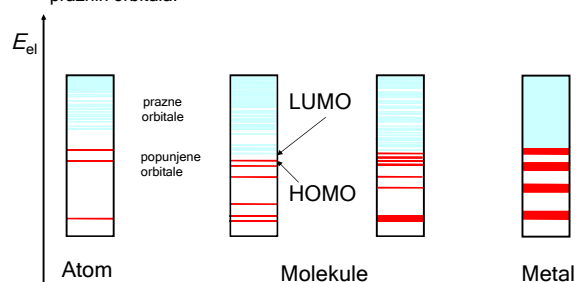


# Prijenos elektrona Elektrokemijske reakcije

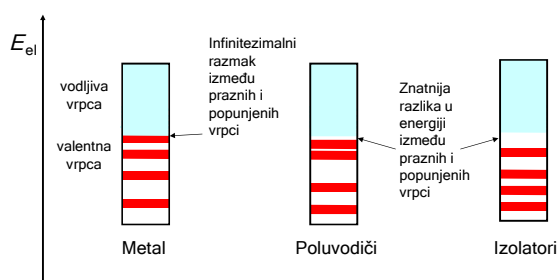
## Elektronska energija

Reaktivnost je određena energijom i distribucijom popunjenih i praznih orbitala.



## Elektronska energija metala

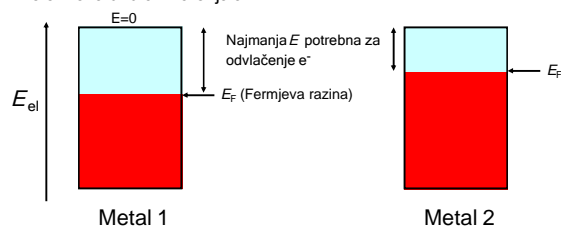
Razlika u energiji između vodljive i valentne vrpce kod metala je neznatna.



## Fermijeva (energija) razina

Raspodjela dostupnih energetske stanja razlikuje se kod različitih materijala.

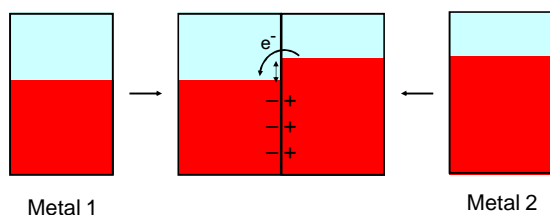
Fermijeva razina (energija) odgovara najvećoj potencijalnoj energiji elektrona unutar materijala.



Što je energija elektrona veća to je  $e^-$  slabije vezan odnosno ima na raspolaganju veću  $E$ .

## Dva različita metala u kontaktu

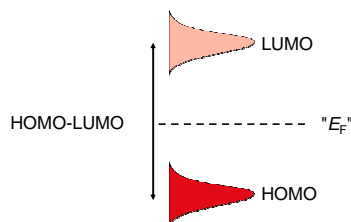
Početna razlika u Fermijevoj energiji kod dva različita metalna vodiča u kontaktu dovodi do prijenosa  $e^-$  i stvaranja razlike u potencijalu.



Na dodiru između dva različita materijala uvijek postoji razlika u potencijalu.

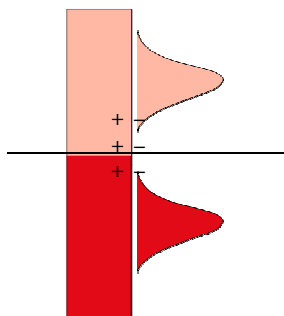
## Ioni u otopini elektrolita

Kod iona u otopini elektrolita postoji razlika u energiji između najniže slobodne orbitale (LUMO) i najviše popunjene orbitale (HOMO).



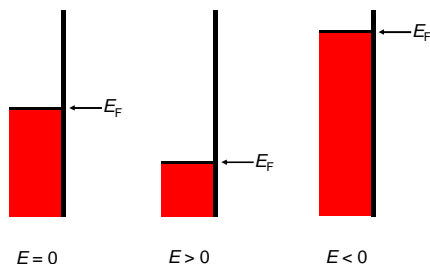
## Potencijal između metala i iona u otopini

Na dodirnoj plohi između metala i iona u otopini dolazi do prijenosa  $e^-$  pri čemu se uspostavi ravnoteža i potencijal.



