koeficijenti prijelaza su:

$$\alpha_k = \frac{\alpha z}{\nu} \quad \text{i} \quad \alpha_a = \frac{(1-\alpha)z}{\nu}$$

Veličina ν , koja pokazuje koliko puta se odvija spori stupanj da bi se ukupna reakcija dogodila jedanput, naziva se ***stehiometrijski broj*** :

$$\nu = j_o \frac{zF}{RT} \left(\frac{d\eta}{dj} \right)_{\eta \rightarrow 0}$$

Parsons je pokazao da se stehiometrijski broj može određivati i na osnovu relacije:

$$\frac{z}{\nu} = \frac{2,3 RT}{F} \left(\frac{1}{b_a} - \frac{1}{b_k} \right)$$

KINETIKA RAVNOMJERNE KOROZIJE

Vrste korozije su najčešće grupirane u dvije skupine:

a) ravnomjerna korozija

b) lokalizirana korozija

U analizi kinetike korozijskih reakcija, ograničit ćemo se na diskusiju ravnomjerne korozije, kada se korozijski napad odvija homogeno na cijeloj površini metala.

U već razmatranim redoks-sustavima, npr. Zn^{2+}/Zn , ravnotežni potencijal koji se uspostavlja na otvorenom strujnom krugu određen je jednakošću parcijalne anodne i parcijalne katodne struje.

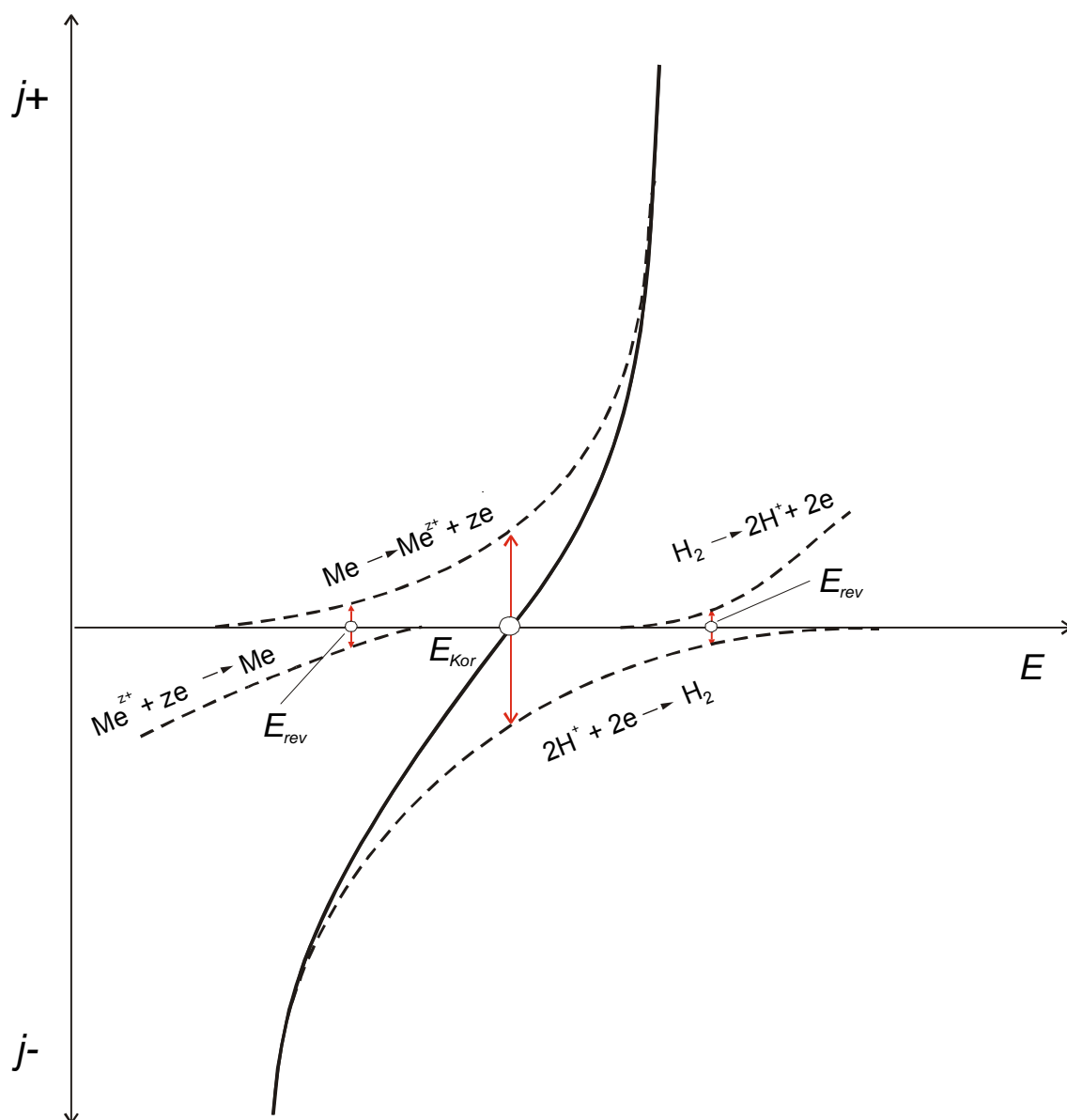
Ova ravnoteža iskazuje se kao:

$$j_+ = |j_-| = j_0 \quad \text{kod } E_r$$

Međutim, brojne elektrokemijske reakcije bitno su složenije budući da se na elektrodama istovremeno odvija više elektrokemijskih reakcija.

Najjednostavniji primjer takvih reakcija je **elektrokemijska korozija metala**.

Na potencijalu otvorenog kruga uspostavlja se stacionarno stanje između dva redoks-sustava definirana dvjema ravnotežama s četiri parcijalne reakcije, dvije anodne i dvije katodne. Za slučaj korozije nekog elektronegativnog metala u kiselom mediju tu su reakcije otapanja metala i ionizacije vodika i reakcije taloženja metala i izlučivanja vodika (vidi skicu *struja-potencijal karakteristike*).



Skica struja-potencijal karakteristike procesa korozije nekog elektronegativnog metala u kiselom mediju.

Pune linije – krivulja za struju koja teče kroz vanjski krug,
crtkane linije – parcijalne krivulje za pojedinačne procese.

Wagner i Traud razradili su ovaj problem s kinetičkog stajališta i postavili princip aditivnosti parcijalnih procesa. Prema njima, zbroj brzina (odnosno gustoća struja) svih parcijalnih (pojedinačnih) katodnih i anodnih reakcija mora biti jednak nuli:

$$\sum j_a = \sum |j_k| = 0$$

Potencijal koji se uspostavlja na svakoj elektrodi, kada nije polarizirana strujom iz vanjskog izvora, uvjetovan je ovom pravilnošću i naziva se ***mješoviti potencijal***.

Primjena ovog principa može se pokazati na primjeru korozije nekog elektronegativnog metala uz razvijanje vodika. Stacionarne polarizacijske krivulje za taj slučaj prikazane su na slici. Pune linije odgovaraju krivulji dobivenoj eksperimentalnim mjerenjem (ovisnost potencijala o struji koja teče kroz vanjski krug), crtkane linije odgovaraju parcijalnim krivuljama za pojedinačne procese.

Bitan uvjet pri tome je termodinamički uvjet korozije, tj. ***ravnotežni potencijal katodnog procesa mora biti pozitivniji od ravnotežnog potencijala metala u razmatranoj elektrolitnoj otopini***, određenog sastava i pH vrijednosti.

Budući da je u slučaju reakcije razvijanja vodika kao i u slučaju anodnog otapanja metala spori stupanj *prijelaz naboja* (elektrokemijski prenapon), u prikazanom koordinatnom sustavu ($\log j$ vs. E) nalaze se odgovarajući Tafelovi pravci za svaki pojedinačni proces.

Na slici, u $\log j$ prema E koordinatama, pogodnim za analizu tzv. Tafelovom metodom, prikazan je proces otapanja i taloženja nekog elektronegativnog metala (*krivulje 1 i 2*) s odgovarajućom gustoćom struje izmjene, $j_{o,M}$, i proces razvijanja i ionizacije vodika na istom metalu (*krivulje 4 i 3*), sa svojom strujom izmjene, $j_{o,H}$.

Iz dijagrama se jasno vidi da se katodna krivulja razvijanja vodika (3) i anodna krivulja otapanja metala (1) na jednom mjestu međusobno sijeku.

Upravo na potencijalu koji odgovara ovom presjeku ispunjen je uvjet jednakosti katodne i anodne struje, pa se ovaj **miješani potencijal**, koji se na elektrodi uspostavlja spontano na otvorenom strujnom krugu, naziva češće korozijski ili mirujući potencijal, a označava se s E_{kor} , E_o ili E_{ok} .

U korozijskoj kinetici elektrodnih reakcija stacionarno stanje sustava definirano je sljedećim uvjetom:

$$\Sigma j_a = \Sigma j_k = j_{\text{kor}} \quad \text{kod } E_{\text{kor}}$$

Wagner-Traudova teorija miješanog potencijala zapravo je samo dosljedna primjena istih principa, primijenjenih pri definiranju ravnotežnog potencijala za jednostavan elektrodni sustav, kada je ovaj potencijal bio određen jednakošću parcijalne katodne i anodne struje za promatranu reakciju.

Pri katodnoj polarizaciji,

$$\eta_k = (E_j - E_{\text{kor}})$$

razlikuju se posebne vrijednosti prenapona, *anodni prenapon metala*,

$$\eta_{a,M} = (E_j - E_{r,M})$$

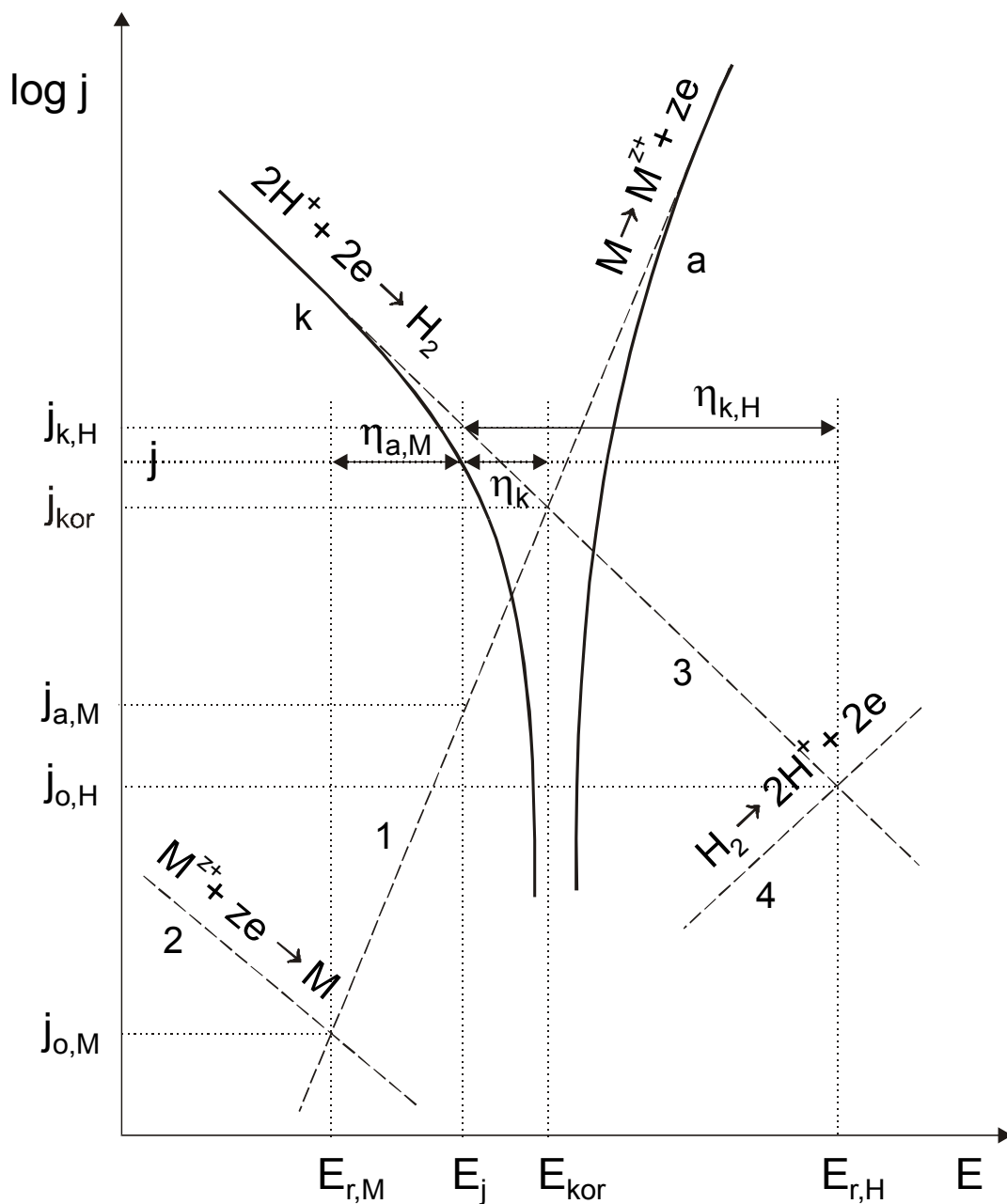
i *katodni prenapon razvijanja vodika*,

$$\eta_{k,H} = (E_j - E_{r,H})$$

Pri ovoj vrijednosti katodne polarizacije vanjska struja je:

$$j = j_{a,M} - j_{k,H}$$

Neposredno slijedi da će brzina razvijanja vodika biti veća nego pri korozijskom potencijalu, a brzina otapanja metala manja nego pri korozijskom potencijalu.



Stvaranje mješovitog potencijala na elektrodi pri istovremenom odvijanju dva suprotna elektrokemijska procesa.

Isprekidane linije - parcijalne krivulje za pojedinačne procese.

Pune linije - krivulje za ukupnu struju.

Osnovne jednačbe elektrokemijske korozije – određivanje kinetičkih parametara

Wagner i Traud, kao i Oldham i Mansfeld, a kasnije i mnogi drugi, pokazali su da se i za korozijski proces - *ako su anodna i katodna reakcija kontrolirane prijenosom naboja (aktivacijska polarizacija)* - može primijeniti jednačba:

$$j = j_{\text{kor}} \left\{ \exp \left[\frac{2,3(E - E_{\text{kor}})}{b_a} \right] - \exp \left[-\frac{2,3(E - E_{\text{kor}})}{b_k} \right] \right\}$$

koja je po svojoj suštini **Butler-Volmerova jednačba**.

j je gustoća ukupne struje ($j = j_a - j_k$) koju možemo registrirati u vanjskom krugu, a b_a i b_k su Tafelovi nagibi za anodni i katodni proces.

Prema Vetterovoj definiciji razlika potencijala u eksponencijalnim članovima ($E = E_{\text{kor}}$) predstavlja polarizaciju elektrode:

$$\eta = E - E_{\text{kor}}$$

Eksponencijalna ovisnost između struje polarizacije i prenapona pri $|\eta| = |E - E_{\text{kor}}| \gg RT/F$ dovodi do toga da jedan član u *Butler-Volmerovoj* jednačbi postaje zanemariv u odnosu na drugi, pa jednačba prelazi u **Tafelovu jednačbu**:

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

Slijedi zaključak da se Tafelova ovisnost eksperimentalno može naći samo u području većih polarizacija.

Ovo je vidljivo i sa slike ($\log j$ vs. E karakteristika) gdje se krivulje ovisnosti vanjske struje o potencijalu asimptotski približavaju pravim linearnim ovisnostima. Ekstrapolacija anodne ili katodne polarizacijske krivulje do korozijskog potencijala $E = E_{\text{kor}}$, daje izravno gustoću korozijske struje:

$$j_{\text{kor}} = \sum_j (j_+, j)_{E=E_{\text{kor}}} = \sum_j (j_-, j)_{E=E_{\text{kor}}}$$

Metoda linearne polarizacije

Tafelova metoda analize korozijskih kinetičkih parametara zahtijeva snimanje struja – potencijal karakteristika u širokom području potencijala:

$$|\eta| = |E - E_{\text{kor}}| \gg RT / F$$

Velike polarizacije mogu biti uzrokom ireverzibilnih promjena u korozijskom sustavu i iskrivljavanja rezultata zbog absorpcije vodika (pojava vodikove krtosti metala) i nekontroliranog povećanja hrapavosti elektrodne površine kao posljedice intenzivnog otapanja metala ili razvijanja kisika.

Ove promjene moguće je izbjeći analizom korozijskih kinetičkih parametara u blizini korozijskog potencijala, pri čemu se koristi, tzv. metoda linearne polarizacije ($|\eta| = \pm 5-10 \text{ mV } E_{\text{kor}}$) ili metoda polarizacijskog otpora, R_p .

Polarizacijski otpor, R_p , definiran je kao tangenta polarizacijske krivulje na korozijskom potencijalu, tj. kada $\eta \rightarrow 0$ i može se mjeriti pod stacionarnim i nestacionarnim uvjetima polarizacije, koristeći niske amplitude naponskog signala, ($|\eta| = \pm 5-10 \text{ mV vs. } E_{\text{kor}}$:

$$R_p = \left(\frac{dE}{dj} \right)_{E=E_{\text{kor}}}$$

U području niskih vrijednosti prenapona eksperimentalni rezultati mogu se opisati samo primjenom Butler-Volmerove jednadžbe. Za prenapone od 5-10 mV može se s dovoljnom točnosti izvesti, tzv. linearna aproksimacija, ako se eksponencijalni članovi razviju u niz ($e^x = 1 + x + \frac{1}{2} x^2 + \dots$).

