



Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Zavod za elektrokemiju



Dr. sc. Mirjana Metikoš-Huković, red. prof.

# ELEKTROKEMIJA

**Interni udžbenik**

Zagreb, 2000.

# SADRŽAJ

*Predgovor*

<i>Povijesni razvoj elektrokemije</i>	<i>i</i>
<b>1. UVOD</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Elektricitet i elektrokemijski sustavi</b>	<b>1</b>
1.1.1. Kemijske i elektrokemijske redoks reakcije: mehanizam prijenosa naboja	1
1.1.2. Vodiči električne struje u elektrokemijskom sustavu	2
1.1.3. Elektrokemijski sustav kao izvor struje i elektrolizer	3
<b>1.2. Elektrokemijska stehiometrija – Faradayev zakon elektrolize</b>	<b>6</b>
<b>1.3. Osnove suvremene teorije elektronskih vodiča</b>	<b>9</b>
1.3.1. Primjena teorije energijskih vrpca: izolatori, poluvodiči, metali	9
1.3.2. Slobodni elektroni u metalima	14
1.3.3. Fermi – Diracova funkcija raspodjele	15
1.3.4. Izlazni rad i kontaktni potencijal	17
1.3.5. Vodljivost u metalima i specifična toplina	18
1.3.6. Nosioci naboja u poluvodičima: elektroni i šupljine u poluvodičima	19
1.3.6.1. <i>Intrinsični poluvodiči</i>	19
1.3.6.2. <i>Poluvodiči s primjesama – ekstrinzični poluvodiči</i>	22
<b>2. NERAVNOTEŽNE POJAVE U OTOPINAMA ELEKTROLITA</b>	<b>26</b>
<b>2.1. Električna provodnost elektrolita</b>	<b>27</b>
2.1.1. Ohmov zakon	27
2.1.2. Mjerenje električne provodnosti elektrolita	28
2.1.3. Molarna provodnost elektrolita	32
2.1.4. Putovanje iona u električnom polju (električna pokretljivost iona)	32
2.1.5. Rezultati mjerenja električne provodnosti	35
2.1.6. Primjena elektrostatske teorije na električnu provodnost	43
<b>2.2. Prijenosni brojevi</b>	<b>47</b>
<b>2.3. Debye – Hückelov granični zakon</b>	<b>50</b>
<b>2.4. Difuzija i procesi prijenosa u elektrolitnim otopinama</b>	<b>51</b>
<b>3. ELEKTROKEMIJSKA TERMODINAMIKA</b>	<b>52</b>
<b>3.1. Pretvaranje energije kemijskih procesa u električnu energiju</b>	<b>52</b>
3.1.1. Redoks-reakcije i elektrokemijski sustavi	52

3.1.2. Reverzibilnost elektrokemijskih procesa – definicija ravnotežnog napona članka (elektromotorne sile)	55
3.1.3. Energetika elektrodnih procesa u galvanskom članku	57
3.1.3.1. <i>Energetika promjene stanja</i>	57
3.1.3.2. <i>Kemijska energija i kemijski potencijal</i>	58
3.1.3.3. <i>Spontano odvijanje kemijske reakcije i ravnotežni napon članka</i>	59
3.1.3.4. <i>Ovisnost ravnotežnog napona članka (elektromotorne sile članka) o temperaturi</i>	61
<b>3.2. Elektrode i elektrodni potencijali</b>	63
3.2.1. Elektrokemijski potencijal	63
3.2.2. Energetika elektrodnog procesa i apsolutni elektrodni potencijal (elektrodni napon)	64
3.2.3. Relativni elektrodni potencijal i vodikova skala standardnih potencijala	66
3.2.3.1. <i>Voltin potencijal, realni potencijal i relativni potencijal elektrode</i>	66
3.2.3.2. <i>Ovisnost relativnog potencijala o koncentraciji</i>	70
3.2.3.3. <i>Formalni (uvjetni) elektrodni potencijal</i>	73
3.2.3.4. <i>Standardni elektrodni potencijali i mjerenje elektrodnog potencijala</i>	74
3.2.3.5. <i>Utjecaj otapala na elektrodni potencijal</i>	77
<b>3.3. Vrste elektroda i njihove karakteristike</b>	78
3.3.1. Metalne elektrode	78
3.3.2. Elektrode druge i treće vrste	83
3.3.3. Plinske elektrode	87
<b>3.4. Standardne elektrode i članci</b>	90
3.4.1. Standardna vodikova elektroda	90
3.4.1.1. <i>Teorijski izraz za izračunavanje elektrodnog potencijala standardne vodikove elektrode</i>	90
3.4.1.2. <i>Izrada elektrode</i>	91
3.4.1.3. <i>Utjecaj pH</i>	94
3.4.1.4. <i>Utjecaj tlaka</i>	95
3.4.2. Standardna elektroda srebro – srebrov(I) klorid	96
3.4.3. Standardna elektroda živa-živin(I) klorid (kalomel)	99
3.4.4. Standardna elektroda živa-živin(I) sulfat	101
3.4.5. Standardna elektroda antimon-antimonov(III) oksid	102
3.4.6. Standardna elektroda kinon - hidrokinon	104
3.4.7. Standardna elektroda bakar-bakrov(II) sulfat	106
3.4.8. Standardni Westonov članak	107

3.4.9. Selektivne elektrode	109
3.4.9.1. <i>Staklena elektroda</i>	110
3.4.9.2. <i>Ion-selektivne elektrode s čvrstom membranom</i>	114
3.4.9.3. <i>Selektivne elektrode s tekućom membranom</i>	115
<b>4. STRUKTURA MEĐUFAZNE GRANICE ČVRSTO-KAPLJEVINA</b>	<b>118</b>
<b>4.1. Elektrokemijski dvosloj</b>	<b>118</b>
4.1.1. Struktura elektrokemijskog dvosloja	119
4.1.2. Elektrokapilarna krivulja i termodinamika elektrificirane granice faza	121
4.1.3. Difuzni dio dvosloja	128
4.1.4. Kruti dio dvosloja	132
4.1.5. Specifična adsorpcija na površini elektrode	133
4.1.5.1. <i>Specifična adsorpcija iona</i>	134
4.1.5.2. <i>Specifična adsorpcija organskih molekula</i>	136
<b>4.2. Elektrokinetičke pojave</b>	<b>139</b>
4.2.1. Elektroosmoza	140
4.2.1.1. <i>Elektrodijaliza</i>	144
4.2.2. Potencijal strujanja	145
4.2.3. Elektroforeza	147
4.2.4. Dornov efekt	149
<b>4.3. Adsorpcija</b>	<b>150</b>
4.3.1. Adsorpcijske izoterme	151
4.3.2. Adsorpcija u elektrokemijskim sustavima	154
4.3.2.1. <i>Elektrokataliza</i>	154
4.3.2.2. <i>Inhibiranje elektronskog prijelaza</i>	155
4.3.2.3. <i>Elektrokemijska sinteza</i>	155
<b>5. TEORIJSKE OSNOVE ELEKTROKEMIJSKE KINETIKE</b>	<b>157</b>
<b>5.1. Elektrokemijski sustavi u neravnotežnim uvjetima</b>	<b>157</b>
5.1.1. Anodni i katodni procesi	160
5.1.2. Pojam polarizacije i prenapona	163
5.1.2.1. <i>Uzroci polarizacije i prenapona</i>	164
5.1.2.2. <i>Vrste prenapona</i>	166
5.1.3. Mehanizam i spori stupanj elektrokemijskih reakcija	168
5.1.4. Ovisnost gustoće struje o naponu galvanskog članka i elektrolizera	169

5.1.5	Električni analog ćeliji za elektrolizu	174
5.1.6.	Mjerenje potencijala anode i katode	177
5.1.7.	Elektroliza višekomponentnih sustava	178
5.2.	<b>Elektrokemijski prenapon</b>	183
5.2.1.	Brzina reakcije izmjene naboja	187
5.2.2.	Struja izmjene i osnovna jednadžba elektrokemijske kinetike	190
5.2.3.	Određivanje gustoće struje izmjene i koeficijenta prijelaza	195
5.2.4.	Elektronski prijelazi – kvantno orijentirana elektrokemija	200
5.2.4.1.	<i>Teorija apsolutne brzine</i>	200
5.2.4.2.	<i>Model promjenjivih energijskih nivoa elektronskog prijelaza</i>	205
5.2.4.3.	<i>Usporedba heterogenog i homogenog elektronskog prijelaza</i>	212
5.2.4.4.	<i>Ispravke kinetičkih parametara zbog efekta dvosloja</i>	215
5.2.5.	Kompleksne elektrodne reakcije	221
5.2.5.1.	<i>Reakcije s višestrukim prijelazom elektrona</i>	221
5.2.6.	Utjecaj temperature na brzinu reakcije izmjene naboja	224
5.2.7.	Dijagnostički kriteriji	226
5.3.	<b>Difuzijski prenapon</b>	231
5.3.1.	Prijenos mase	231
5.3.2.	Uvjeti čiste difuzije	232
5.3.3.	Difuzija pri stacionarnim uvjetima	235
5.3.3.1.	<i>Teorija konvektivne difuzije</i>	240
5.3.4.	Difuzija pri nestacionarnim uvjetima	244
5.3.4.1.	<i>Granična difuzijska struja pri linearnoj difuziji</i>	244
5.3.4.2.	<i>Granična difuzijska struja pri sfernoj difuziji</i>	249
5.3.4.3.	<i>Vremenska promjena difuzijskog prenapona pri konstantnoj jakosti struje - galvanostatski uvjeti</i>	249
5.3.4.4.	<i>Difuzija na kapajućoj živinoj elektrodi</i>	252
5.3.5.	Eksperimenti s konvektivnom difuzijom	252
5.3.6.	Međudjelovanje elektronskog prijelaza i prijenosa mase	256
6.	<b>KINETIKA NEKIH ELEKTRODNIH PROCESA</b>	260
6.1.	<b>Elektrokataliza</b>	260
6.1.1.	Adsorpcijski procesi u elektrokatalizi	266
6.1.1.1.	<i>Entalpija adsorpcije i Paulingova jednadžba</i>	266
6.1.1.2.	<i>Ovisnost struja-potencijal ovisnost i adsorpcijom ograničena struja</i>	267
6.1.1.3.	<i>Ovisnost gustoće struje izmjene o entalpiji adsorpcije</i>	268

