

## Fizikalna kemija I - Elektrokemija

P. W. Atkins i J. de Paula, *Physical Chemistry*, 9. izdanje, 2010, Oxford University Press, Oxford.

P. W. Atkins, C. A. Trapp, M. P. Cady i C. Giunta, *Solutions Manual for Physical Chemistry*, 9. izdanje, 2010, Oxford University Press, Oxford.

P. W. Atkins i J. de Paula, *Physical Chemistry for the life sciences*, 2. izdanje, 2011, Oxford University Press, Oxford.

I. Piljac, *Elektroanalitičke metode, Teorijske osnove, mjerne naprave i primjena*, 1995, RMC, Zagreb.

P. M. S. Monk, 2001, *Fundamentals of Electro-Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, New York.

## Elektrokemija

Elektrokemija je područje fizike i kemije koje obuhvaća istraživanje reakcija i procesa koji uključuju prijenos elektrona u heterofaznim sustavima.

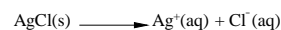
Elektrokemija je od iznimne važnosti u brojnim područjima znanosti i tehnologije.

## Elektrokemija

Svojstva otopina elektrolita  
Aktiviteti iona u otopini elektrolita

## Termodinamičke funkcije za reakcije koje uključuju ione

Vrijednosti  $\Delta_f H^\ominus$  i  $\Delta_f G^\ominus$  za reakcije koje uključuju ione elektrolita u otopini izražavaju se pomoću vrijednosti  $\Delta_f H^\ominus$  i  $\Delta_f G^\ominus$  iona:



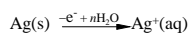
$$\Delta_f H^\ominus = \Delta_f H^\ominus(\text{Ag}^+, \text{aq}) + \Delta_f H^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq}) - \Delta_f H^\ominus(\text{AgCl, s})$$

$$\Delta_f G^\ominus = \Delta_f G^\ominus(\text{Ag}^+, \text{aq}) + \Delta_f G^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq}) - \Delta_f G^\ominus(\text{AgCl, s})$$

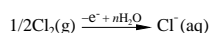
## Termodinamičke funkcije nastajanja iona

Vrijednosti  $\Delta_f H^\ominus$  i  $\Delta_f G^\ominus$  iona odnose se na nastajanje otopine iona elektrolita iz elemenata u odgovarajućem referentnom (standardnom) stanju.

$\Delta_f H^\ominus(\text{Ag}^+, \text{aq})$  i  $\Delta_f G^\ominus(\text{Ag}^+, \text{aq})$  odnose se na reakciju:



$\Delta_f H^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq})$  i  $\Delta_f G^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq})$  odnose se na reakciju:



Vrijednosti  $\Delta_f H^\ominus(\text{Ag}^+, \text{aq})$  i  $\Delta_f G^\ominus(\text{Ag}^+, \text{aq})$  te  $\Delta_f H^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq})$  i  $\Delta_f G^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq})$  nije moguće odrediti eksperimentom.

## Termodinamičke funkcije nastajanja iona

Otopine kationa ne mogu se pripremiti bez pratećih aniona i obratno. Npr. za reakciju:

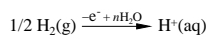


$$\Delta_r H^\ominus = -61.58 \text{ kJ mol}^{-1} = \Delta_f H^\ominus(\text{Ag}^+, \text{aq}) + \Delta_f H^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq})$$

$\Delta_f H^\ominus(\text{Ag}^+, \text{aq})$  i  $\Delta_f H^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq})$  ne mogu se zasebno odrediti.

## Termodinamičke funkcije nastajanja iona

Definirana je skala na kojoj, prema dogovoru,  $\Delta_f H^\ominus$  i  $\Delta_f G^\ominus$  za vodikov ion na svim temperaturama iznose 0.



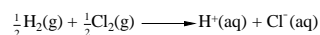
$$\Delta_f H^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) = 0 \quad ; \quad \Delta_f G^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$$

Uz pomoć ovako postavljene skale moguće je međusobno uspoređivati  $\Delta_f H^\ominus$  i  $\Delta_f G^\ominus$  drugih iona.