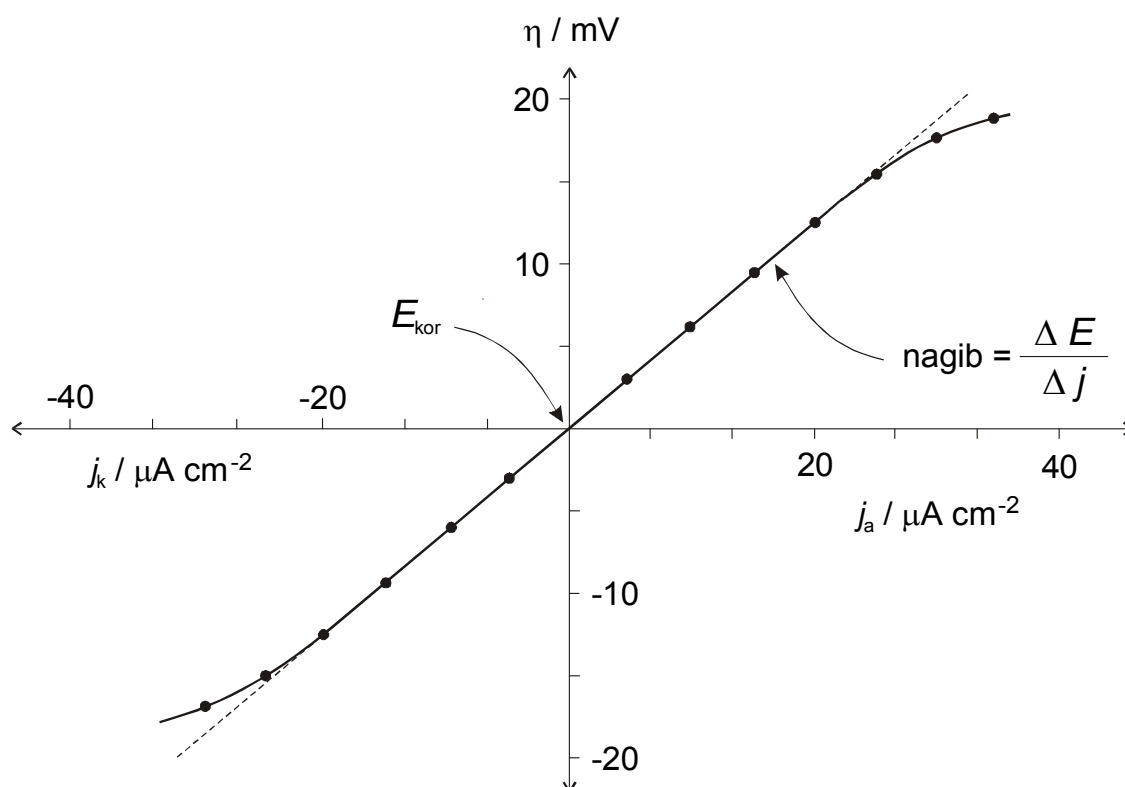
Nakon sređivanja dobiva se jednadžba oblika

$$j_{\text{kor}} = \frac{b_a \times b_k}{2,303 (b_a + b_k)} \cdot \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p}$$

poznata kao **Stern-Gearyeva jednadžba**.

Ako je katodni proces pod difuzijskom kontrolom jednadžba se reducira na oblik:

$$j_{\text{kor}} = \frac{b_a}{2,203} \frac{1}{R_p}$$



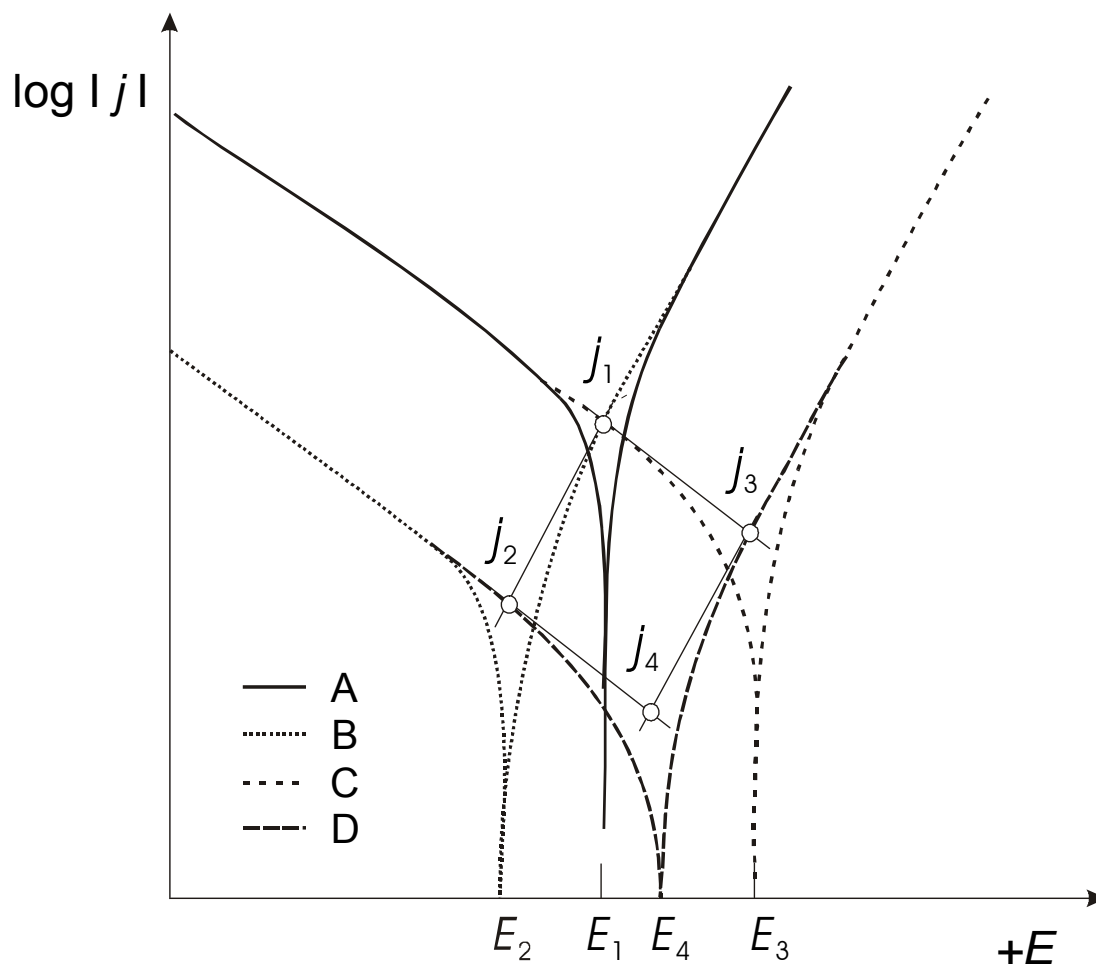
Određivanje polarizacijskog otpora iz nagiba linearnog dijela
struja – potencijal krivulje

Na brzinu korozije može se utjecati i izmjenom sastava elektrolitne otopine. Sve one promjene sastava otopine koje dovode do toga da struje izmjene anodnog i katodnog procesa budu što manje, a nagibi polarizacijskih krivulja za ove pojedinačne procese što veći, imat će za rezultat presjek ovih krivulja (Tafelovih pravaca) kod manjih vrijednosti gustoća struje, a time će i brzina korozije biti manja.

Ovo se može postići dodatkom inhibitora korozije (vidi struja potencijal karakteristiku s i bez prisutnosti inhibitora za razmatrani slučaj korozije metala u kiselom mediju) ili smanjenjem koncentracije elektroaktivne vrste koja sudjeluje u katodnoj reakciji (u ovom primjeru iona H^+). Primjerice, s povećanjem pH vrijednosti otopine kao rezultat adsorpcije OH^- iona, ili direktne reakcije s metalnim ionima, na površini metala stvara se film odgovarajućeg metalnog oksidohidroksida, koji sprječava daljnje otapanje metala i uzrokuje prijelaz metala iz aktivnog stanja korozije u pasivno stanje.

Sve elektrokemijske tehnike za određivanje brzine korozije temelje se na Faradayevim zakonima, koji dovode u vezu maseni fluks po jedinici površine i vrijeme sa strujnim fluksom.

Najveća prednost elektrokemijskih metoda je relativno kratko vrijeme mjerenja, visoka točnost i mogućnost kontinuiranog praćenja brzine korozije. Većina komercijalnih instrumenata kao i korozijski monitoring, npr. u protočnim reaktorima temelje se na određivanju (mjeranju) polarizacijskog otpora, R_p .



Skica struja-potencijal dijagrama koja prikazuje utjecaj inhibitora na gustoću korozijske struje i korozijski potencijal nekog elektronegativnog metala u kiselom mediju.

A – bez inhibitora i u prisutnosti tri različita aditiva koji inhibiraju,
 B – katodni proces, C – anodni proces dok aditiv D – inhibira oba procesa

KVANTNO ORJENTIRANA ELEKTROKEMIJA

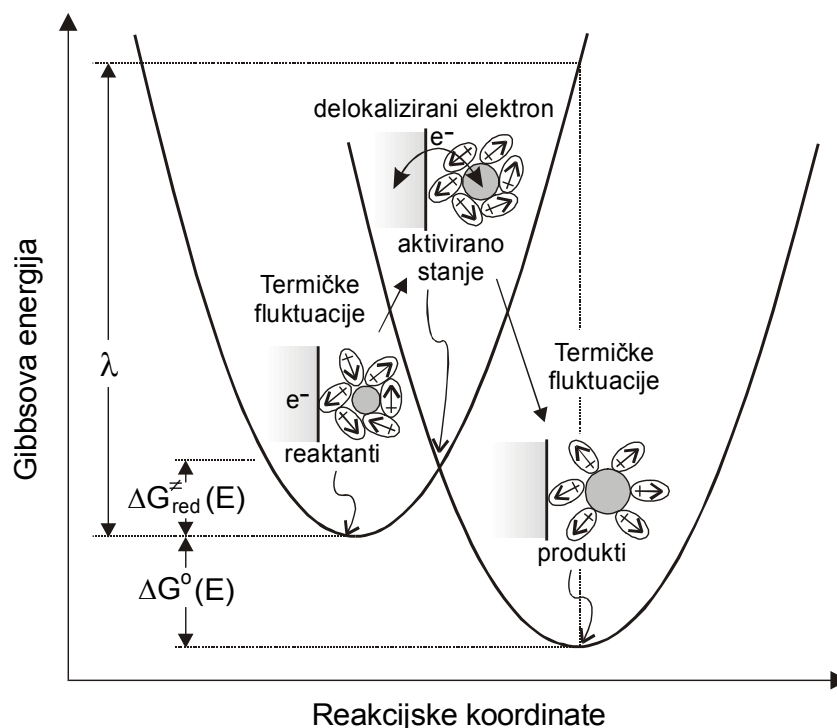
Model promjenjivih energijskih nivoa elektronskog prijelaza

Marcus-Levich-Gerischerov model elektrokemijskog prijelaza na vanjskoj sferi

Utjecaj Gibbsove energije na kinetiku reakcija elektronskog prijelaza na vanjskoj sferi prvi puta je na molekulskom nivou detaljno proučio Marcus i za elektrokemijske i za bimolekulske reakcije. ***Za dostignuća na tom području znanosti Marcusu je dodijeljena Nobelova nagrada 1992. godine.*** Elektrokemijski slučaj koji će biti ovdje razmatran proučavao je Marcus, a neovisno o njemu Levič u Sovjetskom Savezu te Gerischer u Njemačkoj.

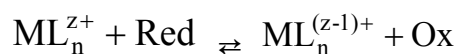
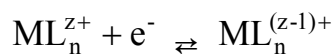
Osnovna karakteristika elektronskog prijelaza na vanjskoj sferi, bilo da se radi o elektronskom prijelazu između elektrode i molekulskog mjesta, bilo da se radi o prijelazu između dva molekulska mjesta, jest razlika između egzaktna strukture reaktanata uključujući njihovu okolinu i produkata uključujući njihovu okolinu. Kao što je shematski prikazano na slici, razlika u strukturama stvara barijeru koja otežava prijelaz elektrona između dva mjesta.

Popratna energija aktivacije dio je tzv. **energije reorganizacije λ** , koja odgovara radu potrebnom da reaktanti zajedno sa svojom okolinom poprime ravnotežne strukture produkata i njihove okoline, bez prijelaza elektrona. Vrijednost λ prikazana je na slici.

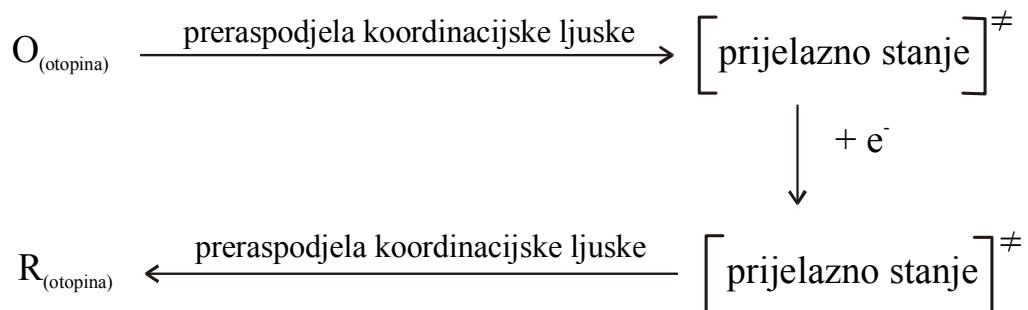


Skica prijelaza naboja s elektrode od metala na molekulski akceptor koja prikazuje promjenu strukture akceptora i orijentaciju dipola otapala koji ga okružuje.

U tom modelu težište je na promjeni energijskih nivoa zbog termički uzrokovanog gibanja otapala i/ili molekula liganda oko reaktanta. Model je jednako primjenjiv na jednostavne elektrodne reakcije ili homogene reakcije elektronskog prijelaza na vanjskoj sferi; bitna karakteristika oba tipa reakcija je da unutarnja koordinacijska sfera reaktanta ostaje netaknuta i ne dolazi do pucanja ili stvaranja veza za vrijeme procesa elektronskog prijelaza, tj.:

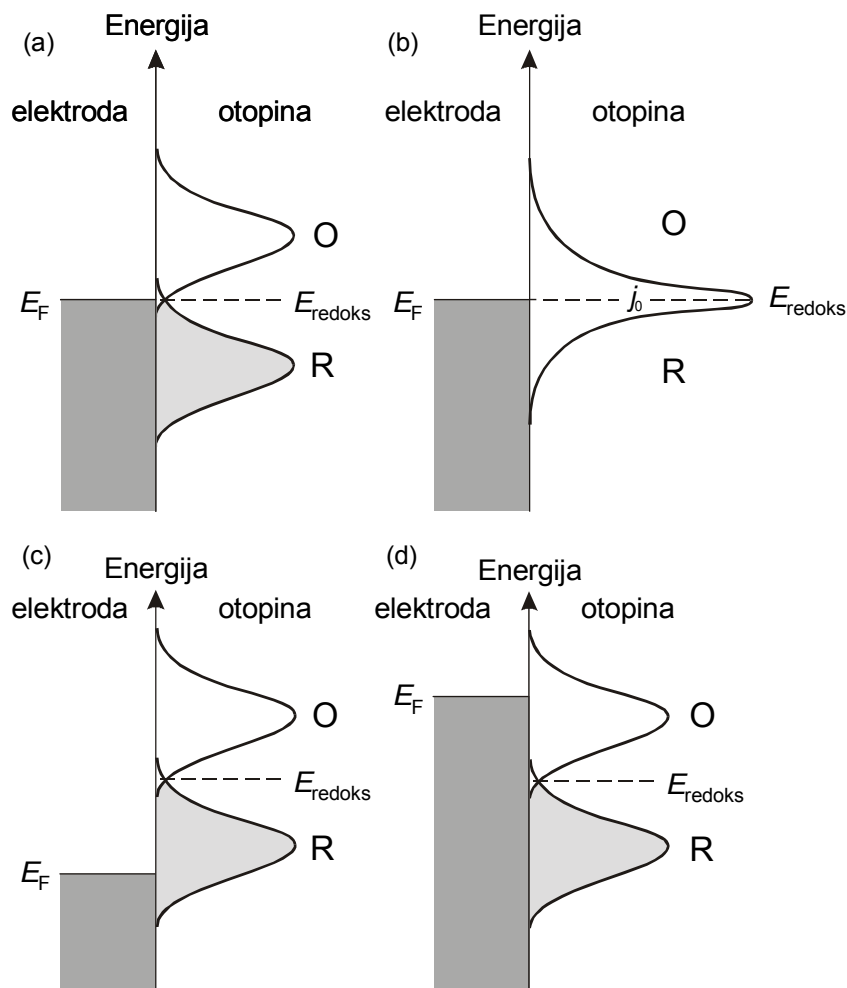


Prijelaz elektrona odvija se kada se formira određena struktura zbog termički uzrokovanih vibracija i rotacija unutar reaktanta, stoga se proces prijelaza elektrona može prikazati kao:



Mehanizam pretpostavlja brz prijelaz elektrona u odnosu na promjene strukture reaktanta i produkta. To je svakako slučaj uzimajući u obzir da je karakteristično trajanje elektronskog prijelaza 10^{-16} s, dok je promjena duljine veze između liganda 10^{-14} s, a vrijeme preorijentiranja dipola otapala 10^{-11} s. U elektrodnoj reakciji također je potrebno da se u prelaznom stanju dostignu elektronski nivoi iste energije unutar elektrode, kao i na oksidiranim i reduciranim specijama u otopini. Drugim riječima, prijelaz elektrona događa se na nivoima iste energije između dvije faze.

Model se može i kvalitativno razmotriti energijskim dijagramima prikazanim na slici. *Na metalnoj strani međufazne granice postoji velik broj delokaliziranih energijskih nivoa vrlo blizu Fermijeveg nivoa. Obratno, u otopini su elektronski energijski nivoi reaktanta i produkta lokalizirani.* Energije pojedinih individualnih nivoa mijenjat će se u vremenu ovisno o gibanju liganda i molekula otapala oko centralnog iona ili molekule. Stoga je potrebno uzeti u obzir svaki elektronski energijski nivo kao funkciju raspodjele stanja (obično Gaussovu) oko "najvjerojatnije energije" i važno je prepoznati da takve krivulje raspodjele $W_O(E)$ i $W_R(E)$ opisuju promjenu u energijskim nivoima s vremenom.