6.2.	<b>Reakcija razvijanja vodika – reakcijski put i spori stupanj</b>	269
6.2.1.	Mehanizam I, reakcija (A) kao spori stupanj	273
6.2.2.	Mehanizam I, reakcija (B) kao spori stupanj	274
6.2.3.	Mehanizam II, reakcija (C) kao spori stupanj	275
6.2.4.	Anomalni Tafelovi nagibi	278
6.3.	<b>Gorivni članci</b>	279
6.3.1.	Općenito o gorivnim člancima	279
6.3.2.	Elektrode za gorivne članke	281
6.3.3.	Gorivni članak s direktnim sagorijevanjem metanola (DMFC)	282
6.4.	<b>Elektrokemijska korozija metala</b>	283
6.4.1.	Termodinamika elektrokemijske korozije metala	283
6.4.2.	Miješani potencijal	287
6.4.3.	Vanjski utjecaji na korozijske procese: stacionarne polarizacijske krivulje	290
6.4.4.	Osnovne jednadžbe elektrokemijske korozije – određivanje kinetičkih parametara	292
6.4.5.	Pasivitet i pasivnost metala	296
6.4.5.1.	<i>Spontana pasivacija – samopasivacija metala</i>	301
6.4.5.2.	<i>Anodna zaštita metalnih konstrukcija</i>	304
6.4.6.	Inhibitori korozije	305
6.5.	<b>Formiranje i rast faza</b>	308
6.5.1.	Nukleacija	310
6.5.2.	Rast izoliranih jezgri	311
6.5.3.	Daljnji stupnjevi formiranja sloja	312
6.5.4.	Podobljavanje elektrodeponiranog sloja	312
6.5.5.	Proučavanje nukleacije i rasta	313
7.	<b>CIKLIČKA VOLTAMETRIJA</b>	315
7.1.	Reverzibilne reakcije	318
7.2.	Reakcije sporog elektronskog prijelaza	321
7.3.	Sparivanje susljednih homogenih kemijskih reakcija	322
7.4.	Reakcije u kojima sudjeluju adsorbirane specije	327
7.5.	Reakcije formiranja faza	329
7.6.	Pristup proučavanju novog sustava	331
7.7.	Praktični zaključci i eksperimentalna ograničenja	334
	<b>LITERATURA</b>	337

## Povijesni razvoj elektrokemije

Prvi ozbiljni rezultati za koje bi se moglo reći da pripadaju elektrokemiji potječu iz druge polovine 18. stoljeća kada je više istraživača proučavalo kemijske promjene koje nastaju protjecanjem električne struje različite sredine. Zbog nedostatka pogodnih izvora električne energije broj i vrsta eksperimenata bili su ograničeni, ali su dobiveni rezultati bili značajni jer su pokazali da protjecanje struje kroz neke tvari uzrokuje njihove trajne promjene. Iz tog razdoblja spomenut ćemo neke važnije rezultate. Pražnjenjem dviju *leidenskih boca* (naelektrizirane elektrostatskom mašinom) preko živinog oksida Beccaria je uspio dobiti elementarnu živu, a Priestley je također pražnjenjem *leidenskih boca* kroz zrak dobio neku kiselinu, za koju je Cavendish kasnije ustanovio da se radi o dušičnoj kiselini nastaloj iz dušika i kisika djelovanjem električne iskre na zrak. Protjecanjem električne struje, u obliku iskre, kroz vodu van Troostwik i Deimann (1789.) dobili su plinske produkte čija je količina bila proporcionalna količini pražnjenja, tj. broju ispražnjenih *leidenskih boca*. Taj eksperiment zapravo je bio elektroliza vode, jer su autori pokazali da se iz plinskih produkata može ponovno dobiti voda. Probleme elektrokemijskih istraživanja u 18. stoljeću najbolje ilustriraju eksperimenti Pearsona (1799.) koji je morao upotrijebiti 14600 *leidenskih boca* da bi elektrolizom vode proizveo nekoliko litara plinskih produkata.

Stvarni razvoj elektrokemije i njeno izrastanje u posebnu znanstvenu disciplinu počinje krajem 18. stoljeća eksperimentima Galvanija (1791.) i Volte (1792.). Galvanijevo veliko otkriće sastojalo se od zapažanja da se žablji kraci trzaju kada se dotaknu s dva različita metala koji su na drugom kraju međusobno spojeni. Kao biolog, Galvani je ovu pojavu pripisao određenim živčanim osobinama tkiva. Međutim, već slijedeće godine fizičar Volta objasnio je Galvanijevo otkriće kao efekt za koji je nužan kontakt dvaju različitih metala. Galvani je tako slučajno napravio prvi galvanski članak, dok je Volta (1798.) napravio prvi galvanski članak koji je predstavljao stabilan izvor električnog napona daleko većeg kapaciteta od *leidenske boce*. Voltin stup sastojao se od naizmjenično poslaganih pločica od bakra i od cinka između kojih se nalazila tkanina natopljena kiselinom.

Pojavu kemijskih reakcija pod djelovanjem električne struje prvi su opazili Nicholson i Carlisle (1800.), ubrzo nakon što je Voltin stup postao pristupačan izvor električne struje. Oni su pokazali da elektrode od zlata i platine, vezane za polove Voltin stupa, kada se urone u vodu, izazivaju njenu elektrolizu, tako da se na negativnoj elektrodi razvija vodik, a na

pozitivnoj kisik. Ubrzo nakon toga Davy (1807.) uspijeva elektrolizom čvrstog kalijeva hidroksida dobiti metalni kalij i na taj način pokazati kako se elektrolitnom redukcijom mogu dobiti čak i oni metali koji se nisu mogli proizvesti dotad poznatim načinom termičke redukcije. Daljnji razvoj elektrolitnih postupaka dovodi do današnje situacije u koju se upravo na njima temelji proizvodnja niza osnovnih sirovina kemijske industrije (natrijeva hidroksida, klora, klorata i mnogih drugih), a također i nekih metala koji čine temelje civilizacije 20. stoljeća, kao što su aluminij, magnezij, titan, cirkonij, uran i mnogu drugi rijetki metali izuzetnih tehničkih osobina.

Sve bolje poznavanje procesa koji se odvijaju na elektrodama pri elektrolizi i u galvanskim člancima dovelo je do proizvodnje različitih tipova galvanskih članaka, tzv. kemijskih izvora struje – suhih baterija, akumulatora i gorivnih ćelija. Značajne datume u razvoju praktične primjene tih izvora označili su: pronalazak Plantea (1859.), koji je napravio "sekundarni" galvanski članak s olovnim pločama uronjenim u otopinu sumporne kiseline - *olovni akumulator*, zatim pronalazak suhog elementa sastavljenog od amalgamiranog štapića cinka i ploče od ugljena omotane smjesom granuliranog ugljena i manganavog dioksida, koji su bili uronjeni u otopinu amonijeva klorida. Konačno i pokušaj Grovea (1839.-1844.) da napravi gorivni članak sastavljen od vodikove i kisikove elektrode. Danas se *Leclancheov članak* – u vidu suhe baterije s elektrolitom imobiliziranim u obliku paste – proizvodi u više stotina milijuna komada svake godine, olovni akumulator, u manje-više neizmijenjenom obliku, i danas je glavni način skladištenja električne energije. Galvanski gorivni člank danas ima izgleda da zamijeni druge načine proizvodnje električne energije kao i – povezan s elektromotorom, motore s unutarnjim sagorijevanjem.

Ta otkrića otvorila su mnogobrojna pitanja o prirodi galvanskih članaka i o porijeklu električne enegije u njima, o mehanizmu vođenja električne struje kroz elektrolitne otopine, uspostavljanju potencijala na elektrodama i dr.

Proučavanjem principa svih tih pojava, njihovo vezivanje na granicu faza na kojoj se mijenja tip vodljivosti od elektronskog na ionski i obrnuto i njihovo prvo znanstveno tumačenje započeo je Faraday (1830.), znanstvenik kojem elektrokemija duguje više nego bilo kojem drugom pojedincu. Nakon što je jasno shvatio razliku između količine elektriciteta (naboja) i intenziteta jednog izvora izraženog njegovim naponom, on je bio u stanju da pokaže da je množina tvari koja reagira ili se reakcijom dobiva na elektrodama ovisna isključivo od ove prve veličine. Time je postavio kvantativne zakone elektrolize (1833.), koji su, s



neznatnom korekcijom numeričkih vrijednosti konstanti, ostali do danas temelj za razmatranje reakcija između elektriciteta i materije, onakav kakvi su zakoni stehiometrije za kemijske reakcije.

Razvoj termodinamike u drugoj polovini 19. stoljeća, zahvaljujući u prvom redu Gibbssu (1878.) i Helmholtzu (1882.), omogućio je da se na osnovi prvog i drugog zakona termodinamike objasni porijeklo energije u galvanskim člancima. Odmah nakon toga Nernst je 1889. godine postavio "osmotsku" teoriju elektromotorne sile galvanskih članaka koju je utemeljio na postavci o postojanju "tlaka otapanja" metala, koja nije imala određeni fizikalni smisao. Ipak, na osnovi ove teorije Nernst je dao relaciju za elektrodni potencijal koji je gotovo identičan izrazu koji je kasnije izveden na osnovi termodinamičkih razmatranja za ravnotežni elektrodni potencijal.

Daljnem razumijavanju suštine pretvorbe kemijske energije u električnu osobito je doprinjela razrada postulata o očuvanju energije pri pretvorbi jednih oblika energije u druge. Za uzvrat, termodinamika je u kemijskim izvorima struje dobila najjasnije primjere za demonstraciju fizikalnog značenja apstraktnih pojmova Gibbsove energije, unutarnje energije i entropije. Potpuno razjašnjene teorijske osnove omogućile su primjenu elektrokemije za proučavanje ravnoteža u ionskim otopinama. Otada mjerenja elektromotornih sila članaka i potencijala pojedinih elektroda od kojih su sastavljeni čine jednu od osnovnih metoda rada u tom području. Na polju primijenjene kemije potencijometrija je jedna od osnova na kojima počiva moderna instrumentalna analitika. Najzad, stvaranje i prenošenje živčanih impulsa, koji čine osnovu živih funkcija razvijenih organizama, može se pripisati elektrokemijskim reakcijama u organizmu i pojavi membranskih razlika potencijala.

Od 1930. godine pa do danas postignuti su vrlo značajni rezultati u istraživanjima mehanizma kinetike elektrodnih procesa. S razvojem teorijske elektrokemije razvio se i čitav niz elektrokemijskih metoda analize (konduktometrija, kulometrija, amperometrija, polarografija, ciklička voltometrija i dr.) bez kojih se ne može zamisliti suvremena fizikalno-kemijska analiza i mikro-analiza materijala.

Kompleksni procesi na elektrodama u vodenim i nevodenim medijima dobili su svoja prava tumačenja mnogo kasnije i danas se još uvijek rasvjetljavaju neki novi aspekti elektrokemije. Spoznaje koje dugujemo čitavoj jednoj plejadi znanstvenika novog doba uklopile su se u jedan cjelovit sustav tek kada je nja njih bilo moguće primijeniti zaključke moderne kemijske kinetike – teorije prijelaznog stanja, kvantne mehanike i statističke

termodinamike. One su dale teorijsku osnovu bez koje bi bio nemoguć razvoj čitavog niza složenijih i osjetljivijih procesa koji se danas primjenjuju u industriji za dobivanje novih materijala u anorganskoj i organskoj sintezi ili za brojne, brze, jednostavne i automatizirane analitičke postupke.