## Termodinamičke funkcije nastajanja iona

$$\Delta_f H^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) = 0 \quad ; \quad \Delta_f G^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$$

Npr. za reakciju:



$$\Delta_f H^\ominus = -167.2 \text{ kJ mol}^{-1} = \Delta_f H^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) + \Delta_f H^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq}) = \Delta_f H^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq})$$

$$\Delta_f H^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq}) = -167.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

## Termodinamičke funkcije nastajanja iona

Sada kada znamo  $\Delta_f H^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq})$ , možemo odrediti  $\Delta_f H^\ominus(\text{Ag}^+, \text{aq})$ :

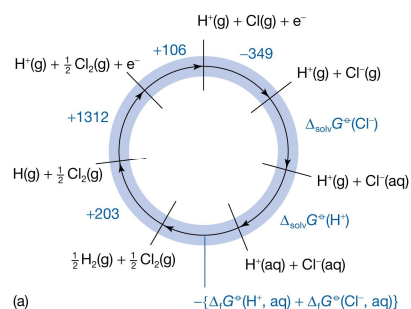


$$\Delta_f H^\ominus = -61.58 \text{ kJ mol}^{-1} = \Delta_f H^\ominus(\text{Ag}^+, \text{aq}) + \Delta_f H^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq})$$

$$\Delta_f H^\ominus(\text{Ag}^+, \text{aq}) = \Delta_f H^\ominus - \Delta_f H^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq}) = -61.58 \text{ kJ mol}^{-1} - (-167.2 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$\Delta_f H^\ominus(\text{Ag}^+, \text{aq}) = +105.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

## Termodinamičke funkcije nastajanja iona



$$\Delta_f G^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq}) = 1272 \text{ kJ mol}^{-1} + \Delta_{\text{soln}} G^\ominus(\text{H}^+) + \Delta_{\text{soln}} G^\ominus(\text{Cl}^-)$$

Stupnjevi koji doprinose  $\Delta_f G^\ominus$  iona mogu se opisati termodinamičkim ciklusom.

## Termodinamičke funkcije nastajanja iona

Gibbsove energije solvatacije pojedinih iona mogu se procijeniti pomoću Bornove jednadžbe.

$\Delta_{\text{soln}} G^\ominus$  definirana je kao električni rad potreban za prijenos iona iz vakuuma u otapalo koje se opisuje kao kontinuirani dielektrik određene relativne dielektrične permitivnosti  $\epsilon_r$ .

$$\Delta_{\text{soln}} G^\ominus = -\frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right)$$

$z_i$  - naboj iona,  $r_i$  - radius iona.

## Standardne entropije iona u otopini elektrolita

Parcijalna molarna entropija otopine elektrolita može se mjeriti eksperimentom.

Nije moguće eksperimentom utvrditi koliki je pojedinačni doprinos aniona i kationa u ukupno izmjerenoj entropiji.

Entropije iona u otopini elektrolita prikazuju se na skali u kojoj standardna entropija hidronijevog iona u vodi iznosi 0 pri svim temperaturama:

$$S^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$$

## Standardne entropije iona u otopini elektrolita

Za različite ione u vodi entropije mogu biti pozitivne ili negativne.

Pozitivna entropija znači da ion ima veću parcijalnu molarnu entropiju od  $H^+(aq)$  iona u vodi.

Negativna entropija iona znači da ion bolje strukturira otapalo (uređuje molekule vode) u svojoj okolini od hidronijevog iona u vodi.

$$S^{\ominus}(H^+, aq) = 0 \text{ (procjena: } -21 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$S^{\ominus}(Cl^-, aq) = +57 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$S^{\ominus}(Mg^{+2}, aq) = -128 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

## Elektroliti

Elektroliti su vodene otopine koje provode električnu struju. Sastoje se od soli, kiselina ili baza koje disociraju u vodi.

Svojstva otopina elektrolita mogu se, kao i otopine neutralnih specija, opisati kemijskim potencijalom  $\mu$  i aktivitetom  $a$ .