Dijagram energijskih nivoa za ravnotežni potencijal (a) i (b) na pozitivnom prenaponu (c) na negativnom prenaponu (d). $W_O(E)$ i $W_R(E)$ su funkcije raspodjele stanja s maksimumom na energijskom nivou najvjerojatnijih energijskih konfiguracija oksidirajuće i reducirajuće komponente redoks-sustava E_O^0 i E_R^0 .

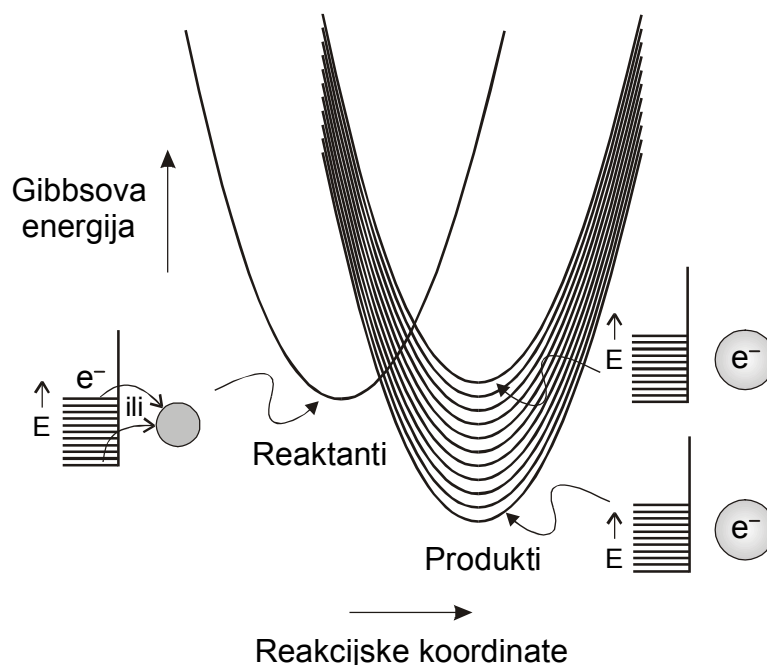
Očuvanje energije zahtijeva izmjenu elektrona na elektronskim stanjima iste energije i time zabranjuje prijenos naboja na energijske nivoe elektrolita koji leže izvan valentne vrpce metala. Energijski nivo elektrona u metalu ne mijenja se ako je nivo zaposjednut ili prazan. Velika razlika u energijskom položaju lokaliziranih zaposjednutih i nezaposjednutih stanja u elektrolitu nastupa zbog polarizacije otapala.

Na ravnotežnom potencijalu, slika (a), energije Fermijevog nivoa u metalu i redoks nivoa u otopini moraju biti iste, dok se gustoća struje izmjene određuje iz stupnja prekrivanja funkcija raspodjele za oksidirane i reducirane specije, vidi povećani prikaz za sliku (b).

Slike (c) i (d) prikazuju situacije na potencijalima pozitivnijim i negativnijim od ravnotežne vrijednosti potencijala. Zbog dosljednosti s ranijom raspravom, promjene na krivuljama kod pozitivnih i negativnih potencijala naznačene su uz pretpostavku da promjena potencijala uzrokuje samo promjene u energijskim nivoima specija u otopini. Međutim, bilo bi jednako točno pomaknuti Fermijev nivo metala u odnosu na potencijal i pretpostaviti da se redoks specije ne mijenjaju. Samo je važna razlika potencijala na međufaznoj granici.

Utjecaj visokih elektrodnih potencijala

Daleko od standardnog ravnotežnog potencijala, pri visokim pokretačkim energijama, elektroni pristižu iz više različitih elektronskih nivoa elektrode, kao što je ilustrirano na sljedećoj slici. Posljedično, konstante brzina za prijelaz elektrona između metalne elektrode i molekuskog mjesta više ne prate jednostavan Butler-Volmerov parametrizirani oblik s konstantnim koeficijentom simetrije, α . Aktivacijska energija ne može se konstantno smanjivati jer slobodna energija reakcije postaje sve negativnija. Na određenoj točki aktivacijska energija poprima vrijednost nula, a konstanta brzine prestaje se povećavati. (opaska: u slučaju intermolekulskog elektronskog prijelaza, brzina se može smanjiti kad pokretačka sila premaši energiju reorganizacije. Do te pojave ne dolazi kod prijelaza elektrona između metalne elektrode i molekuskog mjesta jer postoji kontinuitet slobodnih mjesta u metalu.



Dijagram koji ilustrira utjecaj (efekt) svih energijskih nivoa metala na prijelaz elektrona s elektrode na akceptor pri visokim potencijalima polarizacije elektrode.

Prema klasičnoj Marcusovoj postavci, koju je dalje razvio Levič, konstante brzina za reakcije redukcije ili oksidacije $k_{\text{red/ox}}$ mogu se izraziti kao integrali preko svih mogućih energijskih nivoa ε u metalu, što uzima u obzir broj nivoa po energijskom intervalu, tj. gustoću stanja $D(\varepsilon)$ i termičku vjerojatnost njihove zaposjednutosti elektronima:

$$k_{\text{red/ox}} = \nu \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[\frac{-\Delta G_{\text{red/ox}}^*}{RT}\right] \frac{D d\varepsilon}{1 + \exp\left(\frac{\pm \varepsilon}{RT}\right)}$$

gdje:

$$\Delta G_{\text{red/ox}}^*(\varepsilon) = \frac{\lambda \pm [\Delta G_{\text{redox}}^0(E) - \varepsilon]}{4\lambda}$$

Gornja jednačba, dokazano je, pogodna je za opisivanje elektronskih prijelaza u stvarnosti.

DIFUZIJSKI PRENAPON

Doprema reaktanata i odvođenje produkata s elektrodne površine nužno za kontinuirano odvijanje elektrokemijske reakcije.

Općenito, prijenos tvari može se odvijati preko tri mehanizma:

- (i) *difuzija*
- (ii) *konvekcija*
- (iii) *migracija*

Uvjeti čiste difuzije

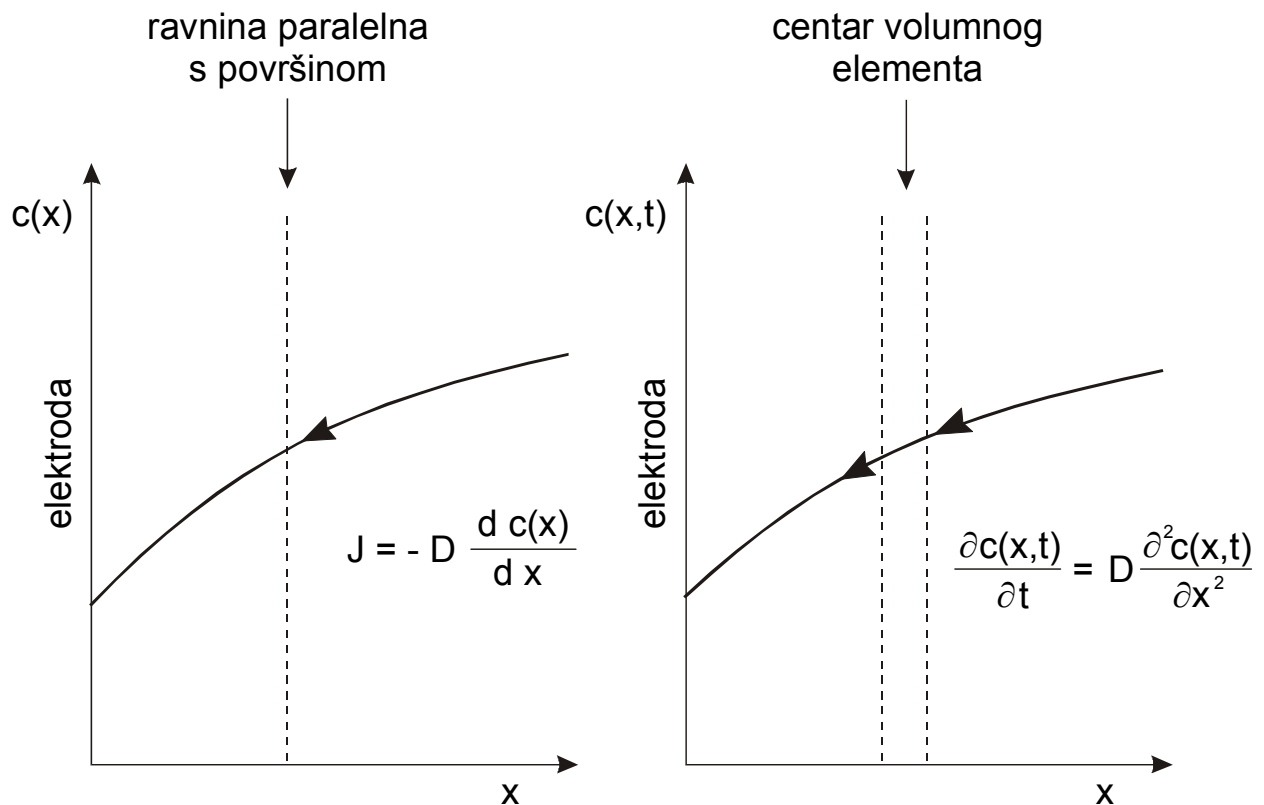
Najjednostavniji model koji prikazuje uvjete čiste difuzije je linearna difuzija na ravnim elektrodama.

Difuzija se kvantitativno prikazuje Fickovim zakonima koji se, u kontekstu linearne difuzije za ravnu elektrodu, mogu pisati u jednoj dimenziji. Brzina difuzije poznata je i kao difuzijski fluks, J izražen u $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Fickov prvi zakon glasi:

$$J = -D \frac{dc(x)}{dx}$$

gdje je $\frac{dc(x)}{dx}$ koncentracijski gradijent (pokretačka snaga difuzije), a D difuzijski koeficijent ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$). Negativni predznak označava smjer gibanja elektroaktivnih specija iz koncentriranijeg u razrijeđeniji dio otopine.



Fickovi zakoni difuzije: (a) prvi zakon (b) drugi zakon.

Drugi zakon opisuje promjenu koncentracije s vremenom, u elementu volumena koji je ograničen dvjema ravninama paralelnim s površinom.

Fickov drugi zakon stoga glasi:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}$$

ili, vektorski izraženo, u bilo kojem smjeru prostora:

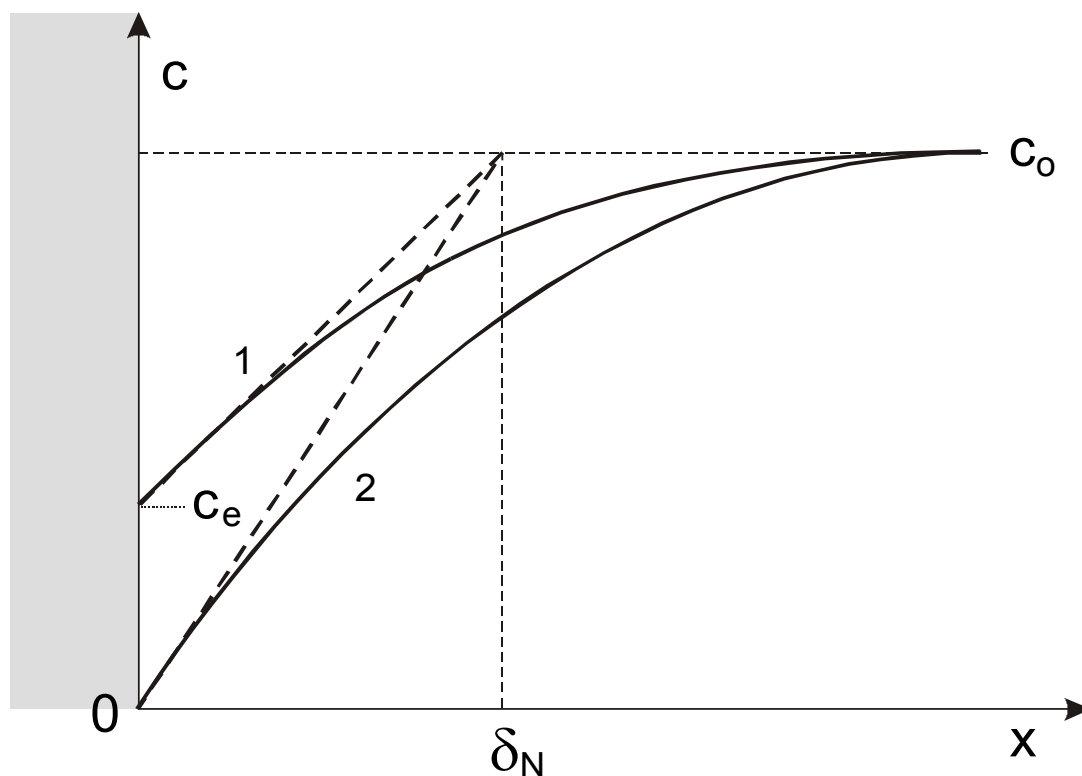
$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \times \mathbf{div grad}(c) = D \nabla^2 c$$

gdje je ∇^2 Laplaceov operator.

Difuzija pri stacionarnim uvjetima

Ako pretpostavimo da je gustoća struje izmjene (j_0) velika i da druge parcijalne reakcije nisu zakočene, tada će samo prijenos tvari do elektrode određivati brzinu reakcije. Između elektrodne površine i unutrašnjosti otopine formira se koncentracijski gradijent.

Nernstov difuzijski sloj - tanki granični sloj uz elektrodnu površinu, koji se može smatrati nepokretnim i koji postoji čak i pri vrlo intenzivnoj turbulenciji elektrolita u okolini elektrode. Potencijal odredbeni ioni kroz ovaj sloj do površine elektrode dolaze samo putem difuzije.



Da bi se mogao primijeniti prvi Fickov zakon, Nernst je uveo **debljinu difuzijskog sloja**, δ_N koja je jednaka onoj debljini koja bi se dobila za isti fluks kada bi koncentracijski gradijent bio konstantan, $\frac{\partial C}{\partial x} = \text{konst.}$, po dubini otopine i jednak onom koji postoji na samoj površini elektrode (isprekidana linija).

Krivulje 1 i 2 ne prikazuju realne koncentracijske profile.

Ako promatramo jedan elektrodni proces, na primjer katodni proces elektrodepozicije nekog metala, $\text{Me}^{z+} + ze \rightarrow \text{Me}^0$.

Brzina elektrokemijske reakcije ν_{er} , odnosno masa izreagirane tvari u jedinici vremena i po jedinici površine dana je odnosom:

$$\nu_{er} = \frac{j_k}{zF}$$

Ova masa nadoknađuje se masom koja za isto vrijeme dođe iz unutrašnjosti elektrolitne otopine, odnosno nadoknađuje se odgovarajućim difuzijskim fluksom, J_d . Za neku određenu koncentraciju iona uz elektrodu izjednačit će se brzina elektrodepozicije i difuzijski fluks:

$$\nu_{er} = J_d$$

Daljnijim odvijanjem eksperimenta na elektrodi se neće događati nove promjene kada se postignu stacionarni uvjeti rada elektrode, pa će i difuzijski prenapon imati stabilnu vrijednost.

$$D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{j_k}{zF}$$

$$j_k = zFD \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0}$$

U stacionarnom stanju prema Fickovom drugom zakonu, slijedi da je gradijent koncentracije u Nernstovom difuzijskom sloju debljine δ_N konstantan i jednak onome koji postoji na površini elektrode, $x = 0$ konstantan:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \textit{konst.}$$

Stoga se u izrazu za katodnu gustoći struje izraz $\frac{\partial c}{\partial x}$ može zamijeniti razlikom:

$$j_k = zFD \frac{c_0 - c_e}{\delta_N}$$

gdje je j_k gustoća katodne struje, c_0 koncentracija potencijal odredbenih iona u unutrašnjosti otopine i c_e koncentracija potencijal odredbenih iona na površini katode, za $x = 0$.

Pri potenciostatskom snimanju struja - potencijal krivulja s povećanjem narinutog potencijala, gustoće struje, povećava se koncentracijski gradijent dok se konačno pri $c_e = 0$ ne dosegne difuzijska granična struja j_d , koja se iskazuje relacijom:

$$j_d = \frac{zFD}{\delta_N} c_0 = zFk_m c_0$$

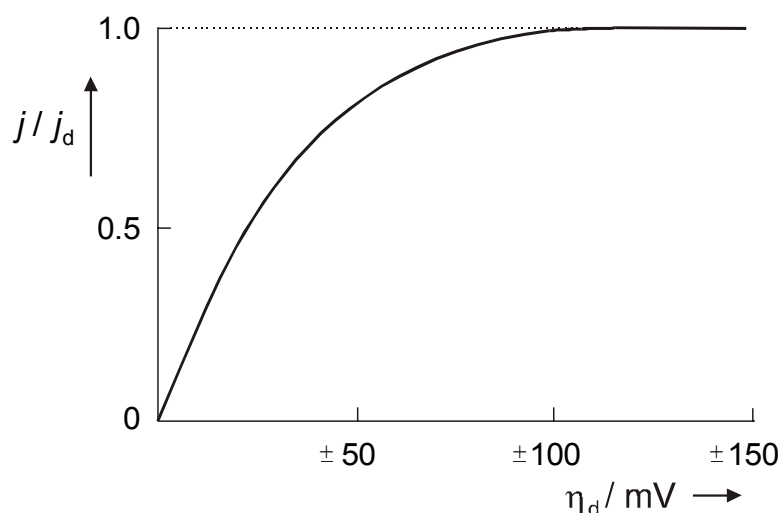
Daljnjim povećanjem potencijala struja više ne raste sve do sljedećeg elektrodnog procesa; ona je neovisna o potencijalu.