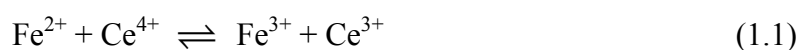
# 1. UVOD

## 1.1. Elektricitet i elektrokemijski sustavi

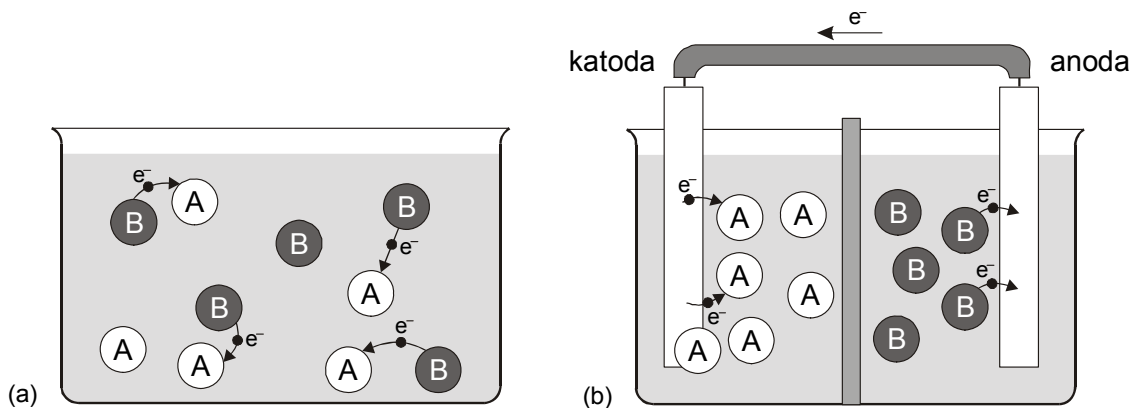
### 1.1.1. **Kemijske i elektrokemijske redoks reakcije: mehanizam prijenosa naboja**

Elektrokemija se kao zasebna znanstvena disciplina bavi proučavanjem procesa u ionskim sustavima i onih kemijskih reakcija koje se odvijaju na račun utroška električne energije ili pak služe kao izvor električne energije. Te se reakcije nazivaju elektrokemijske reakcije. Elektrokemija također proučava zakonitosti po kojima kemijski i električni oblik energije prelaze jedan u drugi.

Postoji bitna razlika između kemijske i elektrokemijske reakcije. Kod kemijske reakcije reagirajuće ionske ili molekulske vrste moraju biti u izravnom dodiru; elektronski prijelazi odvijaju se u bilo kojem smjeru i pri tome elektron prelazi vrlo kratak put, a reakcija se odvija u bilo kojem dijelu reakcijskog prostora. Energija aktivacije ovisi o prirodi reakcije, pa je za istu kemijsku i elektrokemijsku reakciju često različita. Zbog kaotične raspodjele reagirajućih vrsta u sustavu i neusmjerenog kretanja elektrona, pri elektronskim prijelazima, energetske promjene kemijske reakcije javljaju se u obliku topline. Primjerice, kemijska redoks reakcija:



dogđa se u svim dijelovima reakcijskog prostora kada reaktanti, tj.  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Ce}^{4+}$  ionske vrste dođu dovoljno blizu da se može ostvariti prijelaz elektrona s iona  $\text{Fe}^{2+}$  na ion  $\text{Ce}^{4+}$  koji nije usmjeren. Tada su zastupljeni svi mogući smjerovi kretanja i prijelaza, budući da postoji beskonačan broj međusobnih položaja između sudionika redoks-reakcije. U elektrokemijskoj redoks-reakciji ne smije biti izravnog dodira između reaktanata, a da bi se promjena Gibbsove energije pojavila u obliku električne energije, prijelaz elektrona mora biti usmjeren. Budući da su u elektrokemijskoj reakciji redoks sustavi prostorno odijeljeni, elektroni od jednog do drugog redoks sustava moraju putovati ne samo u istom smjeru, nego i istim putem, koji se ostvaruje uranjanjem dviju metalnih pločica (ili dvaju grafitnih štapića) u vodenu otopinu elektrolita, međusobno povezanih metalnim vodičem konačnog otpora (bakrena žica). Kako bi tok elektrona kroz metalni vodič bio neprekidan, tok struje kroz elektrolitnu otopinu mora se odvijati putem iona nastalih elektrolitnom disocijacijom, vidi sl. 1.1 (a).



**Slika 1.1.** Skica redoks-reakcije između vrste A i vrste B:  $A + e \rightarrow A^-$ ,  $B \rightarrow B^+ + e$ .

- (a) Kada se reakcija odvija u masi elektrolita, prijenos elektrona s komponente B na A odvija se slučajno i u svim smjerovima reakcijskog prostora, bez rezultirajuće električne struje.
- (b) Kada se reakcija odvija u galvanskom članku i kada su reakcija oksidacije B i reakcija redukcije A prostorno odijeljene. Jedna je elektroda izvor, a druga sakupljač elektrona, uz pojavu struje kojom se može opskrbljivati neki potrošač.

### 1.1.2. Vodiči električne struje u elektrokemijskom sustavu

Premda nema tvari koja apsolutno ne vodi električnu struju, na primjer, srebro je dobar vodič i vodi struju  $10^{24}$  puta bolje od parafinskog ulja koje je dobar izolator, ipak je moguće sve tvari podijeliti, bez oštre granice, na vodiče i izolatore. Prema starijim podjelama, koje nisu uzimale u obzir elektronsku strukturu čvrstih tijela (kondenzirane tvari), vodiči električne struje dijelili su se na metalne ili elektronske vodiče (tzv. vodiče prvog reda) i elektrolitne ili ionske vodiče (tzv. vodiče drugog reda). Takva klasična podjela u mnogim udžbenicima zadržala se do danas. Metali, slitine i ugljik svrstavaju se u prvu grupu vodiča, što znači da je prolaz struje kroz vodič uvjetovan tokom elektrona, bez prijenosa tvari od koje je izgrađen vodič. Elektrolitni ili ionski vodiči su takvi vodiči kod kojih je prolaz struje vezan za prijenos tvari koja čini vodič i uvijek je praćen kemijskim promjenama, odnosno izlučivanjem tvari na mjestima gdje struja ulazi u vodič i gdje iz njega izlazi. Ionski vodiči su najčešće elektrolitne otopine lužina, kiselina i soli u polarnim otapalima, zatim taline soli i velik broj ionskih kristalnih tvari. Obje grupe vodiča različito se ponašaju pri promjeni temperature. Kod elektronskih vodiča otpor raste s porastom temperature prema relaciji:

$$R_t = R_{t_0} \left[ 1 + \frac{dR}{dt} (t - t_0) \right], \quad (1.2)$$

gdje je  $R_t$  otpor na temperaturi  $t$ , a  $R_{t_0}$  na nekoj odabranoj temperaturi  $t_0$ . U blizini apsolutne nule javlja se supravodljivost elektronskih metalnih vodiča, tj. otpor postaje gotovo jednak nuli. Otpor elektrolitnih (ionskih) vodiča smanjuje se s porastom temperature, što znači da je  $dR/dt$  za elektronske vodiče osim grafita pozitivan, a za elektrolitne vodiče negativan.

Elektrolitne ili ionske vodiče čine dvije skupine vodiča. U prvu skupinu spadaju taline soli, hidridi, čvrsti ionski vodiči kao AgI, PbCl<sub>2</sub> i drugi, zatim voda, alkohol i čiste kiseline. Drugu skupinu čine elektrolitne (ionske) otopine koje se sastoje od otapala i jedne ili više otopljenih tvari. Ovo je najznačajnija skupina ionskih vodiča i elektrokemija se njima najviše bavi. To su elektrolitne otopine kiselina, lužina i soli u vodi, a i u nekim drugim polarnim otapalima kao što su alkoholi, octena kiselina, fluorovodična kiselina i druge. Jasna granica između ionskih i elektronskih vodiča nije određiva stoga što neke tvari pri raznim uvjetima pokazuju različit način vođenja električne struje, na primjer, Cu<sub>2</sub>S jest elektronski vodič, a kada se pomiješa s FeS, postaje ionski vodič. Bakrov(II) bromid također mijenja vodljivost na temperaturi između 200 i 300 °C.

### 1.1.3. Elektrokemijski sustav kao izvor struje i elektrolizer

Slobodni elektroni u vakuumu ili u kondenziranoj tvari predstavljaju onaj dugo zagonetni "fluid" koji se naziva električnošću ili - u svome toku - električnom strujom. Rad u njihovom gibanju kroz električno polje ili niz, tzv. razlika električnih potencijala, od mjesta gdje se nalaze u višku do mjesta na kojem nedostaju, naziva se električnom energijom. Pojedine grane fizike (elektrostatika i elektrodinamika) proučavaju svojstva tog "fluida" u mirovanju ili kretanju i specifične fizikalne pojave koje on izaziva, relativno neovisno o tvari u kojoj se nalazi i kroz koju se kreće, **elektrokemija** proučava upravo *uzajamno djelovanje električnosti i tvari u užem smislu i posljedice toga djelovanja*.

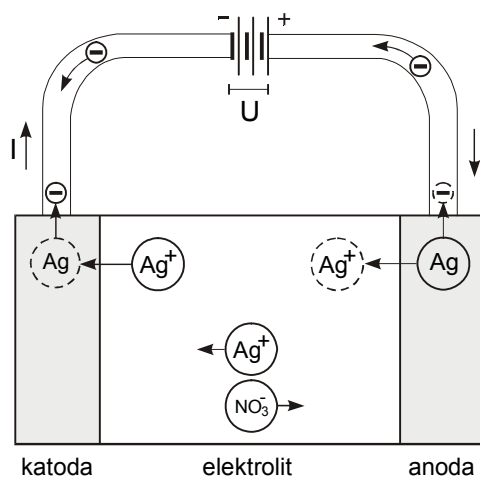
To djelovanje ostvaruje se u *elektrokemijskim sustavima*, kao što je to skicom prikazano na sl. 1.2. Elektrokemijska ćelija ili elektrokemijski reaktor prikazan na sl. 1.2. sastoji se od tri dijela. Dva dijela - *katoda* i *anoda* su elektronski vodiči koji imaju metalni ili poluvodički karakter, tj. električnu struju čini tok slobodnih elektrona ili šupljina. Ta dva vodiča - *elektrode* razdvojena su ionskim vodičem u kojem se električnost provodi putem većih materijalnih čestica – iona. U danom primjeru na sl. 1.2. elektrode su od srebra, a elektrolitni vodič je srebrov (I) nitrat koji je u ravnoteži s ionima Ag<sup>+</sup> i NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:



Na sl. 1.3 prikazan je elektrokemijski sustav s inertnim elektrodama (Pt) i talinom soli kalijeva klorida, koja je u ravnoteži s ionima  $\text{K}^+$  i ionima  $\text{Cl}^-$ :



premda se podrazumijeva da su produkti reakcija (1.3) i (1.4) kompleksne ionske vrste (hidratizirani srebrovi i nitratni ioni odnosno kompleksi kalijevih i klorovih iona s kalijevim kloridom).