Otopine elektrolita bitno se razlikuju od otopina neutralnih specija:

Vrlo snažna elektrostatička interakcija između iona u otopini elektrolita dovodi do značajnog odstupanja od idealnog.

•Pri niskim koncentracijama elektrolita (npr. manjim od  $0.001 \text{ mol kg}^{-1}$ ) koeficijent aktiviteta se može znatno razlikovati od 1.

•Interakcije između iona vrlo često uključuju prijenos elektrona.

## Aktivitet otopina elektrolita

Kemijski potencijal otopljene tvari  $\mu$  u otopini iznosi:

$$\mu = \mu^{\ominus} + RT \ln a$$

pri čemu je standardno stanje zamišljena otopina molalитета  $b^{\ominus} = 1 \text{ mol kg}^{-1}$  pri čemu nema interakcije između čestica otopljene tvari.

Aktivitet  $a$  neke vrste u otopini je bezdimenzijska veličina definirana prema jednadžbi:

$$a = \gamma \frac{b}{b^{\ominus}}$$

$\gamma$  - koeficijent aktiviteta,  $b$  - molalitet,  $b^{\ominus} = 1 \text{ mol kg}^{-1}$

## Koeficijent aktiviteta otopine

Koeficijent aktiviteta  $\gamma$  ovisi o sastavu i molalitetu otopine i temperaturi.

Kako se otopina prema svojim svojstvima približava idealnoj otopini,  $\gamma$  se približava 1.

Sva odstupanja otopine opisana su koeficijentom aktiviteta  $\gamma$ , pa se za kemijski potencijal otopine  $\mu$  može napisati:

$$\mu = \mu^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma$$

$\mu^{\text{ideal}}$  - kemijski potencijal idealne (razrijeđene) otopine istog molaliteta.

## Aktivitet iona u otopini elektrolita

Kemijski potencijal kationa  $\mu_+$  u otopini elektrolita jednak je:

$$\mu_+ = \mu_+^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_+$$

Također, kemijski potencijal aniona  $\mu_-$  u otopini elektrolita jednak je:

$$\mu_- = \mu_-^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_-$$

Molarna Gibbsova energija iona u električki neutralnoj otopini elektrolita jednaka je zbroju kemijskih potencijala prisutnih kationa i aniona:

$$G_m = \mu_+ + \mu_-$$

## Srednji koeficijent aktiviteta

Molarna Gibbsova energija iona u električki neutralnoj otopini elektrolita jednaka je :

$$G_m = \mu_+ + \mu_- = \mu_+^{\text{ideal}} + \mu_-^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_+ + RT \ln \gamma_- = G_m^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_+ \gamma_-$$

Sva odstupanja od idealnog realne električki neutralne otopine elektrolita sadržana su u zadnjem članu zbroja.

Nije moguće eksperimentom odrediti pojedinačni doprinos kationa i aniona u umnošku koeficijenata aktiviteta  $\gamma_+ \gamma_-$ .

Uzima se da kationi i anioni jednako doprinose odstupanju.

$\gamma_+$  i  $\gamma_-$  se zamjenjuju srednjim koeficijentom aktiviteta  $\gamma_{\pm}$  :

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{1/2}$$

## Srednji koeficijent aktiviteta

Kemijski potencijal kationa  $\mu_+$  u otopini elektrolita jednak je:

$$\mu_+ = \mu_+^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_+$$

Također, kemijski potencijal aniona  $\mu_-$  u otopini elektrolita jednak je:

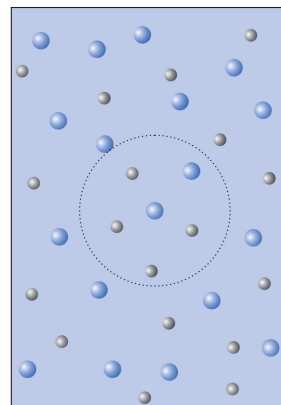
$$\mu_- = \mu_-^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_-$$

Odvojeno pisanje aktiviteta za pojedine vrste aniona i kationa važno je jer u određenu reakciju ulaze uglavnom jedna ili druga vrsta iona.