U gornjoj jednadžbi k_m (cm s^{-1}) je **koeficijent prijenosa tvari** i može se razmatrati kao konstanta brzine prijenosa tvari.

Kod konstantne temperature i debljine difuzijskog sloja δ_N , difuzijska granična struja je izravno proporcionalna koncentraciji iona u unutrašnjosti otopine ($j_d = k c_0$). Na toj ovisnosti temelji se nekoliko elektroanalitičkih metoda (polarografija, amperometrija).

Odnos koncentracija na površini elektrode i u unutrašnjosti otopine dobiva se iz odnosa j_k i j_d :

$$\frac{j_k}{j_d} = 1 - \frac{c_e}{c_0} \quad , \text{odnosno} \quad \frac{c_e}{c_0} = 1 - \frac{j_k}{j_d}$$



Reducirana difuzijska gustoća struje u ovisnosti o difuzijskom prenaponu.

Difuzijski prenapon definiran je relacijom:

$$\eta_d = E_j - E_r$$

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

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

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

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

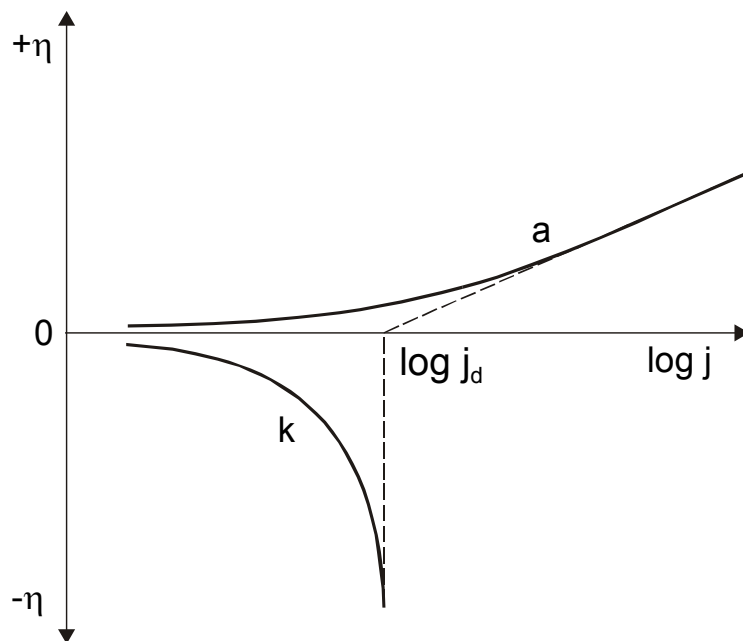
$$j_k = j_d \left[1 - \exp\left(\frac{zF\eta_d}{RT}\right) \right]$$

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

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

Za **anodni proces** otapanja metala pri vrijednosti anodne struje $j_a \gg j_d$, odnosno $j_a / j_d \gg 1$:

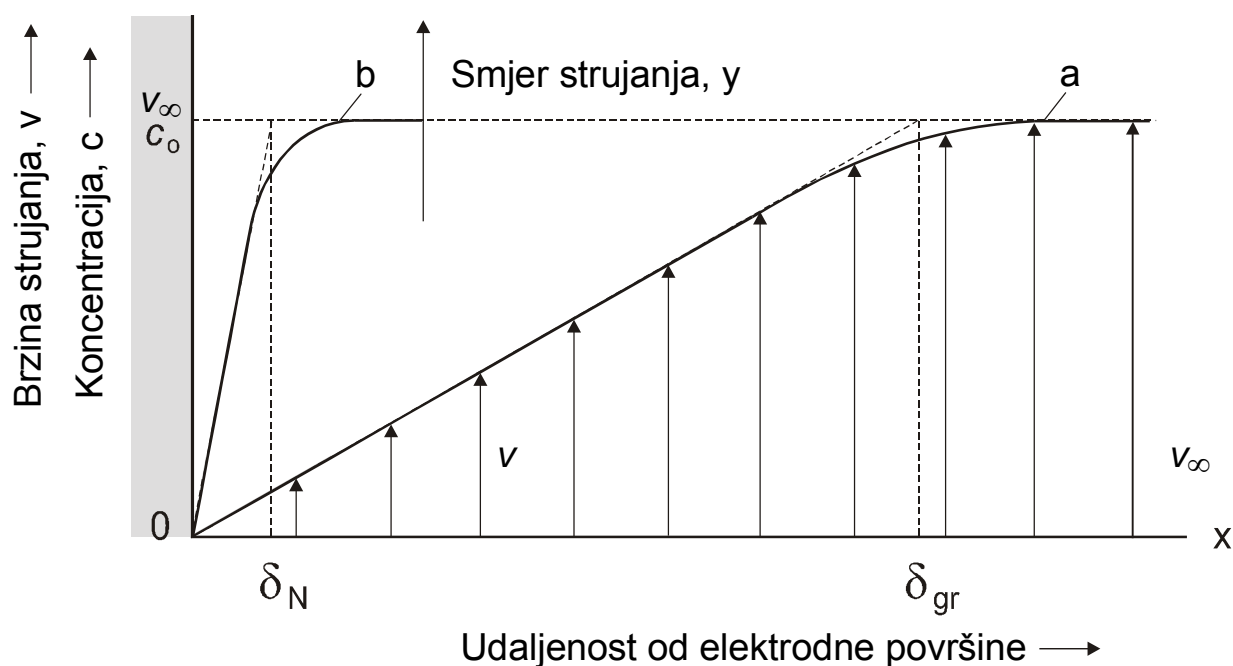
$$\eta = -\frac{RT}{zF} \ln j_d + \frac{RT}{zF} \ln j_a$$



Grafički prikaz ovisnosti difuzijskog prenapona o logaritmu gustoće struje
(k – za katodni proces, a – za anodni proces).

Teorija konvektivne difuzije

- Pretpostavka da je cijeli difuzijski sloj uz elektrodu debljine δ_N nepokretan, ne odgovara stvarnosti. Levič je u obradi tog problema krenuo od osnovnih postavki hidrodinamike.
- Sloj tekućine debljine δ_{gr} u kojem se mijenja brzina strujanja tekućine od nule, uz elektrodnu površinu, do konstantne vrijednosti u unutrašnjosti otopine naziva se **Prandtllov granični sloj**.



(a) Brzina strujanja i (b) koncentracijski gradijent
na površini ravne elektrode pri laminarnom strujanju.

Razmatrajući razne slučajeve u kojima se elektroda može nalaziti u odnosu na pokretnu otopinu, Levič je zaključio da rotirajući disk predstavlja površinu jednako dostupnu ionima iz otopine i matematički potpuno definiranu i ponovljivu.

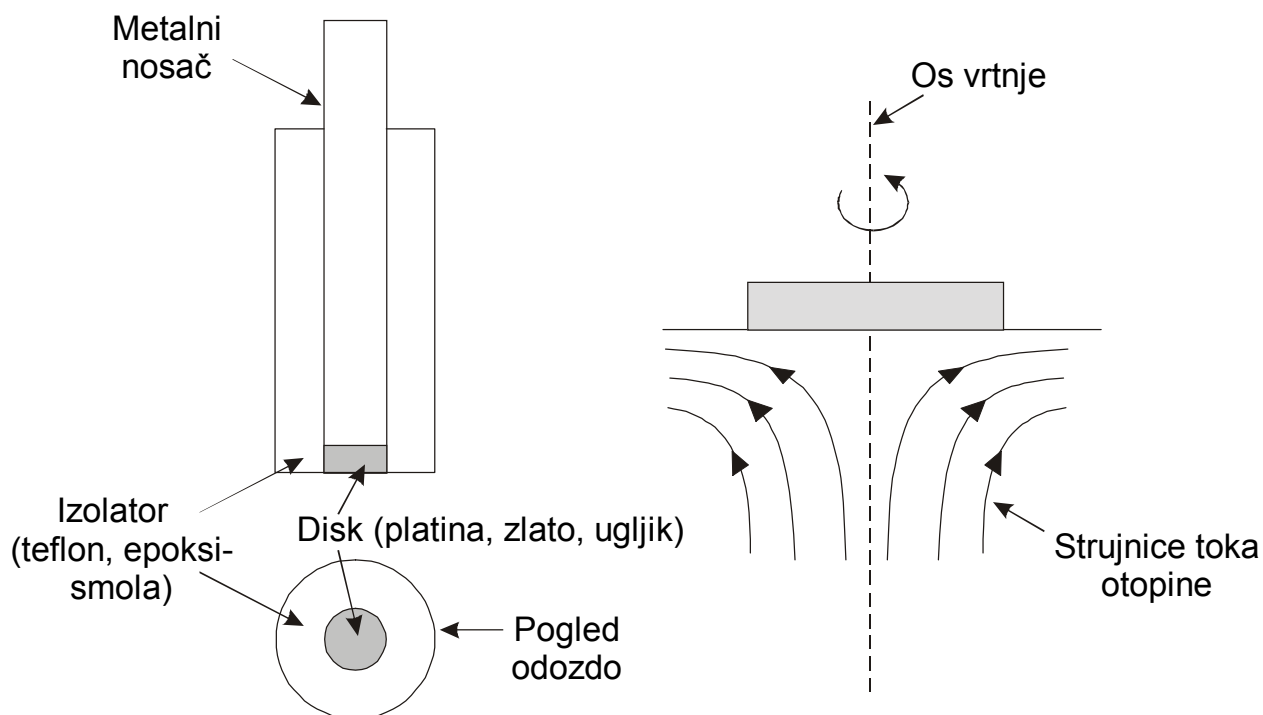
Levič je pokazao da se može primijeniti odnos:

$$\frac{\delta_N}{\delta_{gr}} \approx \left(\frac{D}{\nu} \right)^{1/3} \quad \text{odnosno} \quad \delta_N \approx 0,1 \delta_{gr}$$

Eksperimenti s konvektivnom difuzijom

Prijenos mase je kontroliran konvekcijom, premda se u obzir mora uzeti i difuzija.

Ovo se može ostvariti ako se koristi rotirajuća disk elektroda (RDE). Intenzitet strujanja otopine ovisi o **brzini okretanja** diska *kutnom brzinom* ($\omega = 2 \pi f$).



Skica rotirajuće disk-elektrode i prikaz strujnica otopine uz rotirajući disk.

Konvekcija potaknuta rotiranjem diska u elektrolitu.

Za RDE Levičeva teorija pokazuje da je debljina difuzijskog sloja:

$$\delta_N = 1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}$$

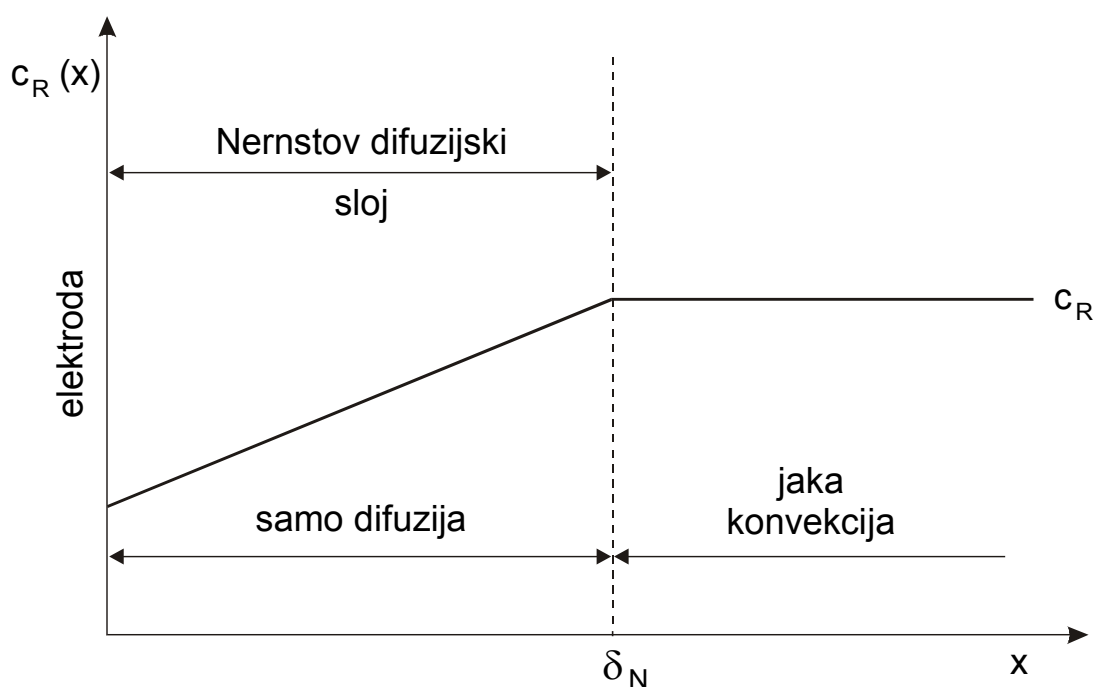
Sada se j_d može iskazati jednačicom:

$$j_d = 0,62 z F c_o D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}$$

Dijagnostički kriterij za elektrodni proces pod kontrolom prijenosa tvari jest linearna ovisnost između j_d i $\omega^{1/2}$, s pravcem koji prolazi kroz ishodište.

U modelu Nernstovog difuzijskog sloja, prikazanog na sljedećoj slici, za RDE elektrolit je podijeljen u dvije zone:

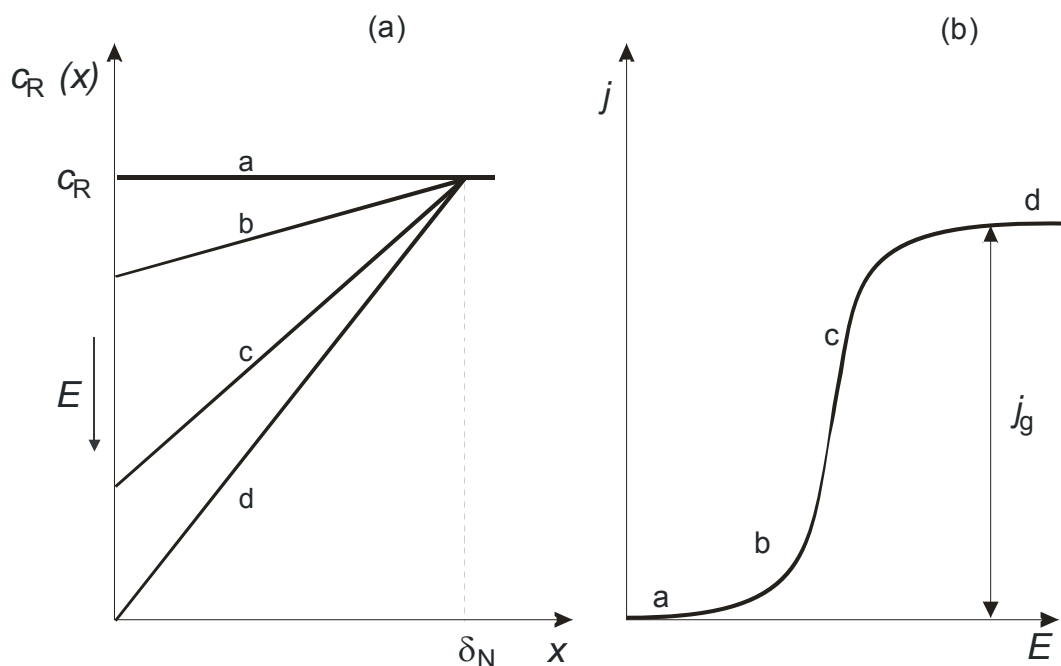
- (a) blizu površine elektrode, pretpostavlja se da je sloj potpuno nepokretan te da je difuzija jedini način prijenosa tvari,
- (b) izvan ovog sloja, debljine, δ_N , javlja se konvekcija. Očito je situacija pojednostavljena budući da se gibanje tekućine ne može trenutačno zaustaviti na $x = \delta_N$. S druge strane s približavanjem površini diska gibanje tekućine se usporava i postaje stacionarno. Stoga je ovakav model, iz kojeg je moguće izračunati δ_N prema Levičevoj relaciji, valjan.



Model Nernstovog difuzijskog sloja za oksidaciju $R \rightarrow O$ na rotirajućoj disk elektrodi. Otopina u početku sadrži samo R.

Hidrodinamika RDE može se objasniti analitički rješivim jednadžbama. Stoga se RDE često upotrebljava za snimanje struja-potencijal karakteristika u istraživanjima elektrokemijske kinetike. Model RDE omogućuje precizno određivanje debljine Nernstovog difuzijskog sloja i granične difuzijske struje u ovisnosti o brzini vrtnje prema Levičevim relacijama.

Slika (a) prikazuje promjenu koncentracijskog profila tijekom snimanja struja-potencijal karakteristike u elektrolitnoj otopini komponente R. Slika (b) prikazuje odgovarajuću $j - E$ krivulju snimljenu tijekom linearne promjene potencijala s vremenom (kvazipotenciostatski uvjeti) idući od potencijala koji je negativniji od vrijednosti ravnotežnog potencijala $E_{O/R}$ prema pozitivnijim vrijednostima potencijala. Koncentracijski gradijent je linearan unutar Nernstovog difuzijskog sloja (a), jer je elektroda polarizirana dovoljno sporom promjenom potencijala s vremenom tako da se moglo uspostaviti stacionarno stanje.



Tok koncentracijskih profila rotirajuće disk elektrode

- (a) za vrijeme eksperimenta s promjenom potencijala (kvazipotenciostatski uvjeti) i,
 (b) odgovarajući $j - E$ odziv. Otopina sadrži samo komponentu R.

Difuzija pri nestacionarnim uvjetima

Pod nestacionarnim uvjetima podrazumijevaju se svi oni slučajevi kod kojih se difuzijski fluks mijenja s vremenom, i gdje se zbog te vremenske ovisnosti fluksa u relaciju između difuzijskog prenapona i gustoće struje mora uključiti i vrijeme.