**Slika 1.2.** Shema elektrokemijskog sustava u kojem se odvija elektroliza.  
 $U$  - izvor istosmjernog napona,  $I$  - električna struja.

Ako se elektrode spoje preko vanjskog kruga s izvorom istosmjernog napona (električne struje), koji je u stanju s jedne elektrode odvlačiti elektrone i potiskivati ih u drugu elektrodu, u sustavu će se odvijati proces *elektrolize*. Elektrokemijski sustav u kojem se kemijska reakcija odvija uz utrošak električne energije zove se *elektrolizer*, a sam elektrokemijski proces *elektroliza*.

Na elektrodama na kojima je došlo do otpuštanja elektrona (pozitivna elektroda) odvijat će se procesi oksidacije. Atom srebra, otpuštajući elektron, prelazit će u srebrov ion prema reakciji:



a u drugom slučaju, na inertnoj elektrodi od platine razvijat će se elementarni klor prema reakciji:



Na elektrodi na kojoj je došlo do primanja elektrona elektroni će se vezivati za ionske vrste u otopini reducirajući ih. U prvom slučaju reducirat će se ioni srebra:



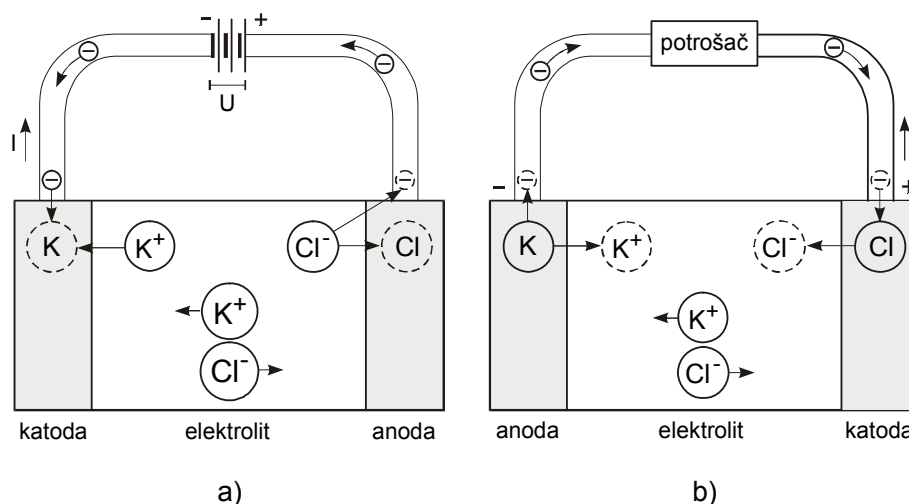
a u drugom ioni kalija:



tj. odvijat će se procesi elektrokemijske depozicije metala.

Elektroda na kojoj se odvija proces oksidacije molekulskih ili ionskih vrsta zove se **anoda**, a ona na kojoj se odvija proces redukcija zove se **katoda**. Reakcijski prostor u okolini katode naziva se **katolit**, a u okolini anode **anolit**. U elektrokemijskim reakcijama iskazivanje anodnog procesa kao oksidacijskog, a katodnog procesa kao redukcijskog odgovara kemijskim definicijama oksidacije i redukcije kao procesa u kojima se smanjuje odnosno povećava broj elektrona u molekuli (ionu). Bitna je razlika između kemijskih i elektrokemijskih reakcija u činjenici da se u prvim elektroni izmjenjuju između dviju ionskih vrsta u istoj fazi, pri čemu se jedna oksidira, a druga reducira, dok se u drugima elektroni "injektiraju" ili "izvlače" iz druge faze, u kojoj se nalaze u relativno slobodnom stanju.

Neki elektrokemijski sustavi pokazuju tendenciju da sami na jednoj elektrodi stvaraju višak, a na drugoj manjak elektrona. Jedan takav sustav stvara se nakon elektrolize otopine kalijevog klorida ako se produkti elektrolize zadrže na elektrodama. Po isključenju vanjskog izvora javlja se tendencija odvijanja procesa u obrnutom smjeru. Ta težnja, čije su termodinamičke (energetske) osnove jedna od glavnih preokupacija elektrokemije, odražava se kao razlika električnih potencijala na dvjema elektrodama i sustav djeluje kao **kemijski izvor struje ili galvanski članak**. Kao što je skicom prikazano na sl. 1.3., u takvom slučaju sustav može opskrbljivati električnom energijom neki potrošač u vanjskom krugu. S obzirom da se spontanom oksidacijom na jednoj elektrodi ostvaruje višak elektrona, anoda je u tome slučaju negativan kraj sustava, a katoda, na kojoj se spontanom redukcijom troše elektroni, pozitivan kraj. Korisno je ovdje napomenuti da je elektrotehničkom konvencijom usvojeni smjer električne struje - od pozitivnog prema negativnom kraju izvora - suprotan stvarnom smjeru gibanju elektrona.



**Slika 1.3.** Skica elektrokemijskog sustava u kojem se elektrolizom dobivaju tvari (a), koje čine da po isključenju struje sustav djeluje kao galvanski članak (b).  $U$  - izvor struje,  $I$  - električna struja.

## 1.2. Elektrokemijska stehiometrija – Faradajev zakon elektrolize

Masa izlučene tvari na elektrodi, pri procesu elektrolize, u izravnom je odnosu s količinom naboja  $Q$  koji se izmjenjuje kroz međupovršinu elektroda-otopina. U slučaju kada se struja elektrolize odnosi samo na izlučivanje jedne vrste tvari na određenoj elektrodi, tj. uz uvjet 100 %-tnog iskorištenja struje elektrolize, relaciju koja iskazuje odnos između mase izlučene tvari i količine naboja nazivamo **Faradajev zakon** elektrolize.

Za redukciju ili oksidaciju jednog mola tvari potreban je molarni naboj elektriciteta. To je množina elektriciteta jednaka umnošku broja razmijenjenih elektrona po čestici i Faradajevu konstante,  $z \times F$ . Pretpostavimo li stopostotno iskorištenje struje elektrolize, tada je za određenu količinu naboja  $Q$  množina izlučene tvari  $n$  jednaka omjeru utrošene količine naboja i molarnog naboja izlučene tvari:  $Q / zF$ . Masa izlučene tvari jednaka je umnošku množine i molarne mase tvari,  $n \times M$ . Spomenute veličine međusobno su povezane Faradajevim zakonom elektrolize koji je iskazan relacijom:

$$m = n \times M = \frac{Q}{zF} M , \quad (1.9)$$

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



Neka kemijska reakcija koja je posljedica prolaza električne struje kroz međupovršinu metal-elektrolit (na elektrodi) u općenitom slučaju može se prikazati jednačinom:

$$0 = \sum_B \nu_B B, \quad (1.10)$$

gdje je  $\nu_B$  stehiometrijski koeficijent tvari B. Ako je  $e$  (elektron) jedna od tvari označenih s B, a A druga od tvari označenih s B, prirast množine tvari A ( $\Delta n_A$ ) povezan je s prirastom množine tvari  $e$  ( $\Delta n_e$ ) jednačinom:

$$\Delta n_A / \nu_A = \Delta n_e / \nu_e. \quad (1.11)$$

Prirast  $\Delta n_e$  povezan je s nabojem koji prođe kroz međupovršinu ( $Q = I t$ ) jednačinom:

$$\Delta N_e = -N_A \Delta n_e = \left( \nu_e / | \nu_e | \right) Q / e, \quad (1.12)$$

gdje je  $\Delta N_e$  prirast broja elektrona,  $N_A$  Avogadrova konstanta, a  $e$  elementarni naboj. Slijedi:

$$\Delta n_e = \left( \nu_e / | \nu_e | \right) Q / F, \quad (1.13)$$

gdje je  $Q$  količina naboja, a  $F$  Faradayeva konstanta. Iz jednačini se dobije izraz za prirast množine tvari A ( $\Delta n_A$ ):

$$\Delta n_A = \left( \nu_A / | \nu_e | \right) Q / F. \quad (1.14)$$

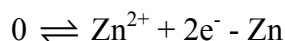
Ta se jednačina naziva *Faradayevim zakonom elektrolize*. Može se pisati i u drugačijem obliku:

$$\Delta m_A = M_A \left( \nu_A / | \nu_e | \right) Q / F. \quad (1.15)$$

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



ili:



$$\nu_{Zn} = -1,$$

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

$$\nu_e = +2$$

pa slijedi:

$$\Delta m_{Zn} = M_{Zn} (-1/2) Q / F. \quad (1.17)$$

Treba naglasiti da se Faradayev zakon može primijeniti jedino uz uvjet da se struja elektrolize upotrebljava samo za izlučivanje jedne određene vrste tvari. Često se naime može na elektrodi istovremeno odvijati i više različitih elektrodnih procesa. To se zbiva kad u elektrolitnoj otopini ima više elektroaktivnih vrsta kojima se elektrodni potencijali preklapaju ili su vrlo bliski. U praksi razdvajamo te procese promjenom elektrodnog potencijala jedne od prisutnih elektroaktivnih vrsta. To ostvarujemo dodatkom reagensa koji reagira s određenom molekulskom vrstom i tako mijenja njezin elektrodni potencijal.

Faradayev zakon elektrolize temeljni je zakon elektroanalitičkih metoda *kulometrije* i *elektrogravimetrije*. Elektrodna reakcija na kojoj se temelji kulometrijsko mjerenje mora teći uz stopostotno iskorištenje struje. Struja elektrolize se dakle ne smije trošiti na sporedne elektrokemijske reakcije u kojima mogu sudjelovati različite molekulske vrste prisutne u otopini kulometrijske ćelije. Tako se u kulometrijskoj analizi u vodenim otopinama kao nepoželjne (smetajuće) elektrodne reakcije mogu odvijati reakcije redukcije vodikova iona ili vode na katodi, zatim oksidacija ili redukcija osnovnog elektrolita, materijala same elektrode odnosno prisutnih nečistoća. Te sporedne reakcije mogu onemogućiti uspješno kulometrijsko određivanje. U stvarnosti nepoželjne elektrokemijske i kemijske reakcije znatno ograničavaju broj molekulskih vrsta koje možemo kulometrijski odrediti. Za uspješno kulometrijsko određivanje mora se točno mjeriti količina naboja potrebnog za elektrodnu reakciju.