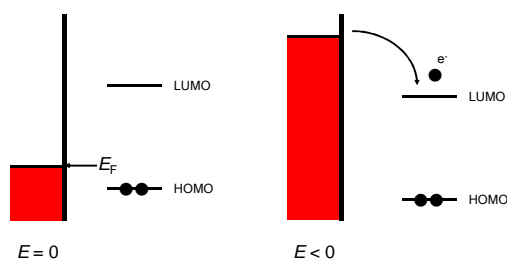
## Fermijeva energija pri različitom potencijalu

Fermijeva energija ovisi o potencijalu metalne elektrode.



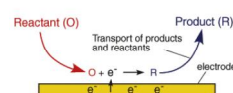
## Redukcija specije

Reakcije na elektrodi mogu se pokretati promjenom potencijala elektrode



## Elektrodne reakcije

Reakcije na elektrodi uključuju prijenos  $e^-$  između elektrode i specije u otopini.

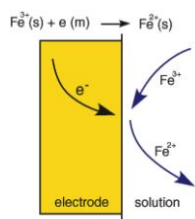


Na prijenos  $e^-$  djeluju:

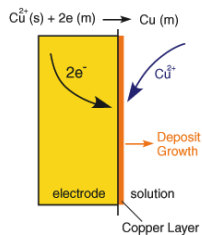
- Potencijal metalne elektrode.
- Reaktivnost reaktanata i produkata.
- Površina metalne elektrode.
- Struktura međupovršine elektrode i otopine.
- Brzina difuzije.

## Elektrodne reakcije

Jednostruki prijenos elektrona

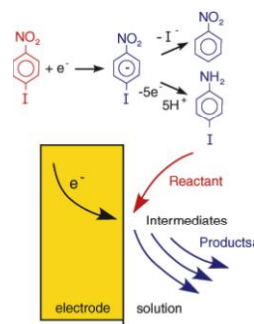


Prijenos  $e^-$  praćen taloženjem Cu

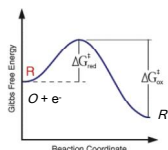
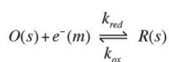


## Elektrodne reakcije

Prijenos  $e^-$  pri čemu nastaju reaktivni međuprodukti



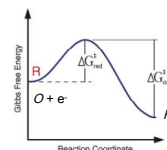
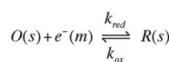
## Brzina prijenosa elektrona



• brzina oksidacije:  $v_{ox} = k_{ox} [R]$   $k_{ox} = Z \exp\left(\frac{-\Delta G_{ox}^\ddagger}{RT}\right)$

• brzina redukcije:  $v_{red} = k_{red} [O]$   $k_{red} = Z \exp\left(\frac{-\Delta G_{red}^\ddagger}{RT}\right)$

## Brzina prijenosa elektrona



$$\Delta G_{ox}^\ddagger = \Delta G_{red}^\ddagger \text{ no voltage} - (1-\alpha)FV$$

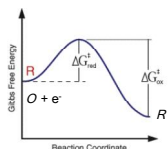
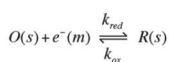
$$k_{ox} = Z \exp\left(\left(\frac{-\Delta G_{ox}^\ddagger \text{ no voltage}}{RT}\right) \left(\frac{(1-\alpha)FV}{RT}\right)\right)$$

$$\Delta G_{red}^\ddagger = \Delta G_{red}^\ddagger \text{ no voltage} + \alpha FV$$

$$k_{red} = Z \exp\left(\left(\frac{-\Delta G_{red}^\ddagger \text{ no voltage}}{RT}\right) \left(\frac{-\alpha FV}{RT}\right)\right)$$

Brzina reakcije ovisi o potencijalu elektrode.

## Brzina prijenosa elektrona



$$j = FB_A [O] \cdot e^{\frac{\Delta G_{red}^\ddagger(0)}{RT}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha)F\Delta\phi}{RT}} - FB_C [R] \cdot e^{\frac{\Delta G_{ox}^\ddagger(0)}{RT}} \cdot e^{\frac{\alpha F\Delta\phi}{RT}}$$

Jakost struje ovisi o brzini reakcije odnosno potencijalu elektrode.