## Debye-Hückelov model elektrolita

Elektrostatičke (Coulombske) interakcije između iona u otopini elektrolita su vrlo snažne i dugog doseg.

Pod pretpostavkom da su ove interakcije dominantne kod odstupanja od idealnog, moguće je pretpostaviti srednji koeficijent aktiviteta  $\gamma_{\pm}$  otopine elektrolita.

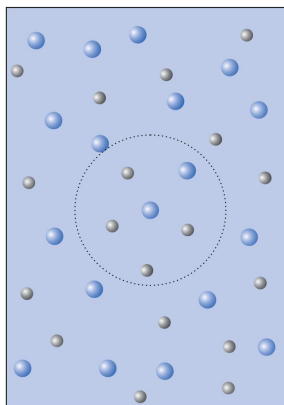


## Debye-Hückelov model elektrolita

Suprotno nabijeni ioni se međusobno privlače.

Posljedica ovih privlačnih elektrostatskih interakcija je da se može očekivati da se u električki neutralnoj otopini iona kationi nalaze u blizini aniona i obratno.

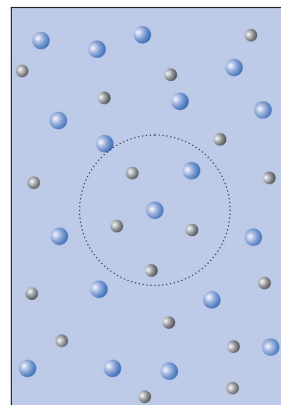
Promatrajući ione u nekom vremenskom razdoblju, može se vidjeti da se oko centralnog iona stvara sferična *ionska atmosfera* od iona suprotnog naboja.



## Debye-Hückelov model elektrolita

Energija (i od tuda kemijski potencijal) svakog centralnog iona je smanjena kao posljedica elektrostatskih interakcija s ionskom atmosferom.

Ovo smanjenje energije se izražava kao razlika molarne Gibbsove energije  $G_m$  i idealne vrijednosti  $G_m^{\text{ideal}}$  za ione, odnosno iznosi  $RT \ln \gamma_{\pm}$ .



## Debye-Hückelov granični zakon

Pri niskim koncentracijama moguće je izračunati srednji koeficijent aktiviteta elektrolita  $\gamma_{\pm}$  prema Debye-Hückelovom graničnom zakonu:

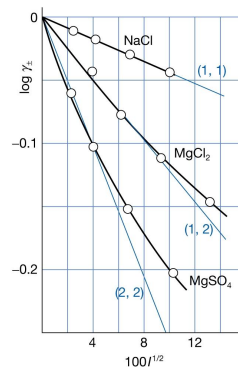
$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A I^{1/2}$$

$z_+$  i  $z_-$  su naboji kationa i aniona,  $A = 0.509$  za vodenu otopinu na 25°C,  $I$  - ionska jakost, bezdimenzijska veličina izračunata za otopinu elektrolita prema jednadžbi:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \frac{b_i}{b^\circ} \quad \text{odnosno} \quad I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \frac{c_i}{c^\circ}$$

## Debye-Hückelov granični zakon

Debye-Hückelov granični zakon vrijedi za vrlo razrijeđene otopine (do  $\approx 0.001 \text{ mol kg}^{-1}$ ), odstupanja srednjeg koeficijenta aktiviteta su sve manja sa smanjivanjem molalитета elektrolita.



## Prošireni Debye-Hückelov zakon

Pri većim ionskim jakostima otopine elektrolita srednji koeficijent aktiviteta može se bolje procijeniti proširenim Debye-Hückelov zakonom koji se može primjeniti za razrijeđene otopine (do  $\approx 0.1 \text{ mol kg}^{-1}$ ):

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A \cdot |z_+ z_-| \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot \sqrt{I}}$$

$B$  je parametar koji se određuje eksperimentom i pokazuje srednji polumjer djelovanja iona.