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:

$$Q = \int_{t_0}^{t_1} i \, dt . \quad (1.18)$$

Faradayev zakon elektrolize možemo dakle iskazati:

$$m = \frac{M}{zF} \int_{t_0}^{t_1} i \, dt . \quad (1.19)$$

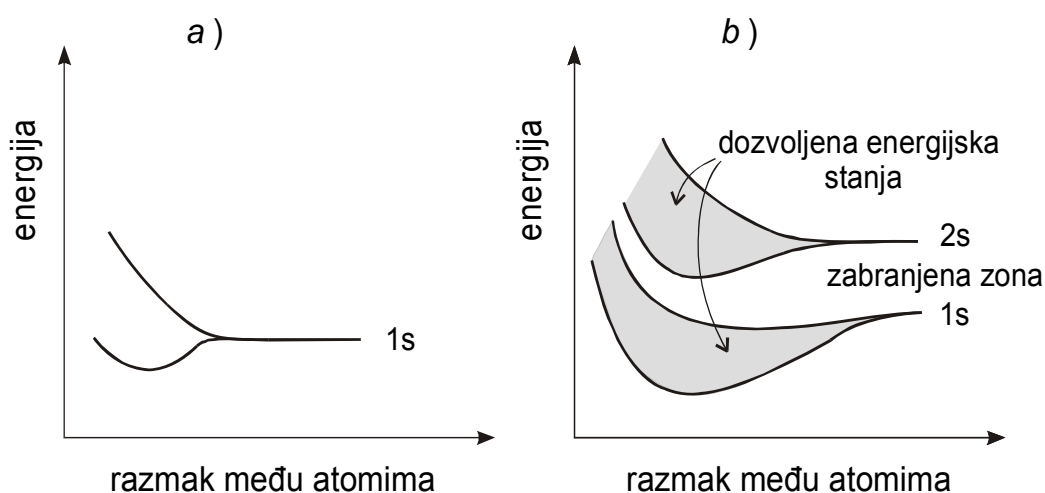
Primjenom Faradayeva zakona možemo izračunati masu, odnosno množinu određivane tvari izravnim mjerenjem količine naboja (zapravo vrijednosti integrala u relaciji (1.19)), odnosno nezavisnim mjerenjem jakosti struje i vremena elektrolize, iz čega integriranjem struje po vremenu dobivamo količinu naboja.

### 1.3. Osnove suvremene teorije elektronskih vodiča

#### 1.3.1. Primjena teorije energijskih vrpca: izolatori, poluvodiči, metali

Suvremeni razvoj elektrokemije i srodnih znanstvenih područja zahtijeva da se za bolje razumijevanje nekih elektrokemijskih pojava ukratko objasni suvremena teorija vodiča, izolatora i poluvodiča, tj. vrpčasta teorija krutih tvari. Sve tri skupine spomenutih tvari provode struju elektronski, ali zbog velikih razlika u broju pokretnih, vodljivih elektrona njihove se električne provodnosti također jako razlikuju.

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. Ako se zamisli da se atomi u plinovitom stanju, na primjer dva atoma, međusobno približavaju, onda će se na nekoj udaljenosti među atomima ostvariti takvi uvjeti da će valentni elektroni oba atoma postati zajednički, odnosno početak će se preklapati njihovi elektronski oblaci. Time bi se narušilo Pauliev kvantni princip, što se ne može dogoditi. Stoga mora doći do promjene energijskih stanja elektronskih oblaka (orbitala) koji se preklapaju. Ta se promjena događa tako da se svako energijsko stanje plinovitog atoma dijeli na dva nova stanja, s višom i nižom energijom u odnosu na početno stanje (sl. 1.4 (a)). Ako se međusobno približe tri atoma, tada će se svako energijsko stanje tih atoma razdijeliti na tri nova.



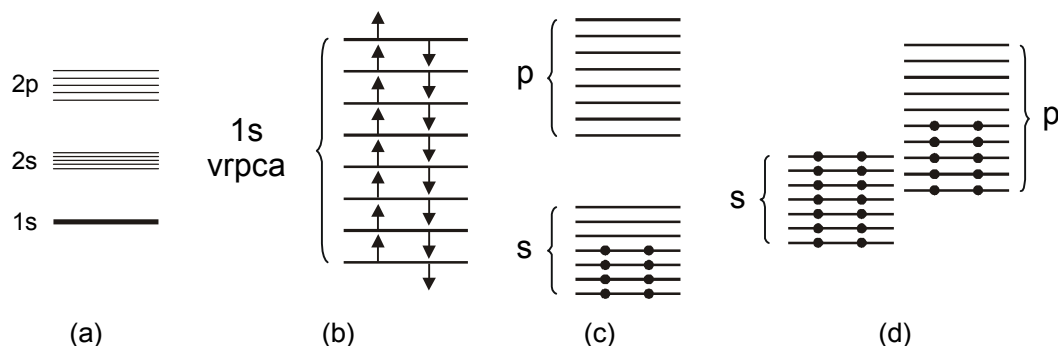
Slika 1.4. Cijepanje energijskih nivoa: a) dva atoma istog energijskog stanja, b) nastajanje vrpca.

Na toj osnovi možemo razumjeti i cijepanje energijskih nivoa u realnom čvrstom tijelu. Zamislimo  $N$  atoma u jednodimenzionalnom kristalu. Neka se nalaze na udaljenosti mnogo puta većoj od normalne konstante rešetke  $d_0$ . Tada između njih nema međudjelovanja. Raspodjela kvantnih stanja je u stvari jednaka onoj u jednom atomu, a pojavljuje se  $N$  puta. To znači da se svaki energijski nivo koji odgovara jednom kvantnom stanju pojavljuje  $N$  puta, jednom za odgovarajuće kvantno stanje svakog atoma. Kada se razmak među atomima smanjuje, situacija se mijenja, međudjelovanje je sve veće, a shema energijskih nivoa iz osnove se mijenja. Stanja u kristalu nisu ograničena samo na jedan atom, nego se šire po čitavom kristalu. Energijski nivoi cijepaju se u  $N$  energijskih stanja. Kako je  $N$  velik i broj stanja je velik. Ona su gusto smještene i tvore **energijsku vrpcu** (sl. 1.4 (b)). Ako na primjer, ima  $10^{22}$  atoma u  $1 \text{ cm}^3$  s jednim valentnim elektronom, tada će biti  $10^{22}$  energijskih nivoa. Očigledno je da razlike između ovih nivoa moraju biti vrlo male, jer ako je, npr. ukupna energija nivoa 10 eV, slijedi da je razlika između dva podnivoa  $1 \times 10^{-21}$  eV. Stoga je pogodnije smatrati da svi ti elektroni pripadaju jednoj kontinuiranoj energijskoj vrpici. Međutim, elektronska energetska stanja mogu biti grupirana ne samo u jednu vrpcu. Obično se grupiraju u dvije vrpce: **energijski nižu, valentnu** i **energijski višu, vodljivu** vrpcu. Grupiranje elektrona iz unutrašnjih nivoa, koji su bliži atomske jezgri, u stvarnosti se rijetko događa budući da to zahtijeva teško ostvarivo, vrlo jako međusobno približavanje atoma, tako da je ovdje dovoljno uzeti u obzir samo valentne elektrone.

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

U određenom čvrstom tijelu atomi se nalaze na točno određenom razmaku  $d_0$ . Za duboke energetske nivoe bliže atomske jezgri poremećaj je malen, pa je i cijepanje neznatno. 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 možemo smjestiti 2 elektrona. Uzmimo 1s vrpcu i čvrsto tijelo s  $N$  atoma, čiji svaki atom ima 2 elektrona u 1s stanju (sl. 1.5 (b)). Takva 1s vrpca bit će potpuno popunjena jer je  $N$  stanja

zauzeto s  $N$  elektrona. Vrpce, koje odgovaraju stanjima valentnih elektrona ili vanjskih elektrona mogu biti i djelomično popunjene. Slučaj djelomične popunjenosti javlja se i onda kada se dvije ili više vrpce prekrivaju (sl. 1.5 (c) i 1.5 (d)).



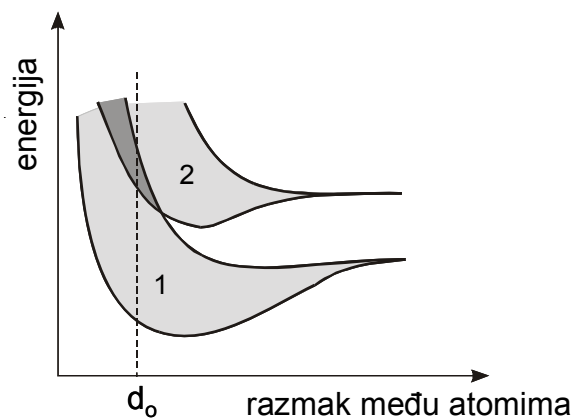
**Slika 1.5.** Energijski nivoi i vrpce u čvrstom tijelu:

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

Zaposjednutost dozvoljenih energetska 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. Vidimo dakle da će proces vodljivosti biti 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. Valentna i vodljiva vrpca mogu se prekrivati, što je posebno važno kada je valentna vrpca popunjena. Budući da je vodljiva vrpca nepopunjena, dakle ima slobodne energetske nivoe, prekrivanje te dvije vrpce omogućuje da elektroni iz popunjene valentne vrpce prijeđu u nepopunjenu vodljivu vrpce, gdje pod djelovanjem polja postaju pokretni, vodljivi elektroni. Veće prekrivanje dopušta većem broju elektrona da dospiju u slobodna energetska stanja (bez

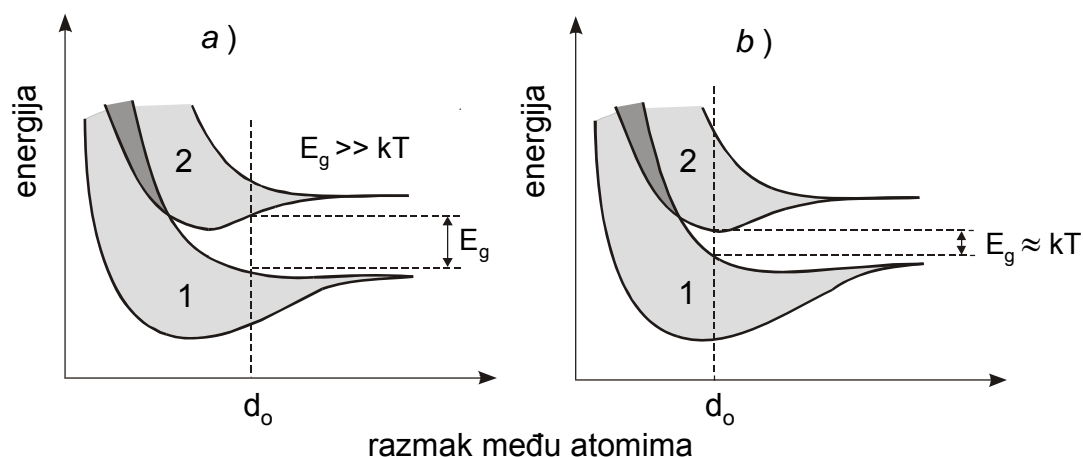
utroška aktivacijske energije). Budući da postoji velik broj valentnih elektrona, zatim velik broj praznih energijskih nivoa, materijal tih osobina pokazivat će veliku elektronsku vodljivost, tj. **metalni** karakter (sl. 1.6). Alkalni metali (npr. natrij) imaju jedan valentni elektron, a odgovarajuća vrpca u čvrstom kristalu natrija s  $N$  nivoa bit će popunjena elektronima samo do polovine. Magnezij bi, nasuprot natriju, trebao biti izolator jer ima 2 elektrona u valentnoj vrpici. To što on nije izolator stoga je što se njegove vanjske vrpce prekrivaju.