Granična difuzijska struja pri linearnoj difuziji

Granična difuzijska struja pri linearnoj difuziji javlja se u elektrokemijskim reakcijama na velikim ravnim elektrodama. Difuzija u mirujućem elektrolitu predstavlja idealiziran slučaj kada elektrolit nije miješan i u njemu nema čak niti prirodnog konvektivnog gibanja. U tom slučaju ne može se govoriti o difuzijskom sloju određene konstantne debljine, budući da je difuzijom obuhvaćena, u principu, cijela otopina.

Uzimajući u obzir da je uvjet pojave granične difuzijske struje pad koncentracije tvari koja reagira na elektrodi na nulu ($c_e = 0$), može se postaviti početni uvjet za rješavanje drugog Fickovog zakona:

$$c(x, 0) = c_0$$

tj. za vrijeme $t = 0$, c je za bilo koji x jednak c_0 .

Ili, drugim riječima, prije početka protjecanja struje koncentracija uz elektrodu jednaka je onoj u unutrašnjosti otopine.

Drugi je uvjet da površinska koncentracija (za $x = 0$) od trenutka protjecanja struje odmah pada na nulu i ostaje nula u svakom vremenu t od početka prolaza struje:

$$c(0, t) = 0$$

Za fluks mase kroz površinu na kojoj je iznenada nastupio dani uvjet $c(0,t)=0$, vrijedi jednažba:

$$J = D \frac{c_0}{(\pi Dt)^{1/2}}$$

Pretvarajući maseni fluks u odgovarajuću graničnu difuzijsku struju, dobivamo izraz koji se naziva **Cottrelova jednažba**:

$$j_d = \frac{zFD}{(\pi Dt)^{1/2}} c_0$$

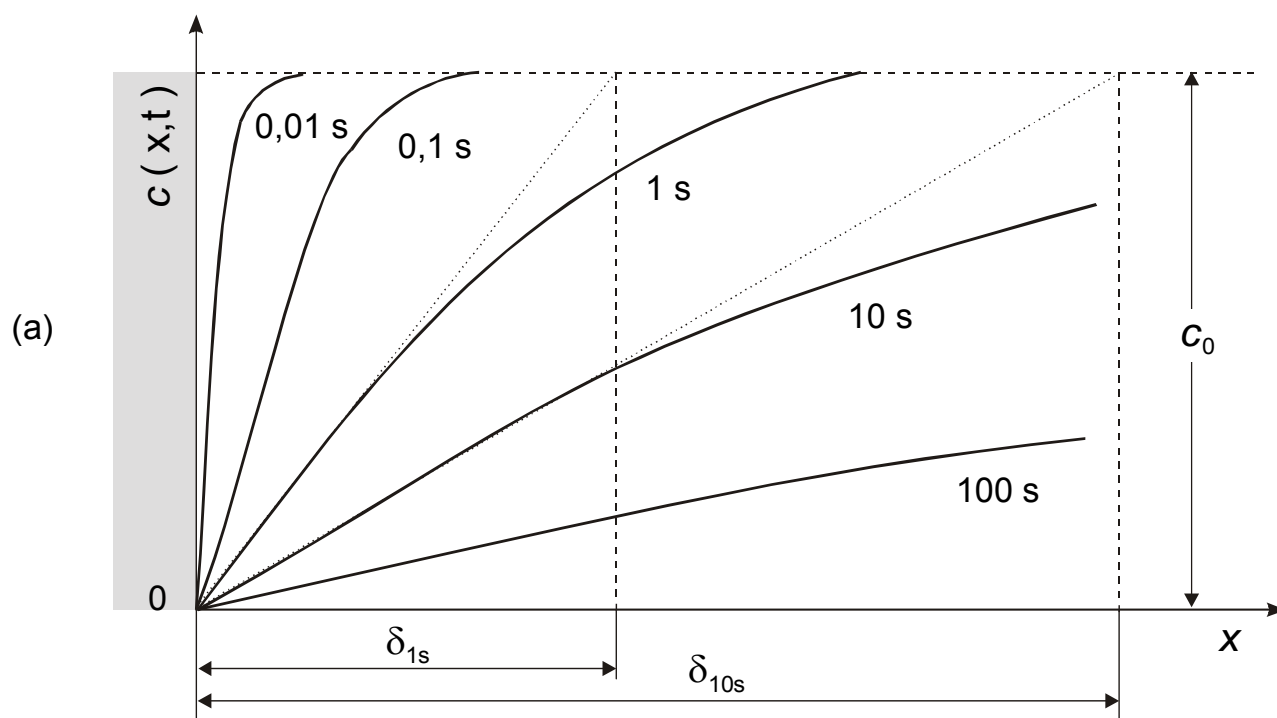
Debljina difuzijskog sloja iskazuje se relacijom:

$$\delta_N = (\pi Dt)^{1/2}$$

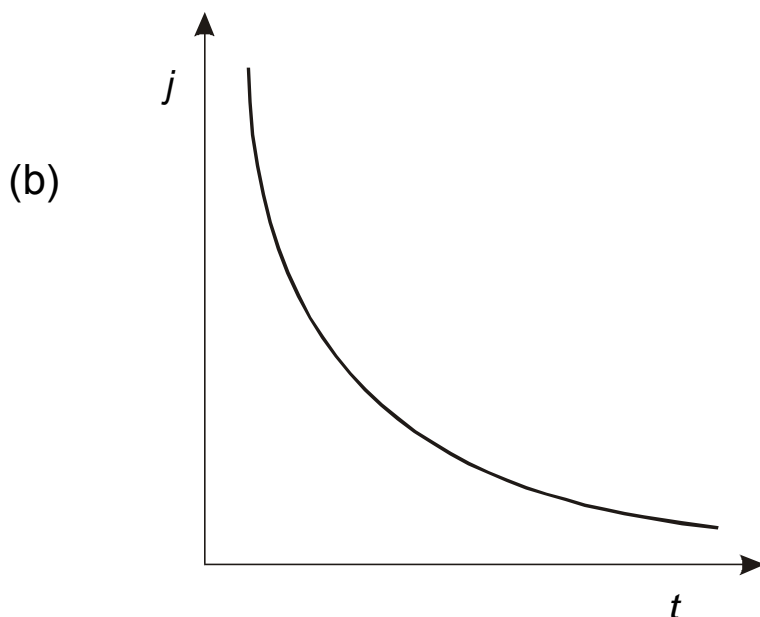
Potenciostatski eksperimenti u nemiješanom elektrolitu na ravnoj elektrodi

Razmotrimo eksperiment potenciostatskog tranzijenta, tj. potencijalnog skoka koji se izvodi u nemiješanoj otopini elektroaktivne vrste R s viškom osnovnog elektrolita. Elektrodni potencijal trenutačno se mijenja od vrijednosti kod koje se oksidacija ne odvija ($j = 0$) do vrijednosti pozitivnije od ravnotežnog potencijala.

Tok koncentracijskih profila za vrijeme eksperimenta prikazan je na slici (a). Za vrijeme eksperimenta sa skokovitom promjenom potencijala uobičajeno je bilježiti odziv gustoća struje – vrijeme, slika (b). Odmah je jasno iz slike (a) da se fluks smanjuje s vremenom te da će se zabilježiti padajući tranzijent, kao na slici (b).



(a) Promjena koncentracijskog profila s vremenom za reakciju pod kontrolom difuzije u nestacionarnom sustavu.



(b) Promjena koncentracijskog profila s vremenom za reakciju pod kontrolom difuzije u nestacionarnom sustavu - rezultirajući $j - t$ tranzijent.

Da bi se dobio odgovor na pitanje je li oksidacija ($R \rightarrow O$) kontrolirana difuzijom na odabranom potencijalu (tj. je li površinska koncentracija R jednaka nuli), dobivene podatke moguće je analizirati na dva načina:

- **grafički prikaz ovisnosti gustoće struje o recipročnoj vrijednosti drugog korijena vremena (j vs. $t^{1/2}$).** Za reakciju pod difuzijskom kontrolom, graf će biti linearan i prolaziti kroz ishodište koordinatnog sustava. Difuzijski koeficijent, D moguće je odrediti iz nagiba dobivenog pravca.
- **izračunavanje umnoška $jt^{1/2}$ u ovisnosti o vremenu.** Za reakciju pod difuzijskom kontrolom, vrijednost umnoška $jt^{1/2}$ biti će konstantna, te se iz nje može izračunati difuzijski koeficijent, D .

Granična difuzijska struja pri sfernoj difuziji

$$j_d = \frac{zFD}{(\pi Dt)^{1/2}} c_0 + \frac{zFD}{r_0} c_0$$

I granična difuzijska struja za sfernu difuziju vremenska je funkcija, slično slučaju linearne difuzije na ravnoj elektrodi, ali s određenim ograničenjem. Ukoliko se praktično mogu ostvariti uvjeti da je prvi član bar 10 puta manji od drugog, vremenska ovisnost tog člana može se zanemariti, pa granična difuzijska struja postaje konstantna.

Uvjet za to jest da je:

$$r_0 < (\pi Dt)^{1/2}$$

Ako uzmemo da je u običnom statičnom nemiješanom elektrolitu debljina difuzijskog sloja 0,1 - 0,5 mm, onda je gornji uvjet ispunjen za elektrode polumjera do 10 mikrona.

*Konstantnost granične difuzijske struje takvih elektroda, tzv. **mikroelektroda**, na osnovi gornjeg izvoda, i njena izravna proporcionalnost s koncentracijom otopine može se iskoristiti u praktične, **analitičke** svrhe.*

Difuzija na kapajućoj živinoj elektrodi

Kapajuća živina elektroda predstavlja jedan specifičan sustav kod kojeg elektrodnu površinu čini površina kapi žive (ili nekog tekućeg amalgama) koja neprestano istječe iz vrlo fine kapilare (promjera oko 0,05 mm) pod konstantnim tlakom živinog stupca.

Struja koja teče kroz kapajuću živinu elektrodu vrlo je mala (reda veličine mikroampera) i periodična. Zato se praktično mjeri *prosječna difuzijska struja*. Ako je elektrokemijska reakcija na elektrodi vrlo brza, odnosno gotovo u ravnoteži, brzina ukupne reakcije određena je brzinom difuzije. Ilkovič je pokazao da se za taj slučaj može izvesti jednačica:

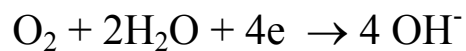
$$I_d = 607 \frac{C \text{ cm}^2}{\text{mol mg}^{2/3}} z D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c_0$$

koja daje difuzijsku struju I_d u mikroamperima, ako se koncentracija otopine c_0 izrazi u mmol L⁻¹, vrijeme istjecanja jedne kapi t u sekundama, brzina istjecanja žive iz kapilare m u mg s⁻¹, gdje je broj elektrona koji sudjeluju u reakciji na elektrodi, z i D koeficijent difuzije u cm² s⁻¹.

Pod uvjetom da su svi ostali parametri konstantni, veličina difuzijske struje izravno ovisi o koncentraciji otopine.

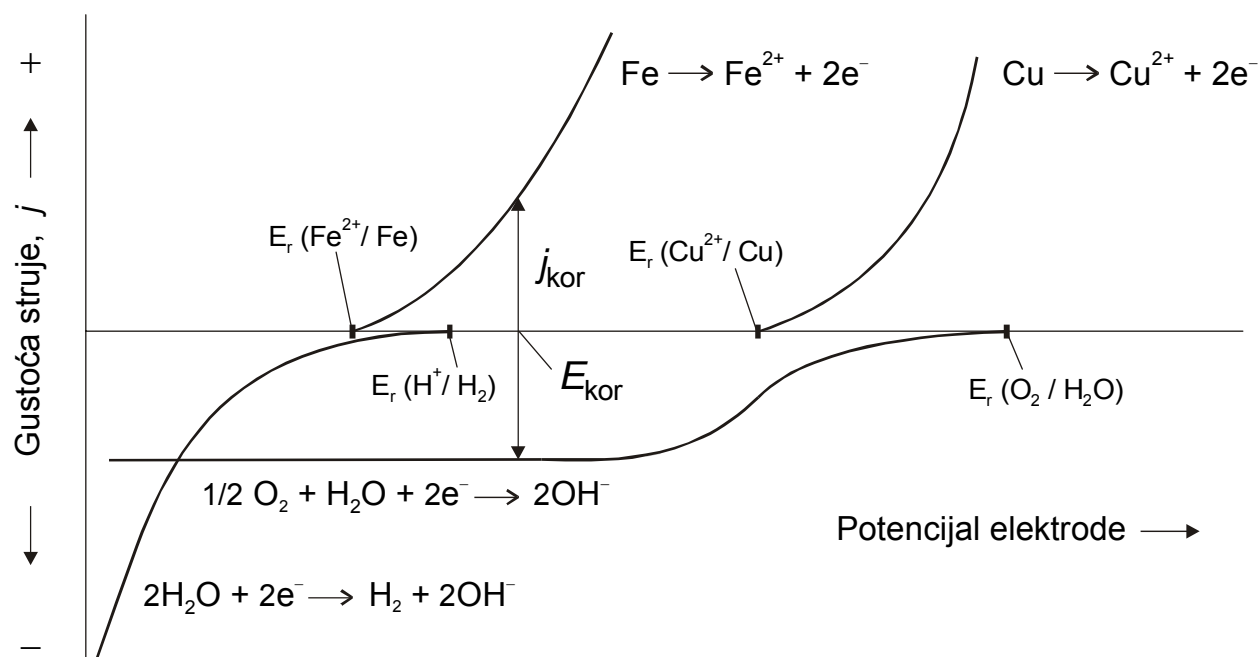
Upravo ta činjenica omogućava **uporabu kapajuće živine elektrode u polarografskim i drugim elektroanalitičkim metodama.**

Primjer ravnomjerne korozije metala u neutralnom mediju



$$j_{\text{d},\text{O}_2} = \frac{zFDc_{\text{O}_2}}{\delta_N}$$

Katodni proces redukcije kisika je pod kontrolom prijenosa tvari dok je anodni proces otapanja metala je pod kontrolom prijenosa naboja.



Polarizacijske krivulje snimljene u potenciostatskim
ili potenciodinamičkim uvjetima eksperimenta
na elektrodama od željeza i bakra u neutralnoj elektrolitnoj otopini.

ELEKTROKATALIZA

Elektrokemijske reakcije s obzirom na prirodu samog elektrokemijskog procesa mogu se podijeliti u dvije osnovne skupine:

1. reakcije s jednostavnim prijenosom elektrona i
2. elektrokatalitičke reakcije.

U reakcijama jednostavnog prijenosa naboja elektroda sudjeluje samo kao prijenosnik elektrona (davalac ili primalac). Te se reakcije odvijaju u vanjskom Helmholtzovom sloju bez čvršćih veza između elektrode i elektro - aktivnih vrsta. Elektrokatalitičke reakcije se odvijaju u unutarnjem Helmholtzovom sloju preko adsorbiranih intermedijera koji čine čvršće veze s elektrodom. Potrebna Gibbsova energija crpi se iz entalpije adsorpcije. Razliku između *heterogene katalize* i *elektrokatalize* opisuju izrazi za brzine tih reakcija.

Brzinu reakcije u heterogenoj katalizi definira Arrheniusova jednadžba:

$$v = A \exp(-E^* / RT)$$

gdje je: v brzina reakcije, A produkt određenih konstanti i aktiviteta, E^* energija aktivacije.

Brzina elektrokatalitičke reakcije, tj. veličina struje izmjene eksponencijalno ovisi o apsolutnoj vrijednosti reverzibilnog potencijala φ_r , i prenapona η :

$$j_0 = C \exp(-E^* / RT) \exp(\alpha z F \varphi_r / RT) \exp(-\alpha z F \eta / RT)$$

$$\varphi = \varphi_r + \eta$$

Cilj elektrokatalize je dizajnirati elektrodnu površinu radi dobivanja visoke gustoće struje (tj. velike brzine reakcije) blizu ravnotežnog potencijala (na niskom prenaponu).

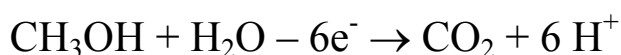
Od dva elektrokatalizatora bolji će biti onaj koji daje veću struju na istom potencijalu, odnosno ima manji Tafelov nagib (b), manji prenapon (η) i veću gustoću struje izmjene (j_o).

Elektrodne reakcije koje se sastoje od više koraka često zahtijevaju značajan prenapon kako bi se postigla praktična gustoća struje.

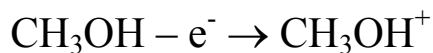
Optimalnom stabilizacijom adsorbiranih međuprodukata može doći do novih i energetski manje zahtjevnih aktivacijskih putova od reaktanata do produkata.

Kako bi se povećao energetski prinos goriva, na primjer metanola, važno je da se oksidacija metanola odvija direktno sve do ugljikovog dioksida i vode, ***velikom strujom izmjene***, tj. ***velikom brzinom reakcije i u blizini ravnotežnog potencijala***.

Na primjer, za oksidaciju metanola, željena reakcija je:



i vrlo je važno izbjeći reakciju:



kao početni stupanj, budući da je taj prijelaz elektrona termodinamički vrlo nepovoljan.

Stoga je cilj dizajnirati površinu koja omogućuje alternativne reakcijske putove, na primjer one u kojima je prvi korak:



Takva reakcija zahtjeva pucanje jake C-H veze, što je posljednjih deset godina intenziviralo istraživanja za pronalaženje katalizatora koji će omogućiti dovoljno veliku brzinu reakcije za taj proces.

Dodatni problem kod oksidacije metanola je trovanje površine katalizatora adsorbiranim ugljikovim monoksidom (CO). Uspješni anodni katalizator za gorivne članke mora imati mehanizam koji će izbjeći takvu zamku. Pt-bimetalni katalizatori (Pt-Ru, Pt-Mo, Pt-Sn) sa "sinergijskim" djelovanjem ispunjavaju taj uvjet.