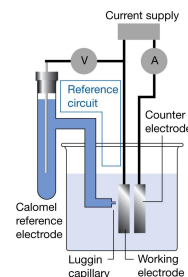
## Voltametrij

Izvodi se mjerenjem jakosti struje u ovisnosti o potencijalu dovedenom do indikatorske elektrode unutar odgovarajućeg strujnog kruga. Mjeri se jakost struje u ovisnosti o dovedenom potencijalu na indikatorsku elektrodu.

$$E_{d.p.} = E_{el} + I \cdot R$$

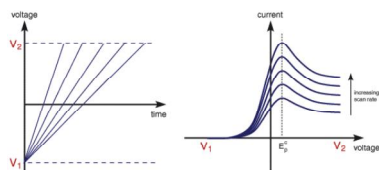
• Linearna voltametrij

• Ciklička voltametrij



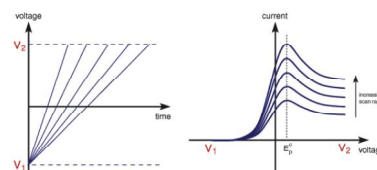
## Linearna Voltametrij

- Provodi se mjerenjem jakosti struje pri promjeni potencijala elektrode.
- Voltamogram (ovisnost izmjerene jakosti struje u potencijalu) ovisi o:
  - brzini reakcije
  - reaktivnosti elektroaktivnih specija
  - brzini promjene potencijala elektrode



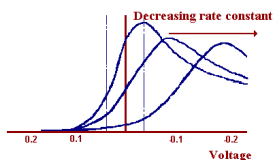
## Linearna Voltametrij

Kod reverzibilnih reakcija sastav otopine u blizini elektrode vrlo brzo se uravnoteži s potencijalom elektrode (Nernstova ravnoteža).



## Linearna Voltametrija

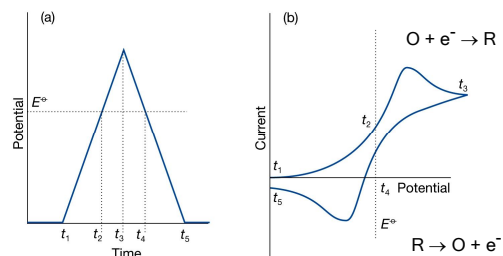
•Kod sporih reakcija (u odnosu na brzinu promjene potencijala, ireverzibilne reakcije) ravnoteža se uspostavlja sporo pa jakost struje ovisi o brzini promjene potencijala.



## Ciklička voltametrija

Izvodi se mjerenjem jakosti struje u ovisnosti o potencijalu dovedenom do indikatorske elektrode.

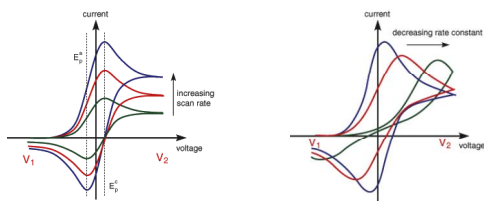
Mjeri se jakost struje u ovisnosti o dovedenom potencijalu koji se mijenja u vremenu od određene početne do određene konačne vrijednosti i natrag na početnu vrijednost.



## Ciklička voltametrija

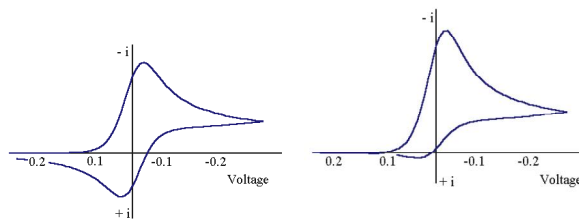
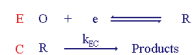
Reverzibilna reakcija

Ireverzibilna (kvazi-reverzibilna) reakcija



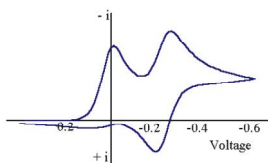
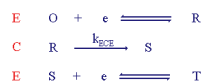
## Ciklička voltametrija

EC reakcije:



## Ciklička voltametrija

ECE reakcije (S se teže reducira od O)



## Ciklička voltametrija

ECE reakcije (S se lakše reducira od O)