**Slika 1.6.** Elektronska struktura metala: prekrivanje valentne vrpce popunjene elektronima (1) i prazne vodljive vrpce (2) na razmaku među atomima  $d_0$ .

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 (sl. 1.7). U oba slučaja elektroni iz popunjene valentne vrpce moraju prijeći u nepopunjenu vodljivu vrpcu da bi mogli sudjelovati u vođenju struje. Taj prijelaz može se postići termičkom aktivacijom elektrona, tj. zagrijavanjem materijala.

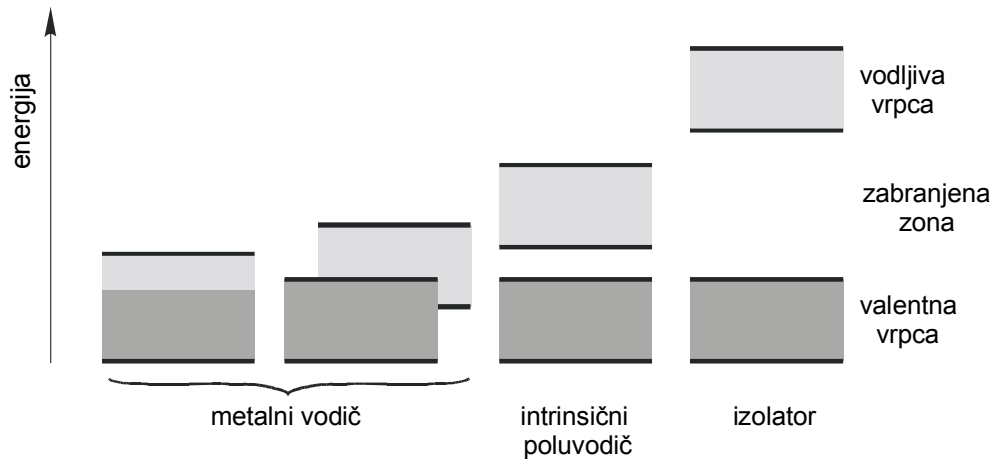
Ako je energijska razlika između vodljive i valentne vrpce daleko veća od termičke energije elektrona ( $E_g \gg kT$ ), onda je na običnoj temperaturi vjerojatnost prijelaza elektrona iz popunjene valentne u praznu vodljivu vrpcu vrlo mala, stoga nema pokretnih elektrona niti u jednoj vrpici. Takav materijal 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 (sl. 1.7 (a)).



**Slika 1.7.** Skica nastajanja elektronskih vrpca:  
 Izolator (a) i poluvodič (b); 1 - popunjena elektronima valentna i 2 - prazna vodljiva vrpca.

Ako širina zabranjene zone odgovara termičkoj energiji elektrona ( $E_g \approx kT$ ), može se očekivati značajan broj termički aktiviranih elektrona u vodljivoj vrpci na običnoj temperaturi. Prijelaz elektrona iz popunjene valentne u nepopunjenu vodljivu vrpcu ostavlja u valentnoj vrpci prazna mjesta - šupljine (*engl. holes*) u koje elektron može doći s drugog energijskog mjesta u vrpci 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** (sl. 1.7 (b)).

Iz ovoga možemo izvesti zaključak koji ilustrira sljedeća slika: prema energijskoj strukturi čvrstih tijela ona mogu biti, što se tiče električne vodljivosti, **izolatori, poluvodiči i metali** (sl. 1.8). Fizikalna situacija prikazana na sl. 1.8. postoji samo na temperaturi apsolutne nule. Kod viših temperatura termička pobuda uzrokovat će to da elektroni mogu dobiti dovoljno energije i prijeći u viša energetska 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.



Slika 1.8. Skica energijskih nivoa odnosno “vrpci” za metal, poluvodič i izolator.

### 1.3.2. Slobodni elektroni u metalima

Izrazito svojstvo metala je dobra električna i termička vodljivost. Najjednostavniju sliku električne vodljivosti dao je Drude kasnih godina 19. stoljeća, a 1905. godine Lorentz teorijom sudara elektrona s vibracijama kristalne rešetke razvija i produbljuje sliku električne vodljivosti. Nema sumnje da je dobra vodljivost metala uzrokovana postojanjem slobodnih elektrona, slobodnih u smislu da elektron ne pripada niti jednom atomu, već se giba u prostoru među ionima kristalne rešetke. Slaganje Drude-Lorentzove teorije s nekim eksperimentalnim rezultatima bilo je potvrda njihove teorije. No tom klasičnom elektronskom teorijom nije se moglo objasniti paramagnetsko ponašanje metala, a ni eksperimentalne vrijednosti specifičnih toplina nisu se slagale s vrijednostima dobivenim teorijom. Primjenom kvantne fizike i zamjenom klasične statistike Fermi-Diracovom statistikom Somerfeld je poboljšao klasičnu teoriju, otklonio njene nedostatke i objasnio neslaganja s eksperimentom.

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



### 1.3.3. Fermi – Diracova funkcija raspodjele

Promatramo sustav čestica (elektrona) koje mogu imati energiju  $E_1, E_2, E_3 \dots$  pri čemu je broj mogućih stanja, tj. gustoća stanja određene energije  $Z_1, Z_2, Z_3 \dots$ . Ukupna energija sustava je:

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + \dots E_i \quad (1.20)$$

a ukupni broj stanja je:

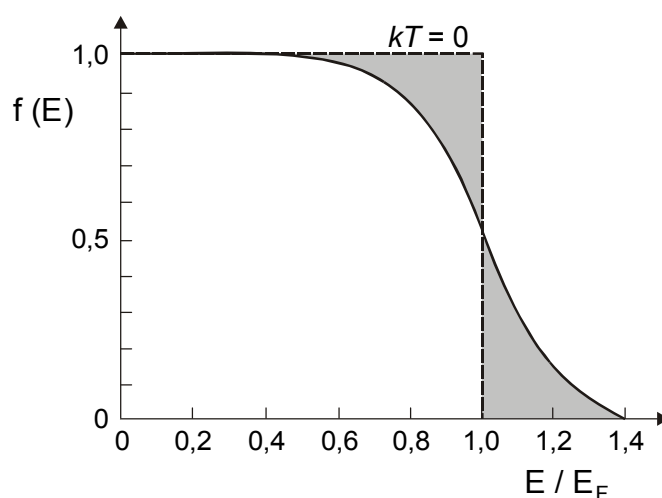
$$Z = Z_1 + Z_2 + Z_3 \dots + Z_i. \quad (1.21)$$

Osnovni problem statistike je sljedeći: ako je ukupan broj čestica jednak  $N$ , a njihova ukupna energija je  $E$ , koja je najvjerojatnija zaposjednutost stanja  $n_1, n_2, n_3 \dots n_i$ . Fermi-Diracova funkcija raspodjele (sl. 1.9) odgovara na ovo pitanje za čestice za koje vrijedi Pauliev princip. Po ovoj statistici vjerojatnost  $f(E_i)$  da elektron nađemo u energetsom stanju  $E_i$  na temperaturi  $T$  jednaka je:

$$f(E_i) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E_i - E_F}{kT}}}. \quad (1.22)$$

Fermijeva funkcija ovisi samo o temperaturi. Fermijev nivo  $E_F$  određuje mjesto Fermijeve funkcije u energetske shemi. Fermijeva funkcija raspodjele ima oblik prikazan na sl. 1.9. Bitno se razlikuje za  $T = 0$  K i  $T > 0$  K, pa je nacrtana za oba slučaja. Pomnoži li se broj stanja  $Z_i$  s vjerojatnošću da su ta stanja popunjena, dobiva se broj elektrona  $n_i$  u energetsom stanju  $E_i$ :

$$n_i = \frac{Z_i}{1 + e^{\frac{E_i - E_F}{kT}}}. \quad (1.23)$$



**Slika 1.9.** Fermi-Diracova funkcija raspodjele,  $f(E)$  u čvrstom tijelu (metal) u ovisnosti o energiji elektrona  $E$ .

Energijska raspodjela elektrona na nekim temperaturama je sljedeća.

$$\begin{aligned} 1) \quad T = 0 \text{ K} \quad f(E) &= 1 \quad \text{za } E < E_F \\ f(E) &= 0 \quad \text{za } E > E_F \end{aligned}$$

Za  $T = 0 \text{ K}$  Fermijeva funkcija raspodjele ima degenerirani oblik (isprekidana linija na sl. 1.9). Za energije koje su manje od  $E_F$  funkcija ima vrijednost jednaku jedinici, dok je za energije veće od  $E_F$  Fermijeva funkcija raspodjele jednaka nuli. Ovo znači da su kod temperature apsolutne nule sva energetska stanja ispod Fermijevog nivoa zaposjednuta elektronima.

$$2) \quad T > 0 \text{ K}$$

Za  $T > 0 \text{ K}$  Fermijeva funkcija raspodjele kontinuirano pada prema nuli (puna linija na sl. 1.9). Koliko je vjerojatnost da energijski nivo  $E_i < E_F$  bude zaposjednut elektronom pala, toliko je vjerojatnost da energijski nivo  $E_i > E_F$  bude zaposjednut elektronom porasla. To praktično znači da zbog povišenja temperature elektroni prelaze u viša energijska stanja.

$$3) \quad \text{Za } kT \ll E_F$$

Na sobnoj temperaturi  $kT = 0,025 \text{ eV}$ , pa se može vidjeti da je za sve temperature ispod temperature taljenja metala  $kT \ll E_F$ . U tom slučaju Fermi-Diracova raspodjela u blizini Fermijeve energije prelazi u Maxwell-Boltzmanov zakon raspodjele:

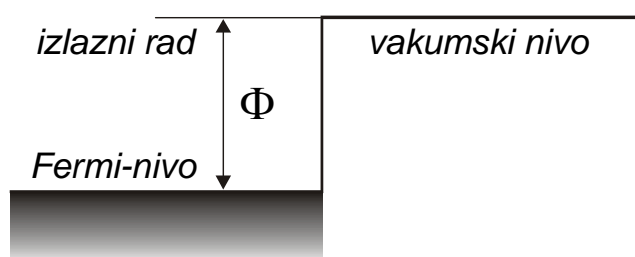
$$f(E) = e^{-\frac{E_i - E_F}{kT}} \quad (1.24)$$

jer se jedinica u nazivniku jednadžbe (1.22) može zanemariti.