- Važno je napomenuti da se i danas elektrokatalizatori često razvijaju empirijskim postupcima.
- Poznato je nekoliko faktora koji određuju elektrokatalitičku aktivnost pojedinog materijala – katalizatora; **adsorpcija igra odlučujuću ulogu.**
- Jakost veze između adsorbenta (specije koja se adsorbira) i površine je kritična: najčešće srednju čvrstoću veze daje najbolji katalizator.
- Elektronska struktura elektrokatalizatora je osnovni faktor koji određuje njegovu aktivnost.
- Katalizator mora imati elektrone i/ili nepopunjene orbitale odgovarajuće energije s kojima može formirati veze odgovarajuće čvrstoće.
- Pretpostavlja se da slaba π -veza između reaktanta i površine može biti korisna za početni stupanj adsorpcije, ali sve ovisi i o dostupnosti pogodnih energijskih nivoa u katalizatoru.

Uzimajući ove uvjete u obzir, nije iznenađujuće da gotovo svi elektrokatalizatori sadrže prijelazne metale ili njihove okside.

- Geometrijski su faktori također važni, osobito razmaci između aktivnih mjesta koji mogu odrediti (a) vjerojatnost adsorpcije velikih molekula na više mjesta, (b) kinetiku reakcija između dvije specije adsorbirane na površini, i/ili (c) kinetiku pucanja veza kada su dva fragmenta adsorbirana na površini.

Reakcija razvijanja vodika – reakcijski put i spori stupanj

H^+/H_2 redoks par ima središnje mjesto u elektrokemijskoj termodinamici budući da je njegov standardni potencijal dogovorno uzet za nulu potencijala: $E^0(H^+/H_2) = 0$.

Proučavanje reakcije razvijanja vodika (r.r.v.) primarno je za razvoj suvremenih koncepcija elektrokemijske kinetike. Ta reakcija važna je i u elektrokemijskoj tehnologiji. Razvijanje vodika je sporedna reakcija u procesima elektrodepozicije metala te mnogim katodnim sintezama. Oksidacija vodika važna je u nekim gorivnim ćelijama, a reakcija razvijanja vodika određuje i brzinu korozije metala.

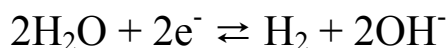
Prenapon potreban za razvijanje plinovitog vodika jako varira (više od 1 V) s izborom katodnog materijala; o izboru katodnog materijala ovise i vrijednosti Tafelovog nagiba, reda reakcije i gustoće struje izmjene.

Ovakvo ponašanje karakteristično je samo za višestupnjeviti mehanizam, a ideja o međuproduktu – adsorbiranom vodik, potvrđena je *cikličkom voltametrijom* i *spektroelektrokemijskim metodama*.

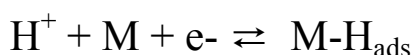
U kiselim otopinama, ukupna je reakcija koja vodi do razvijanja vodika:



a u neutralnim i alkalnim otopinama:

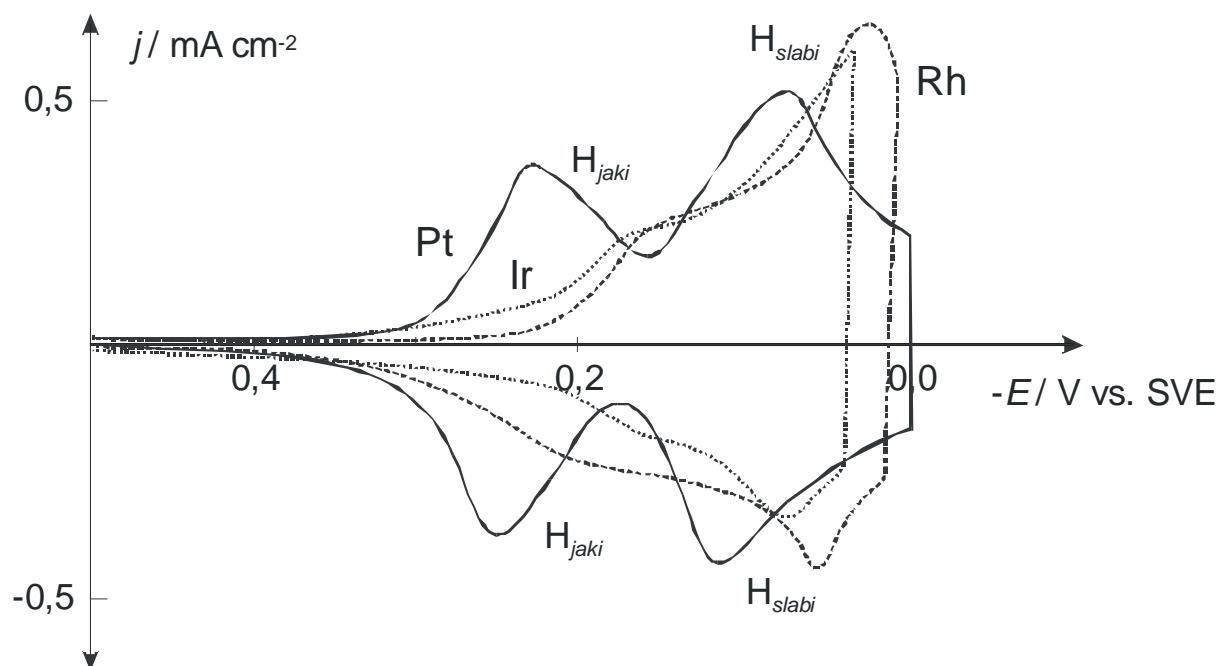


Adsorbirani atom vodika formira se reakcijom:



M - mjesto na površini katode, najčešće atom metala, ili intersticijsko mjesto kristalne rešetke metala.

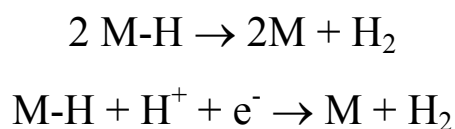
- Formiranje adsorbiranih specija mijenja Gibbsovu energiju redukcije protona za iznos ΔG_{ads} i olakšava proces redukcije pomicanjem ravnotežnog potencijala prema pozitivnijim vrijednostima za iznos $-\Delta G_{\text{ads}} / F$.
- Gibbsova energija adsorpcije za vodikov atom jako ovisi o izboru elektrodnog materijala te o lokalnoj morfologiji površine (vidi cikličke voltamograme snimljene na Pt, Rh i Ir u kiselom mediju).
- Ciklički voltamogram pokazuje da se položaj adsorpcijskih i desorpcijskih vrhova vodika kao i intenzitet veze s metalom mijenja s morfologijom površine (nakupinama kristalnih ploha).



Ciklički voltamogrami koji prikazuju područja adsorpcije i desorpcije vodika za Pt, Rh i Ir, snimljeni s brzinom promjene potencijala od 100 mV s^{-1} u $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

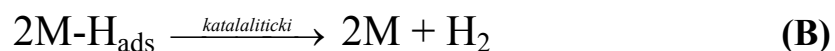
S gledišta mehanizma reakcije razvijanja vodika, važni su dodatni reakcijski putevi pretvorbe protona u plinoviti vodik, omogućeni prisutnošću adsorbiranog međuprodukta. Ako ti putevi imaju nižu energiju aktivacije, razvijanje vodika biti će katalizirano.

Sljedeće dvije reakcije s adsorbiranim vodikovim atomima intenzivno su proučavane:

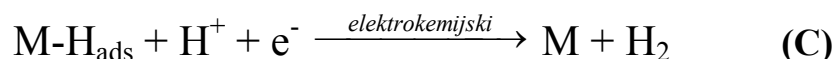


Dakle, dva su moguća mehanizma:

(I) **Volmer - Tafelov mehanizam** (katalitički)



(II) **Volmer - Heyrovsky mehanizam** (elektrokemijski)



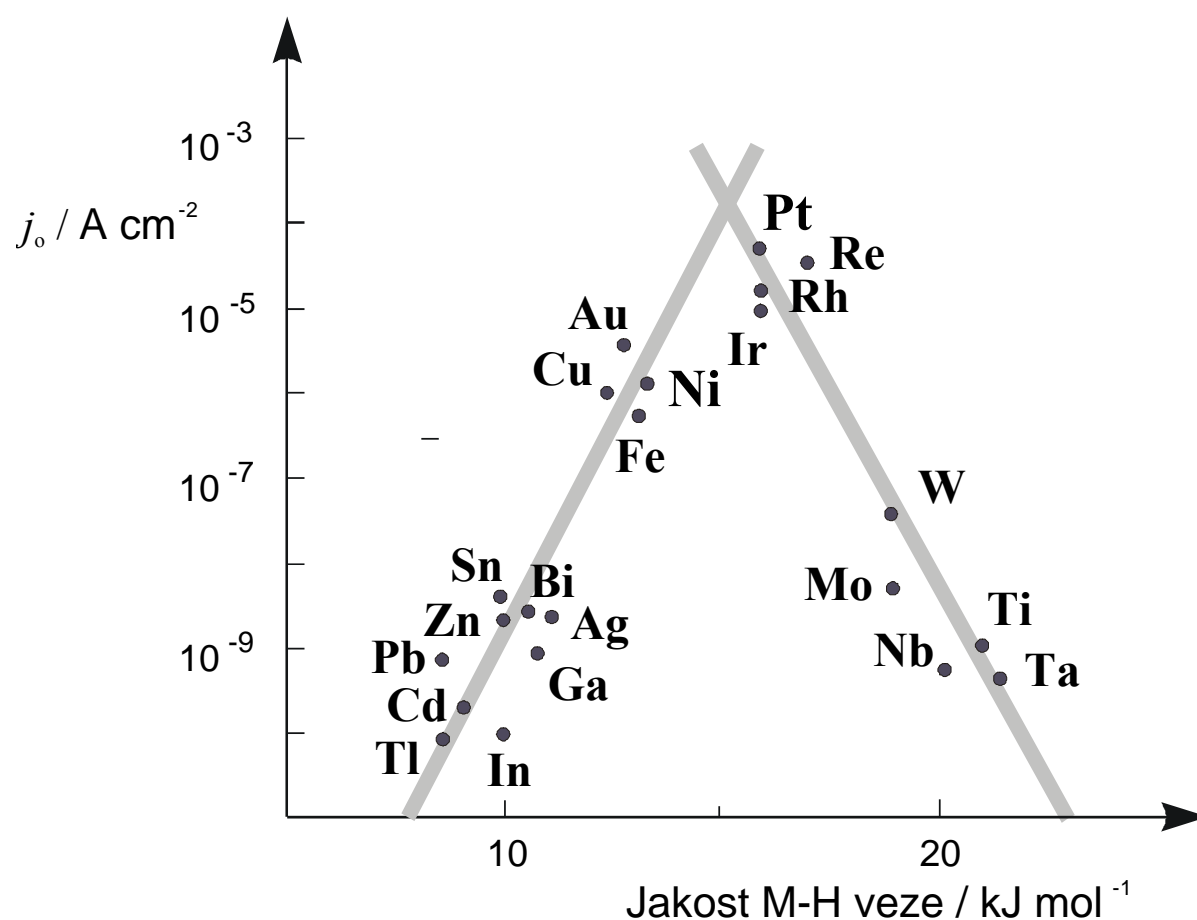
U bilo kojem od dva navedena mehanizma, spori stupanj mogu biti i prvi (A) i drugi (B ili C) korak.

Oba razmatrana mehanizma *r.r.v.* zahtijevaju formiranje i kidanje M-H veze.

Očekuje se stoga da će do najveće brzine *r.r.v.* doći na metalima (Pt, Ir, Rh, Ni) gdje je M-H veza srednje jakosti, a postoji značajna, ali ne i jednoslojna prekrivenost površine adsorbiranim vodikom.

Ova je situacija prikazana "vulkanskom krivuljom" s maksimumom na srednjim vrijednostima Gibbsove energije adsorpcije.

Ventilni metali (W, Ta, Nb, Mo, Ti) zbog jake M-H veze stvaraju stabilne hidride, koji se primjenjuju za skladištenje vodika.



"Vulkanska krivulja" - Gustoća struje izmjene za reakciju razvijanja vodika na različitim metalima kao funkcija Gibbsove energije adsorpcije vodika na metalu.

Tafelovi nagibi i red reakcija predviđeni za četiri spora stupnja
reakcije razvijanja vodika

Mehanizam	Spori stupanj	Područje prenapona	Tafelov nagib $\partial \log j_- / \partial E$	Red reakcije $(\partial \log j_- / \partial \log c_{H^+})_E$
I ili II	A	svih	1/120 mV	1
I	B	niskih	1/30 mV	2
II	C	niskih	1/40 mV	2
		visokih	1/120 mV	1

Platinski metali smatraju se odličnim elektrokatalizatorima za razvijanje vodika. Hg, Cd i Pb klasični su primjeri materijala s visokim prenaponom za vodik, pa su baš zato idealni katodni materijali u slučajevima kada je razvijanje vodika neželjena sporedna reakcija.

- U elektrokemijskoj industriji vrlo je važna proizvodnja klora i kisika. To su ujedno primjeri reakcije u kojima se specija u otopini pretvara u plinoviti produkt.
- Katalizatori za proizvodnju klora moraju posjedovati zadovoljavajuću selektivnost, koja isključuje istovremeno razvijanje kisika.
- Mehanizam razvijanja i redukcije kisika mnogo je složeniji od mehanizma razvijanja vodika i, stoga ga je teže jednostavno opisati. Štoviše, teško je identificirati katalizatore koji dovode do brzog pucanja O-O veze i redukcije kisika do vode.

Neki tipični elektrokatalizatori koji su u širokoj primjeni u elektrokemijskoj industriji.

Elektrodna reakcija	Medij	Katalizator	Primjedba
razvijanje H ₂	jaka baza kiselina	Raney Ni, Ni legure Pt metali Pt/Ti	prevlake na Ni, ili čeličnom nosaču
razvijanje Cl ₂	koncentrirani NaCl	RuO ₂ na Ti PdO ₂	poznat kao DSA*, sadrži TiO ₂ i druge okside (SnO ₂) izbjegava DSA patente
razvijanje O ₂	H ₂ SO ₄ baza	IrO ₂ na Ti Ti/Pt PbO ₂ Ni NiCo ₂ O ₄ spinel	poznat kao DSA stabilni, ali visoki prenaponi
redukcija O ₂	baza, kiselina	dispergirana Pt na C	nanosi se < 20 g m ⁻²

* dimenzijski stabilne anode

ADSORPCIJA

- međudjelovanje specija iz otopine i elektrodne površine.

Adsorbirane specije mogu biti reaktanti, međuprodukti, ili produkti elektrodne reakcije, kao i specije koje ne sudjeluju u procesu prijelaza elektrona, ali mogu utjecati na brzinu i/ili mehanizam elektrodne reakcije.

Neutralne organske molekule se najjače adsorbiraju na potencijalu nultog naboja, budući da je na ovom potencijalu adsorpcija iona i dipola s visokim dipolnim momentom (molekule vode) najmanja.

Tendencija svih specija da se adsorbiraju izražena je preko Gibbsove energije adsorpcije, ΔG_{ads} i aktiviteta ionske vrste u unutrašnjosti otopine:

$$\Gamma_i = a_i^{\text{El}} \exp \left(-\frac{\Delta G_{\text{ads}}^0}{RT} \right)$$

a_i je aktivitet ionske vrste u otopini, a Γ_i je površinska koncentracija (omjer množine adsorbenta n_i i površine A : $\Gamma = n_i / A$). Gornja jednačba je općenit oblik adsorpcijske izoterme s

$$a_i^{\text{ads}} = f(a_i^{\text{El}}, \beta_i)$$

Adsorpcijske izoterme

Mnogi adsorpcijski procesi potpuno su reverzibilni, pa je za takve sustave stupanj adsorpcije najjednostavnije opisati preko adsorpcijskih izoterma.

Adsorpcijska izoterma povezuje površinsku koncentraciju adsorbenta Γ_i , aktivitet adsorbenta u masi elektrolita a_i^{El} i električno stanje sustava ili višak naboja na površini metala, q_M .

Izoterma se izvodi iz uvjeta ravnoteže elektrokemijskih potencijala vrste i u unutrašnjosti elektrolita i adsorbirane vrste i :

$$\bar{\mu}_i^{\text{ads}} = \bar{\mu}_i^{\text{El}}$$

Izoterme je moguće izraziti i preko **prekrivenosti površine** adsorbentom, θ :

$$\theta = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_s}$$

koja je definirana odnosom stvarne množine tvari po jedinici površine, Γ_i (mol cm^{-2}) i množine tvari u monosloju adsorbiranih organskih molekula po jedinici površine, Γ_s ("s" znači "saturation" – zasićenje), odnosno kada je $\theta = 1$:

Langmuirova izoterma izražena preko θ ima oblik:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = a_i^{\text{El}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ads}}^0}{RT}\right) = \beta_i a_i^{\text{El}}$$

Pretpostavke te izoterme su sljedeće:

- nema međudjelovanja između adsorbiranih specija na površini elektrode,
- nema heterogenosti na površini,
- pri visokim aktivitetima u unutrašnjosti otopine prekrivenost elektrode jednaka je prekrivenosti zasićenja $\theta = 1$,
- slobodna energija adsorpcije neovisna je o prekrivenosti elektrodne površine.

Temkinova i Frumkinova izoterma

Za razliku od Langmuirove, Temkinova i Frumkinova izoterma uračunavaju međudjelovanja adsorbiranih vrsta, jer je pretpostavka tih izoterma da je energija adsorpcije funkcija prekrivenosti površine.

Frumkinova izoterma

Može se iskazati pomoću θ i parametra $g' = 2g\Gamma_s / RT$:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = c \exp\left(-\frac{g'\theta}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ads}}^0}{RT}\right)$$

Parametar g ima jedinicu $\text{Jmol}^2\text{cm}^{-2}$ i izražava način na koji povećanje prekrivenosti površine mijenja adsorpcijsku energiju specije i . Ako je $g > 0$ međudjelovanje na površini između dvije specije je privlačno, a ako je $g < 0$ onda je odbojno.

Područje g' je općenito $2 \leq g' \leq -2$; g' može biti funkcija potencijala.