Fizikalno značenje Fermijevog nivoa je sljedeće: *a)* **Fermijev nivo** je najviši zaposjednuti energijski nivo kod apsolutne nule temperature i dijeli popunjene od praznih vrpci; *b)* za  $T > 0^\circ\text{K}$  to je energija za koju je vjerojatnost da je nivo popunjen upravo (0,5). Zamjetljivo je na sl. 1.9. da je za  $E_i = E_F$  i  $T > 0^\circ\text{K}$ ,  $f(E) = 0,5$ ; *c)* to je termodinamička slobodna energija (po elektronu) sustava s kojim radimo. Stoga Fermijev nivo mora biti isti za dva elektronska vodiča u kontaktu, koja su u ravnoteži (metali ili poluvodiči); uspostavlja se monoenergijski Fermijev nivo.

### 1.3.4. Izlazni rad i kontaktni potencijal

Elektronska stanja u metalu popunjena su do izvjesne maksimalne energije, Fermijevog nivoa. Elektroni u vakuumu imaju minimum energije kada miruju i taj nivo naziva se *vakuumski nivo*. Različiti metali imaju vrlo različite energije elektrona. Međutim svi poznati metali imaju Fermijev nivo ispod vakuumske energije, što znači da elektronu treba predati energiju nužnu za savladavanje privlačnih sila, tj. energiju potrebnu za kidanje veze i prijelaz elektrona u vakuum. Ta energija izražena u elektron-voltima (eV) naziva se *ionizacijskim potencijalom*. Odgovarajući pojam za čvrsto tijelo naziva se *izlaznim radom*. Suglasno sl. 1.10. mjera za izlazni rad je udaljenost između Fermijevog i vakuumske energije.



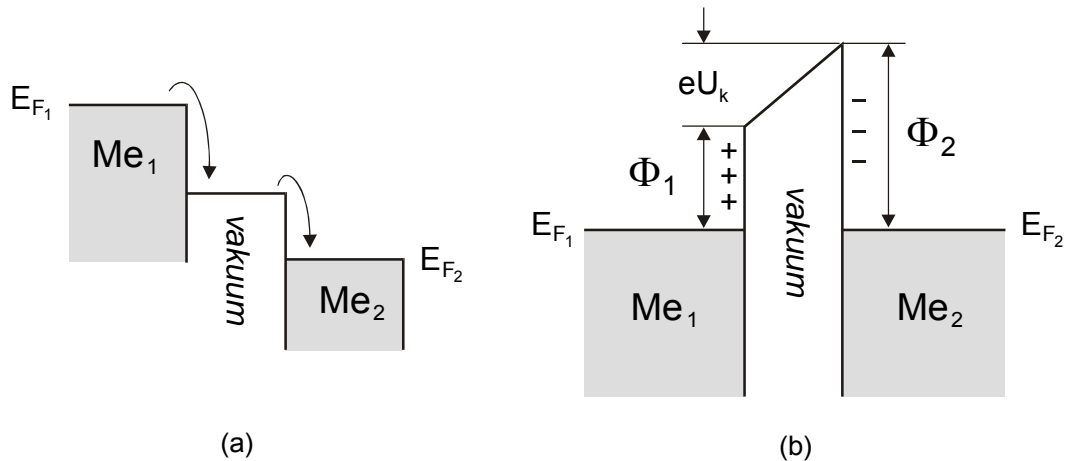
Slika 1.10. Međufazni kontakt metal / vakuum.

Često se kaže da je vakuum odličan izolator. To međutim uopće nije tvrdnja koja vrijedi za vakuum, nego konstatacija da je energetska barijera između Fermijevog nivoa u metalu i vakuumske energije velika. Kada ne bi bilo tako, elektroni bi spontano tekli iz jednog metala u vakuum i zatim u neki drugi metal koji ima dublji Fermijev nivo (na nižoj energiji), kao što je prikazano na sl. 1.11 (a). Međutim, stvarno je stanje drugačije i prikazano je na sl. 1.11 (b).

U trenutku dodira dva metala (između je vakuum) elektroni u metalu 1 bit će na višim energetske razine, pa će se stanje energetske ravnoteže među tijelima postići prijelazom elektrona u metal 2. Električno polje stvoreno tim odvojenim nabojima sprečava daljnji prijelaz elektrona i uspostavlja se stanje ravnoteže. Zbog stvorene razlike potencijala  $U_K$  energije svih elektrona u metalu 1 snize se, a u metalu 2 povise. Promjena energije dobiva se kada se potencijal pomnoži s nabojem elektrona (naboj treba uzeti negativan). Pomicanje energetske razine dovodi do izjednačavanja Fermijevih nivoa u oba metala:

$$|eU_k| = \Phi_2 - \Phi_1 = E_{F1} - E_{F2}. \quad (1.25)$$

Veličina  $U_k$  naziva se **kontaktnim potencijalom** i jednaka je razlici izlaznih radova metala u kontaktu.



**Slika 1.11.** Dva odvojena metala (a) i dva metala u kontaktu u ravnoteži (b); razmak je usporediv s međuatomskim udaljenostima.

### 1.3.5. Vodljivost u metalima i specifična toplina

Opća su svojstva električne vodljivosti u metalima sljedeća:

1. Prema Ohmovom zakonu **električnu provodnost**  $\kappa$  možemo definirati kao konstantu proporcionalnosti između gustoće struje  $j$  i jakosti električnog polja  $\bar{E}$  :

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

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

2. **Električna otpornost metala**  $\rho$  na sobnoj je temperaturi reda veličine  $10^{-7} \Omega \text{ m}$ .
3. Na temperaturama iznad 20 K električna otpornost metala  $\rho$  raste s temperaturom po zakonu:  $\rho \propto T^5$  ; na temperaturama tekućeg helija neki metali imaju minimalan otpor.
4. Električna otpornost metala povećava se ako se poveća koncentracija nečistoća u metalu.

5. U legurama metala otpor se mijenja ako dolazi do promjene u uređenosti legure, a pri stanju uređene faze otpor je najmanji.
6. Velik broj metala ima svojstvo supravodljivosti 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 energetska stanja, a to se praktično ostvaruje samo za elektrone u blizini Fermijevog nivoa. Zato samo mali broj elektrona daje svoj doprinos specifičnoj toplini metala.

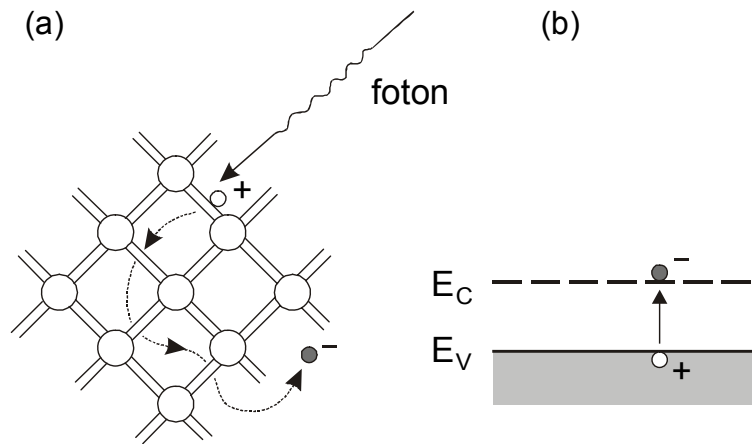
### **1.3.6. Nosioци naboja u poluvodičima: elektroni i šupljine u poluvodičima**

#### **1.3.6.1. Intrinsični poluvodiči**

Osnovna ideja u teoriji poluvodiča je da elektroni mogu biti nosioci struje na dva potpuno različita načina: prvi način je nazvan "vodljivost viškom elektrona" ili jednostavno elektronska vodljivost; drugi način je "defektna vodljivost" ili vodljivost šupljinama. Ta dva načina vodljivosti mogu biti istovremeno prisutna, a mogu biti i odvojeno aktivna. Kvantno-mehaničko objašnjenje nalazimo u energetskej strukturi, odnosno u postojanju energijskih zona dopuštenih i nedopuštenih stanja.

C, Si, Ge pripadaju IV. grupi elemenata i zovu se kovalentni kristali. Atome na okupu drže veze elektronskih parova koje čine sparni valentni elektroni. Vodljivost u kovalentnim poluvodičima može biti proizvedena na razne načine. U biti, vodljivost je uvijek posljedica nepravilnosti u inače savršenoj strukturi.

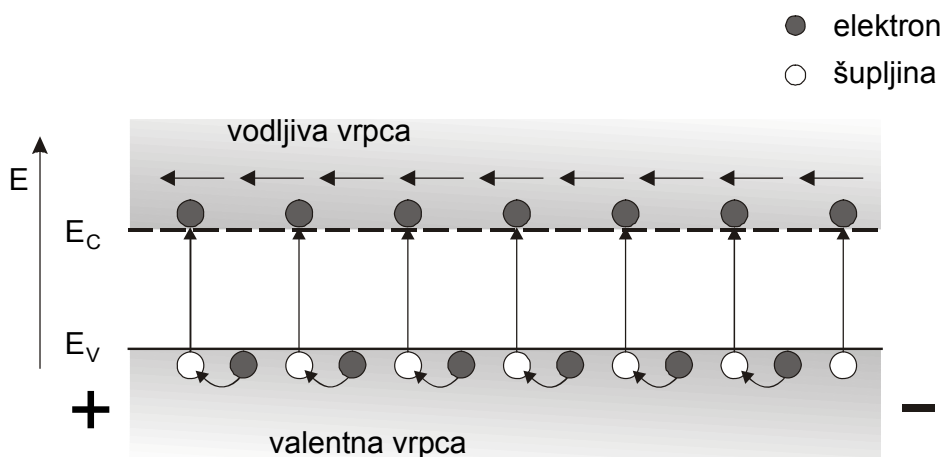
Sl. 1.12. pokazuje jedan način na koji poluvodič postaje vodljiv: foton visoke energije predaje energiju elektronu, a on se oslobađa veze (sl. 1.12. (a)). Izbačeni elektron ne može se smjestiti niti u jednu drugu vezu jer su sve popunjene i kao takav "luta" po prostoru među atomima (isprekidana strelica). On predstavlja višak negativnog naboja na jednom mjestu i zovemo ga elektron u višku.



**Slika 1.12.** Skica nastajanja nosilaca naboja i vodljivosti u intrinzičnom poluvodiču:

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

Elektron u višku kreće se po kristalu zbog termičke pobude, ali ukoliko se narine vanjsko električno polje, to gibanje više neće biti kaotično, nego usmjereno. Poluvodičem tada teče električna struja. Na sl. 1.12 (b) ekscitirani elektron predstavljen je elektronom u vodljivoj vrpci. Praznom mjestu u kovalentnoj vezi kristala odgovara lokalizirani pozitivni naboj, kojeg zovemo šupljinom. Elektron iz susjedne valentne veze može skočiti u to prazno mjesto, pa izgleda kao da se šupljina giba po kristalu. Ako je električno polje nula, gibanje šupljine je kaotično, dok je za električna polja različita od nule gibanje usmjereno (sl. 1.13).