Temkinova izoterma

Izražava se pomoću prekrivenosti površine θ za $0,2 < \theta < 0,8$:

$$\beta_i a_i^{\text{El}} = \frac{\exp(g\theta) - 1}{1 - \exp[-g(1 - \theta)]}$$

Flory-Hugginsova izoterma

Flory-Hugginsova izoterma temelji se na supstitucijskom modelu, prema kojem jedna molekula organskog adsorbenta koja se adsorbira na površinu elektrode zamjenjuje određeni broj molekula vode:



gdje je x broj molekula vode zamijenjen jednom molekulom organskog adsorbenta iz otopine prema gornjoj jednadžbi. Flory-Hugginsova izoterma ima oblik:

$$\beta_i a_i^{\text{El}} = \frac{\theta}{e^{x-1} (1 - \theta)^x} = \frac{1}{C_{\text{otapala}}} \exp(-\Delta G^\circ / RT)$$

gdje je C kapacitet otapala.

Važno razmišljanje koje se u mnogim pristupima adsorpciji organskih reaktanata zanemaruje jest površinska entropija miješanja (entropija miješanja na elektrodoj površini), isprva istražena od Florya i Hugginsa za adsorpciju polimera. Kada se Flory-Hugginsov postupak primijeni na entropiju miješanja između vode i adsorbenata, član $(\theta/1 - \theta)$ u Langmuirovoj i Frumkinovoj izotermi postaje

$\frac{\theta}{e^{x-1} (1 - \theta)^x}$. Za $x = 1$, Flory-Hugginsova prelazi u Langmuirovu izotermu.

Zaključci o najpogodnijoj izotermi izvode se prilagođavanjem eksperimentalnih rezultata postojećim teorijskim izrazima.

PASIVACIJA I PASIVNOST METALA

Definicija pasivnosti: Izraz "**pasivnost**" nerijetko se koristi za poboljšanu korozijsku stabilnost metala u elektrolitu ili (na zraku) bez obzira na uzrok povećane korozijske stabilnosti metala. Međutim, u znanstvenoj literaturi jasno je ograničena upotreba ovoga termina.

Wagner je dao sljedeću fenomenološku definiciju pasivnosti:

"Metal se može smatrati pasivnim kada je brzina korozije metala u elektrokemijskoj reakciji, u danom vremenu, značajno manja u uvjetima koji odgovaraju većem termodinamičkom afinitetu reakcije (tj. pozitivnijim vrijednostima elektrodnog potencijala) nego u uvjetima koji odgovaraju manjem afinitetu reakcije (tj. negativnijim vrijednostima elektrodnog potencijala)".

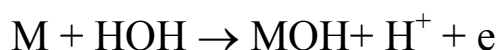
Ta definicija omogućuje da se bez nagađanja o prirodi površinskog filma razluči razlika između "pasivnosti" i "inhibicije" (smanjenje brzine korozije aditivima, organskim i anorganskim prevlakama ili prevlakama dobivenim elektroplatiranjem).

Danas je poznato da je prijelaz metala u pasivno stanje povezan sa stvaranjem oksidnog filma na površini metala koji djeluje kao barijera između metala i agresivne okoline. Ta činjenica vrlo je važna u tehnološkoj primjeni metala i njihovih slitina, na primjer:

- elektroliza vode na anodama od nikla,
- proizvodnja klora i lužine na TiO_2 - RuO_2 anodama,
- elektrokatalitičke reakcije oksidacije mnogobrojnih organskih spojeva na oksidnim elektrodama, na primjer PbO_2 .

- biokompatibilni oksidni filmovi koji se spontano stvaraju na površini titanijevih slitina (Ti 6Al 6Nb, Ti 6Al 4V) koje se ugrađuju kao implantati u ljudski organizam.
- pasivni filmovi (dupleks strukture) koji se stvaraju na površini visokolegiranih Ni-Cr čelika i koji uvjetuju visoku korozijsku stabilnost tih materijala u najagresivnijim medijima.

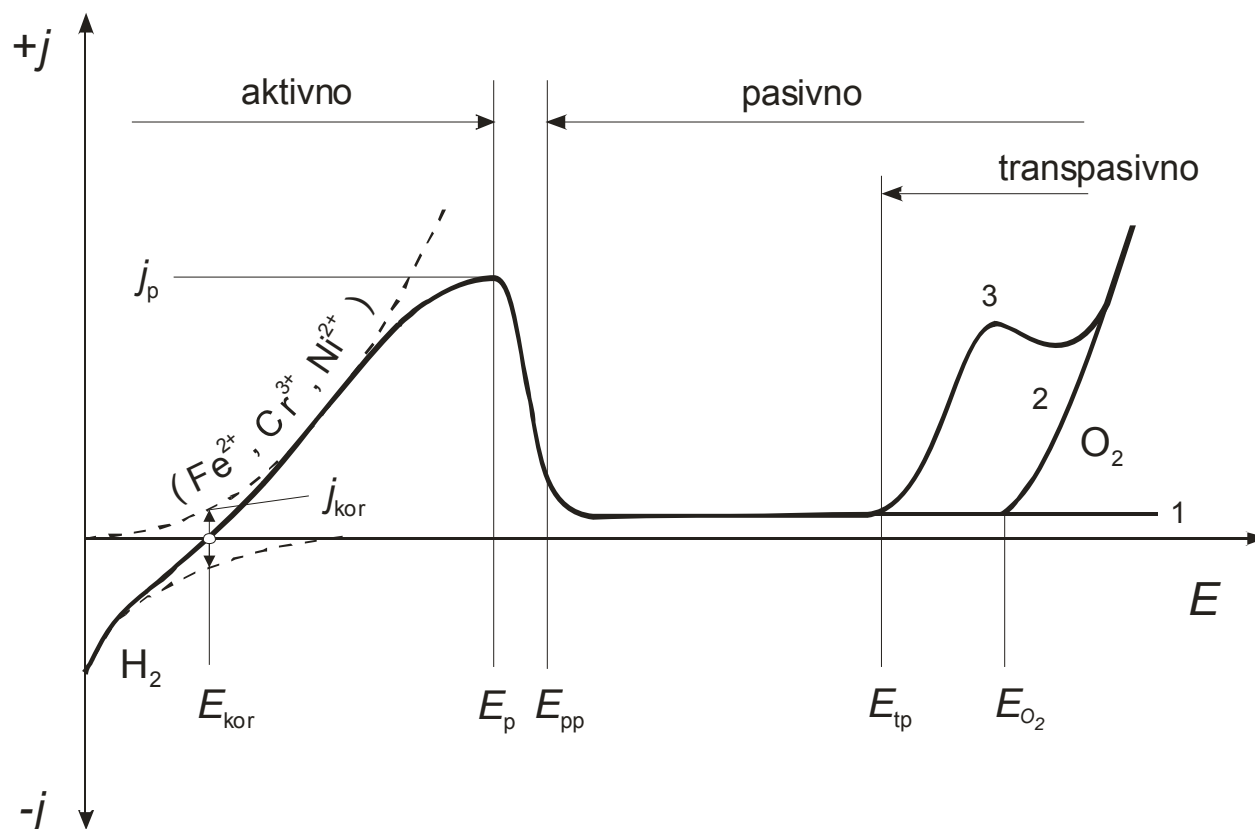
Pasivacija metala obično započinje adsorpcijom kisika i hidroksidnih iona iz otopine na površinu metala, nakon čega slijedi nukleacija, formiranje i rast oksidnog filma prema reakcijama:



Anodna struja može potjecati ili, iz vanjskog izvora (anodna pasivacija) ili može biti kompenzirana katodnom reakcijom kao što je razvijanje vodika ili kisika na potencijalu otvorenog kruga, kada se stvara "*prirodni*" ili "*spontani*" film hidroksida, odnosno oksida u kontaktu s vlažnim zrakom ili elektrolitnom otopinom.

Anodna pasivacija

Pasivnost metala obično se razmatra pomoću anodne polarizacijske krivulje snimljene u potenciostatskim ili potenciodinamičkim uvjetima eksperimenta. Skica tipične pasivacijske krivulje za Fe, Cr i Ni prikazana je na slici.



Shematski $I - E$ prikaz pasivacijskog procesa za metale Fe, Ni i Cr

U aktivnom stanju ioni metala odlaze u otopinu prema reakciji



gdje se potom hidratiziraju. Pri daljnoj anodnoj polarizaciji na potencijalu pasivacije E_p postiže se granična struja pasivacije j_p , a ubrzanje otapanja metala jednako je usporavanju tog procesa zbog formiranja pasivnog filma. S daljnjim povećanjem potencijala, brzinu otapanja metala značajno usporava proces

formiranja oksidnog filma, koji završava na E_{pp} .

Potencijal, E_{pp} odgovara potencijalu prijelaza metala u pasivno stanje. Što je E_{pp} negativniji i što je njemu pridružena anodna struja j_{pp} manja, brže nastupa pasivno stanje metala u određenim uvjetima.

Nakon potencijala E_{pp} , neovisnost struje o potencijalu u potenciodinamičkim uvjetima eksperimenta povezana je s podebljavanjem pasivnog filma ionskom vodljivosti. Ako se oksidacija metala odvija u više stupnjeva, tijekom anodne polarizacije prvo se stvaraju niži oksidi koji metal prevode u pasivno stanje, na primjer Cr_2O_3 , NiO i dr.

Nagli porast struje na nekom pozitivnijem potencijalu E_{O_2} povezan je s anodnim procesom izlučivanja kisika, koji je rezultat porasta elektronske vodljivosti nestehiometrijskih oksida (Cr_2O_3 , Fe_2O_3 i NiO).

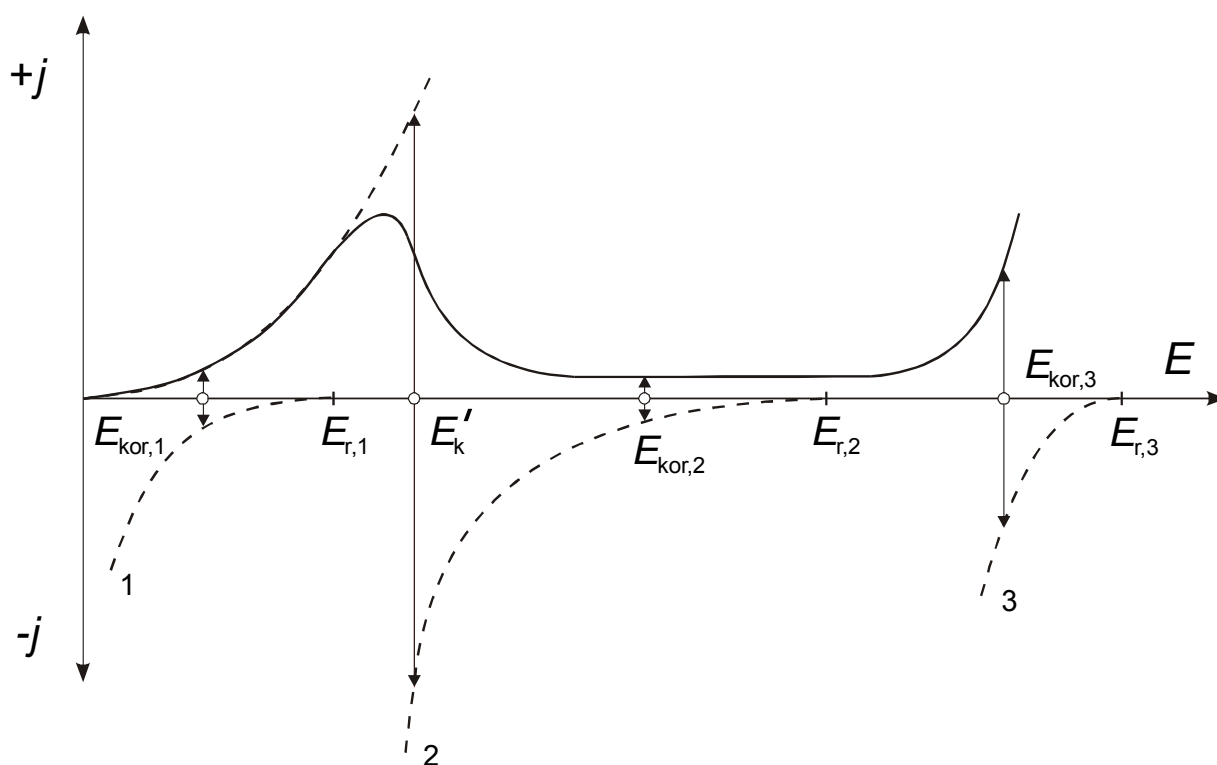
Na potencijalu E_{tp} , nagli porast struje rezultat je istovremenog razvijanja O_2 i transpasivnog otapanja metala u višem oksidacijskom stanju, na primjer CrO_4^{2-} , Ni^{3+} . Transpasivno otapanje metala, može rezultirati pojavom **sekundarnog pasiviteta** zbog formiranja viših oksida: CrO_3 , Ni_2O_3 filma, koji pruža metalu ograničenu zaštitu u vrlo uskom području potencijala (vidi krivulju 3 u shematskom prikazu pasivacijskog procesa).

Spontana pasivacija – samopasivacija metala

Da bi se metal ili legura dovela u pasivno stanje ne mora se koristiti samo anodna polarizacija (potenciostatska ili galvanostatska).

Pasivni sloj se formira i ostaje stabilan ako je redoks potencijal korozivne sredine ili nekog oksidansa dodanog toj sredini pozitivniji od potencijala pasivacije metala, E_p .

Utjecaj kinetike redukcije oksidansa na kinetiku oksidacije metala vidljiv je iz toka anodne polarizacijske krivulje shematski prikazane na sljedećoj slici. $E_{r,1}$; $E_{r,2}$ i $E_{r,3}$ su ravnotežni potencijali razmatranih redoks sustava ($E_{r,1} < E_{r,2} < E_{r,3}$).



Spontana pasivacija metala u prisutnosti različitih redoks sustava

$$(E_{r,1} < E_{r,2} < E_{r,3}).$$

*Legirajući elementi **Pt i Cu** u kromnim čelicima smanjuju prenapon razvijanja H_2 i održavaju leguru u pasivnom stanju. Naprotiv, jaka oksidacijska sredstva, koja se reduciraju s većim prenaponom, održavaju metal u aktivnom stanju. Na mogućnost spontane pasivacije utječe ne samo kinetika oksidacijskog sredstva nego i karakter anodne polarizacijske krivulje, kao što se može vidjeti na slici.*

Metali ili slitine koji se lako pasiviraju u dodiru s kisikom iz zraka ili vode nazivaju se i **samopasivirajući**. Takvi su metali **Cr, Al, Ti** i neki drugi. Tanki film oksidohidroksida stvoren pod ovim uvjetima naziva se "**prirodni**" ili "**spontani**" pasivni film.

Za razliku od samopasivirajućih metala, kod kojih je voda dovoljno jak redoks-sustav za prevođenje metala u pasivno stanje, za pasivaciju drugih metala potrebno je znatno jače oksidacijsko sredstvo, tj. pasivator. Dušična kiselina poznata je kao snažan pasivator - oksidans, no pasivacijsku sposobnost pokazuju i druga oksidacijska sredstva, kao npr. $HClO_3$, $KClO_3$, HIO_3 , $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$.

Postoji čitav niz čimbenika koji utječu na narušavanje pasivnog stanja metala, tj. izazivaju aktivaciju ili sprečavaju pasivaciju:

- zagrijavanje otopine.
- dodavanje agresivnih iona (Cl^- , Br^- , I^- i dr.), ili reduksijska atmosfera (H_2), aktiviraju pasivni metal.
- stavljanje pasiviranih metala u neke kiseline (HCl , HBr , i u manjoj mjeri H_2SO_4), ili nekih amfoternih metala (Al , Zn) u alkalne otopine, također dovodi do aktivacije metala.

Anodna zaštita metalnih konstrukcija

Anodna zaštita metalnih konstrukcija suvremenija je elektrokemijska tehnika zaštite metala od katodne zaštite, a temelji se na pojavi pasiviteta metala i pogodnija je za zaštitu aktivno-pasivnih metala u kiselom mediju.

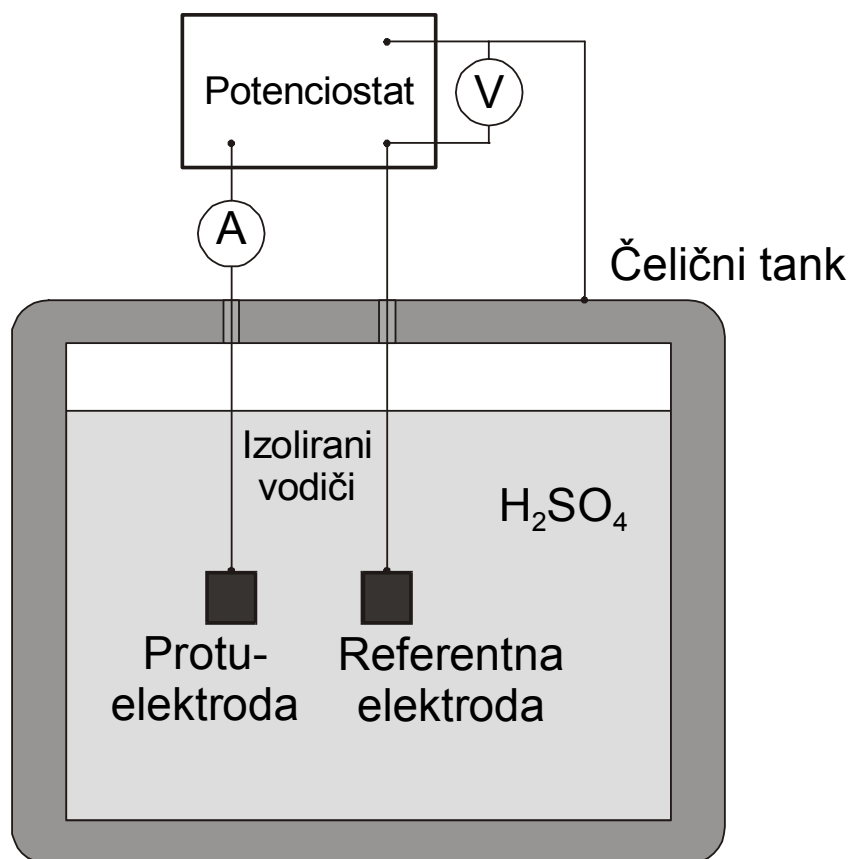
Tehnika je posebno prikladna za unutarnju zaštitu tankova i reaktora koji sadrže jake mineralne ili organske kiseline.

Princip anodne zaštite je održavanje potencijala metala u pasivnom području korištenjem troelektrodnog sustava i potencijostata, tj. uređaja koji omogućuje kontrolu konstantnog potencijala. Tank ili reaktor, kako se vidi iz skice prikazane na slici, priključuje se na potencijostat kao radna elektroda. Kao inertna protuelektroda koristi se Pt-lim ili grafitna elektroda, dok izbor referentne elektrode ovisi o korozivnom mediju.

Budući da se potencijal metala održava u pasivnom području, struja potrebna za anodnu zaštitu jednaka je struji pasivacije, j_{pp} , koja je u većini slučajeva vrlo mala.

Prednost u odnosu na katodnu zaštitu jest i automatska kontrola zaštitne struje koja se može očitati na potencijostatu.

Daljnja prednost malih struja jest smanjenje ohmskih padova potencijala u sustavu zaštite, pa se u sustavu sa samo jednom protuelektrodom, kao što je prikazano na slici, može elektrokemijski štititi velika površina tanka ili nekog reaktora.



Skica izvedbe anodne zaštite čeličnog tanka.

NUKLEACIJA (KRISTALIZACIJA), FORMIRANJE I RAST NOVIH FAZA

Elektrodne reakcije koje uzrokuju formiranje nove faze na površini vodljivog supstrata su:

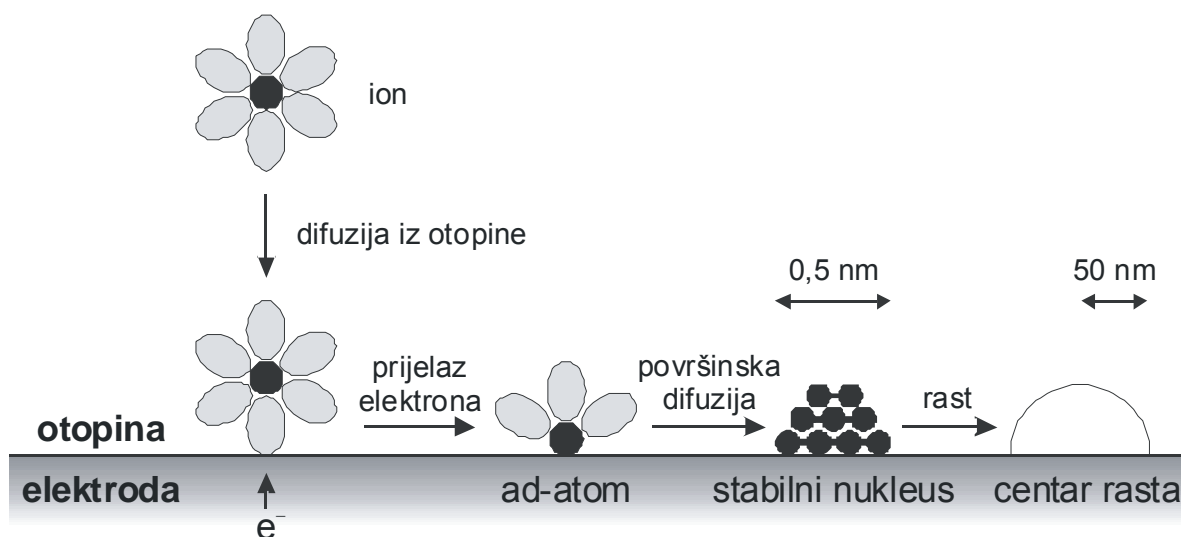
- (i) katodna depozicija metala,
- (ii) anodno formiranje oksidnih slojeva, MO_x ,
- (iii) depozicija elektronski vodljivih organskih polimera,
- (iv) formiranje netopljivih soli, MX , na anodi, M , na primjer AgCl ,
- (v) pretvorba jedne čvrste faze na površini u drugu s različitom strukturom rešetke, na primjer pretvorba PbO_2 u PbSO_4 za vrijeme izbijanja olovnog akumulatora,
- (vi) depozicija nevodljivih organskih polimera anodnim ili katodnim procesima.

Takvi depoziti mogu biti elektronski vodiči, ionski vodiči ili izolatori.

Nukleacija nove faze bit će razmotrena na primjeru depozicije metala na inertnu elektrodu (katodu) od staklastog ugljika. Pretpostavlja se idealna katodna površina, bez defekata, glatka čak i na atomskom nivou.

Slika prikazuje skicu različitih stupnjeva pri formiranju i rastu stabilnog metalnog nukleusa (jezgre) na inertnoj podlozi. **Koraci u ukupnom procesu su:**

- (i) prijenos solvativiranih metalnih iona kroz otopinu do elektrodne površine,
- (ii) prijelaz elektrona,
- (iii) djelomični ili potpuni gubitak solvacijskog omotača (sfere) radi formiranja adatoma,
- (iv) površinska difuzija adatoma,
- (v) grupiranje adatoma zbog formiranja stabilnog nukleusa,
- (vi) rast nukleusa uklapanjem adatoma na pogodna mjesta u strukturnoj rešetki metala.



Stupnjevi pri formiranju stabilnog rastućeg metalnog nukleusa na inertnoj vodljivoj podlozi (staklasti ugljik).

Progresivna i trenutna nukleacija

Formiranje malih nukleusa (kristala) termodinamički je nepovoljno. Mali centri nukleacije su nestabilni jer je njihov omjer površina / volumen velik, a ΔG_{faze} pozitivan:

$$\Delta G_{\text{faze}} = \Delta G_{\text{površine}} + \Delta G_{\text{mase}}$$

Da bi nukleus postao stabilan, mora dostići svoju kritičnu veličinu. To se postiže brzim nakupljanjem atoma.

Formiranje stabilne jezgre odvija se prema kinetici prvog reda, a gustoća nukleusa, $N(t)$ dana je jednačinom:

$$N(t) = N_0 \{1 - \exp(-At)\}$$

gdje je N_0 ukupan broj mjesta na kojima nukleusi mogu nastajati, a A je konstanta brzine procesa nukleacije.

Ova jednačina ima dva granična oblika, koji se primjenjuju kao kriteriji ranih stupnjeva depozicije metala.

Kada je $At \gg 1$:

$$N(t) = N_0$$

svi nukleusi nastaju odmah - dolazi do **trenutne nukleacije**.

Kada je $At \ll 1$:

$$N(t) = N_0 A t$$

nukleusi se stvaraju postepeno - dolazi do ***progresivne (postepene) nukleacije***.

Razlika koja je rezultat ove dvije situacije je raspodjela veličina nukleusa nakon određenog vremena dopuštenog za rast.

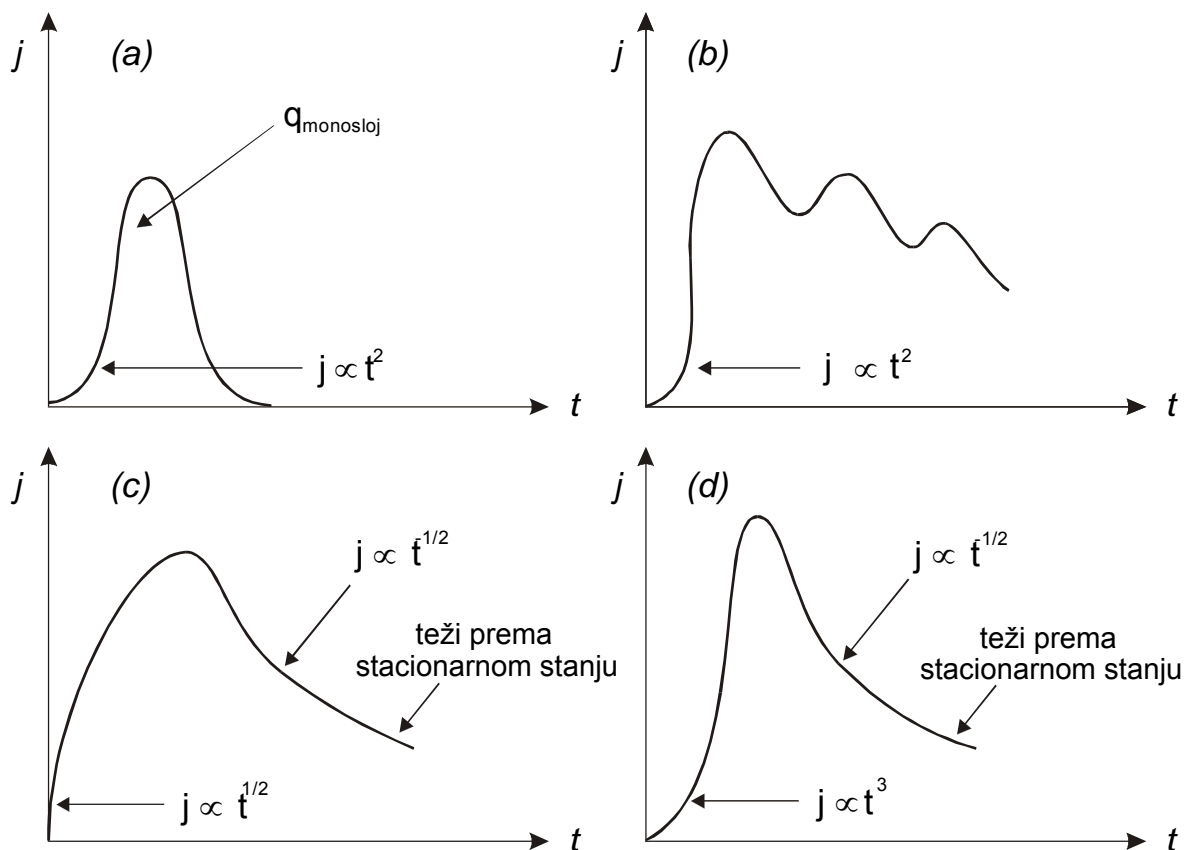
Nakon ***trenutačne nukleacije***, očekuje se da će ***centri*** biti ***iste veličine*** dok ***postepena nukleacija*** rezultira ***širokim spektrom veličina***.

Proučavanje mehanizma i kinetike formiranja i rasta nukleusa

Osim elektrokemijskih metoda, optička i elektronska mikroskopija, STM i AFM su neizostavne metode u istraživanjima mehanizma nukleacije i formiranja novih faza.

Najbolja elektrokemijska tehnika za proučavanje nukleacije, formiranja i rasta novih faza je ***skokovita promjena potencijala*** od vrijednosti potencijala u području dvosloja, gdje se ne odvija faradayska reakcija, do vrijednosti na kojoj može doći do nukleacije na primjer metalne faze (pri ovom potencijalu nukleusi će slobodno rasti).

Ovakav ***kronoamperometrijski eksperiment*** ($E = \text{konst.}$) rezultira rastućim struja-vrijeme odzivom (j vs. t). Slika pokazuje neke moguće karakteristične oblike strujnih tranzijenata za progresivnu i trenutnu nukleaciju, koju uključuju 2-D ili 3-D rast nukleusa pod kontrolom prijelaza naboja ili pod difuzijskom kontrolom.



Neki od mogućih karakterističnih oblika strujnih tranzijenata

kod kronoamperometrijskih eksperimenata sa skokovitom promjenom potencijala.

- (a) depozicija monosloja – progresivna nukleacija i 2-D rast,
- (b) depozicija *sloj na sloj*,
- (c) trenutna nukleacija i 3-D rast pod difuzijskom kontrolom,
- (d) progresivna nukleacija i 3-D rast nukleusa pod kontrolom prijelaza naboja.

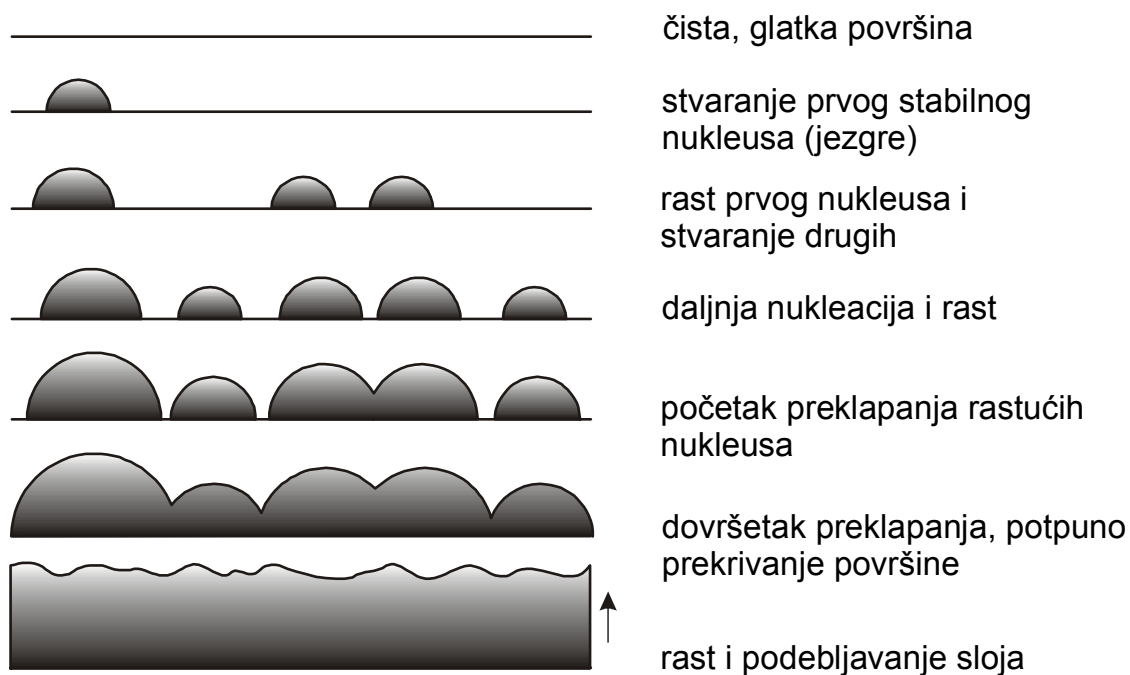
Rast izoliranih nukleusa i formiranje sloja

Kod elektrokristalizacije velika koncentracija adatomske postrože se upotrebom elektrolita s visokom koncentracijom metalnih iona, a proces elektronskog prijelaza potiče se narinutim prenaponom.

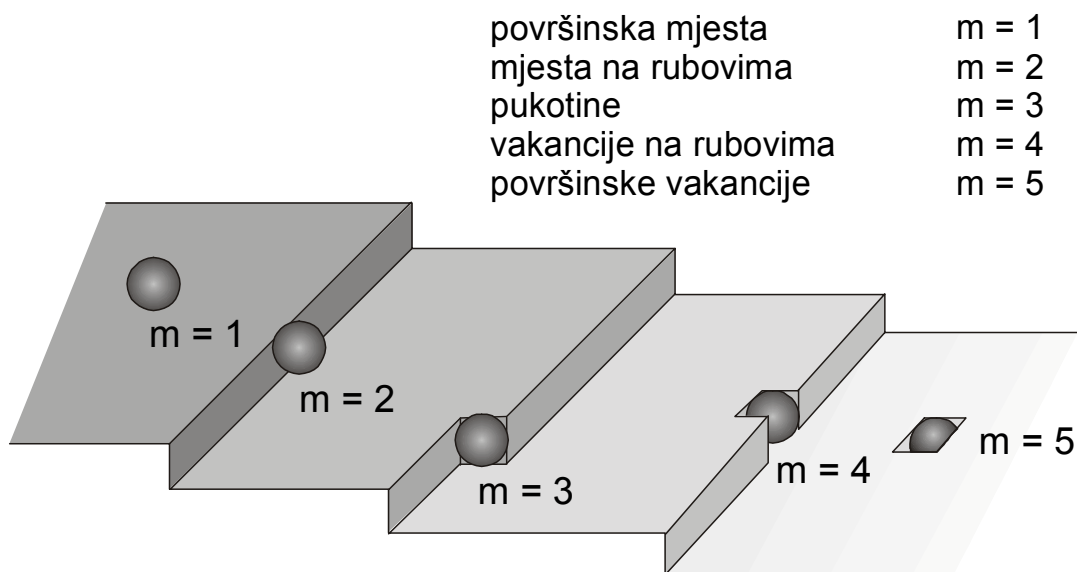
Do difuzije će doći u sfernom polju oko svakog rastućeg centra, a brzina difuzije bit će veća od predviđene primarne difuzije na ravnoj elektrodi iste površine kao što je površina centara nukleusa.

Nakon preklapanja rastućih centara preko cijele površine vodljivog supstrata, elektrodeponirani sloj će se podebljavati. Spori stupanj može opet biti prijelaz naboja ili prijenos tvari. U mirnom elektrolitu difuzija će se odvijati kroz linearno difuzijsko polje, tako da će se pri konstantnom potencijalu moći primjeniti Cottrellova jednadžba.

Stupnjevi razvoja nove faze prikazani su skicom za slučaj progresivne nukleacije i trodimenzijskog rasta metala na inertnoj katodi.



Razni stupnjevi depozicije sloja metala na inertnoj katodi.



Kubična koordinacijska mjesta u rešetki savršenog kristala.

Na mikroskopskom nivou rast novih faza odvija se ugradnjom adatoma na slobodna mjesta u kristalnoj rešetci. Čak i kod na izgled savršenog kristala postoji određeni broj "pogodnih" – aktivnih mjesta (vidi sliku) s efektivnim brojem koordinacijskih mjesta. Adatomi od mjesta formiranja difundiraju do mjesta gdje se mogu koordinirati s drugim atomima (mjesta na rubovima, površinske vakancije).