**Slika 1.13.** Skica električne vodljivosti intrinzičnog poluvodiča u električnom polju.

Ako dakle u inače punoj valentnoj vrpici nedostaje elektron, kažemo da se tu pojavila jedna šupljina. Taj proces nazivamo generacijom elektron-šupljina parova i prikazan je na sl. 1.12 (b). Prestanemo li osvjetljavati poluvodič, dolazi do rekombinacije elektron-šupljina parova: pri kaotičnom gibanju elektron će naići na prazno mjesto u valentnoj vrpici. Popunjavajući tu vezu prestaje biti pokretan, a istovremeno nestaje i šupljina. Na sl. 1.12 (b) vidi se još i to da energija elektrona koji sudjeluju u vodljivosti odgovara energijama pri dnu vodljive vrpce, dok energije šupljina koje sudjeluju u vodljivosti odgovaraju vrhu valentne veze. Kraće se kaže da se elektroni nalaze u dnu vodljive, a šupljine na vrhu valentne zone. Na osnovi kvantne mehanike može se pokazati da postoji velika simetrija u ponašanju elektrona i šupljina u poluvodičima, samo što su šupljine nešto slabije pokretne nego elektroni.

***Vodljivost tog tipa zove se intrinzična ili vlastita vodljivost.*** Broj elektrona i šupljina koji u vodljivosti sudjeluju jednak je. Odatle tim poluvodičima naziv ***intrinzični poluvodiči ili unutrašnji poluvodiči.***

U poluvodiču i izolatoru širina zabranjene zone  $E_g$  znatno je veća od širine dopuštenih energijskih stanja, kako slijedi iz sl. 1.14. Može se smatrati da se valentna i vodljiva zona nalaze u energijskim nivoima gornjeg ruba vodljive vrpce  $E_V$  i donjeg ruba vodljive vrpce  $E_C$ . Broj mogućih stanja u svakoj zoni je  $Z \approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ . Kod  $T = 0 \text{ K}$  svi su elektroni u najnižim stanjima, dakle u valentnoj vrpici, dok je vodljiva potpuno prazna. Kod  $T > 0 \text{ K}$  postoji vjerojatnost da se elektron nađe u vodljivoj, a šupljina u valentnoj vrpici. Ta je vjerojatnost dana Fermijevom raspodjelom, a položaj Fermijevog nivoa određen je izrazom:

$$E_F = \frac{1}{2}(E_V - E_C). \quad (1.26)$$

Slijedi da se za intrinzični poluvodič Fermijev nivo nalazi u sredini zabranjene zone ( $E_g = E_V - E_C$ ).

Broj šupljina u valentnoj vrpici  $n_p$ , koji sudjeluje u vodljivosti jednak je broju slobodnih elektrona  $n_e$ , koji istovremeno doprinose vodljivosti:

$$n_e = n_p = n_i^2, \quad (1.27)$$

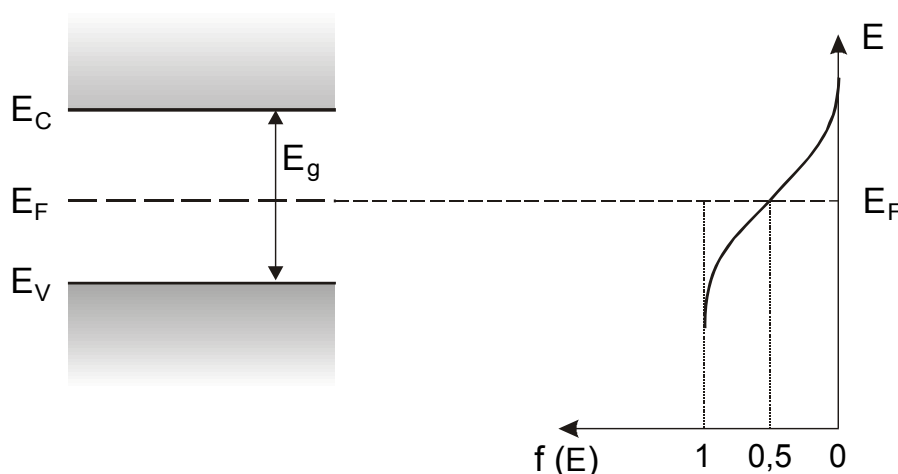
gdje je  $n_i^2$  kvadrat intrinzičnog broja. Za električnu provodnost realnih kristala vrijedi izraz:

$$\kappa = \mu n e \quad (1.28)$$

gdje je  $\mu$  pokretljivost nosilaca naboja,  $n$  koncentracija nosilaca naboja, a  $e$  je elementarna količina naboja, pa je vlastita ili intrinzična električna provodnost  $\kappa$  jednaka zbroju elektronske  $\kappa_e$  i šupljinske  $\kappa_p$  provodnosti:

$$\kappa = e(n_e\mu_e + n_p\mu_p) \quad (1.29)$$

Šupljinama se pripisuje određena masa, energija i brzina gibanja. Treba uvijek imati na umu da elektroni i šupljine imaju valnu (Bloch i Bethe) i korpuskularnu prirodu (klasična teorija Drudea i Lorenza). Da bi dobili bolju predodžbu o elektronima i šupljinama kao nosiocima naboja, razmotrit ćemo njihovo djelovanje u kristalu silicija.



**Slika 1.14.** Elektronski model izolatora i intrinzičnog poluvodiča i pripadajuća Fermijeva funkcija raspodjele unesena u energija-vrpca dijagram. Kod  $T = 0$  K svi su elektroni u valentnoj vrpici. Kod  $T > 0$  K vjerojatnost da se elektron nađe u vodljivoj vrpici jest 0,5.

### 1.3.6.2. Poluvodiči s primjesama – ekstrinzični poluvodiči

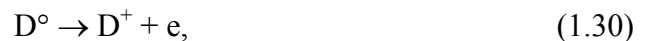
Defekti su bitan uzrok vodljivosti poluvodiča. Takav su defekt i primjese. Primjese su strani atomi ugrađeni u kristalnu rešetku poluvodiča. Primjese se dodaju rastaljenoj masi za vrijeme umjetnog stvaranja monokristala. Mogu se ugraditi u kristalnu rešetku na mjesto jednog atoma, to su *zamjenski* ili *supstitucijski atomi*, ili između dva atoma, to su *međuprostorni* ili *intersticijski atomi*. Za svojstva germanija i silicija važne su primjese pete i treće grupe (po novoj IUPAC-ovoj preporuci to su 15. i 13. grupa) periodnog sustava, dakle elementi koji imaju jedan valentni elektron više ili manje od njih. U kojoj mjeri primjese utječu na svojstva poluvodiča vidimo iz činjenice da 1 atom bora dodan na  $10^5$



atoma silicija povećava vodljivost Si-kristala tisuću puta. Primjese treće i pete grupe su susstitucijski atomi, što je eksperimentalno dokazano pomoću X-zraka.

#### *Donori*

Ako se poluvodiču dodaju arsenovi atomi na taj način se izvjestan broj atoma silicija (ili germanija) zamijeni arsenovim atomima, koji u vanjskoj elektronskoj ljusci ( $4s^2 4p^3$ ) imaju jedan valentni elektron više od silicija. Četiri arsenova elektrona tvore kovalentnu vezu (sl. 1.15 (b)) sa susjednim silicijevim atomima, dok peti arsenov elektron ostaje slobodan, predstavljajući lokalizirani ali pokretan negativni naboj. Neutralnost je i dalje sačuvana, ali je taj elektron slabije vezan za svoj atom od elektrona u kovalentnoj vezi. Njegova energija je znatno veća, ali ipak niža od  $E_C$  i stoga je potrebna mala energija da prijeđe u vodljivu vrpca kristalne rešetke silicija. Time je arsenov atom postao donor elektrona, odnosno donorska primjesa, a silicij je postao **poluvodič *n*-tipa** (tj. negativan tip zbog viška elektrona donorskog tipa). Simbolički se taj proces može opisati kao:



tj. električki neutralni donor  $D^{\circ}$  daje pozitivni ion  $D^{+}$ , koji predstavlja lokalizirani pozitivni nepokretni naboj i elektron.

Atomi primjese su tako udaljeni da je njihovo međusobno djelovanje zanemarivo. Njima dakle pripada samo jedan energijski nivo, a ne vrpca. Položaj toga novog **donorskog nivoa**  $E_D$  u zabranjenoj zoni ima velik utjecaj na električnu vodljivost poluvodičkog kristala. Za razmatrani slučaj nivo je donora samo 0,04 eV ispod vodljive vrpce (energija aktivacije,  $\Delta E_1 = 0,04$  eV). Fermijev nivo nalazi se na polovini između donorskog nivoa  $E_D$  i donjeg ruba vodljive vrpce  $E_C$ .

#### *Akceptori*

Drugi je slučaj mehanizma povećanja električne vodljivosti intrinzičnog Si zamjena atoma Si atomima nekog elementa treće (trinaeste) skupine, na primjer atom indija (sl. 1.15 (c)). Atom indija ima u vanjskoj elektronskoj ljusci ( $5s^2 5p^1$ ) jedan valentni elektron manje od silicija i jedna od atomskih orbitala je prazna. Stoga atom indija tvori kovalentnu vezu s četiri susjedna silicijeva atoma angažiranjem svoja tri elektrona, a četvrta veza nastaje prijelazom jednog elektrona sa silicijevog atoma u praznu orbitalu atoma indija, koji postaje negativno nabijen (vidi sl. 1.15 (c)). Gubitkom valentnog elektrona u valentnoj vrpci silicija nastaju pozitivne "šupljine", odnosno slobodni energijski nivo. To omogućava valentnim elektronima da pod utjecajem vanjskog električnog polja prelaze u šupljine (oslobođene

energijske nivoe), čime znatno poraste električna vodljivost poluvodiča. Lokalizirani pokretni pozitivni naboj, kojeg nazivamo "šupljinom" nastaje i na drugim mjestima tako da elektroni iz drugih kovalentnih veza uskaču u prazni kovalentni vez uz indijev atom, koji tada predstavlja lokalizirani negativni nepokretni naboj. Električna vodljivost poluvodiča u ovom slučaju temelji se na putovanju pozitivno nabijenih šupljina u smjeru suprotnom od smjera gibanja elektrona pod utjecajem vanjskog električnog polja. Primanjem elektrona od silicijevog atoma indijev atom je postao akceptor elektrona, odnosno akceptorska primjesa, a silicij je postao poluvodič *p-tipa*. Simbolički se taj proces može opisati kao:



tj. električni neutralni akceptor  $A^{\circ}$  daje negativni ion  $A^{-}$  i šupljinu  $h^{+}$ . Energijski nivo akceptorskog atoma nešto je viši od gornjeg ruba valentne vrpce. Za razmatrani slučaj ta udaljenost iznosi samo 0,01 eV (energija aktivacije,  $\Delta E_2 = 0,01$  eV). Naravno da zbog toga elektroni iz kovalentnih veza valentne vrpce mogu lako prijeći u **akceptorski energijski nivo**  $E_A$  u valentnoj vrpci, koji omogućuju povećanu vodljivost poluvodiča *p-tipa*. Za poluvodič *p-tipa* Fermijev nivo nalazi se na polovini između gornjeg ruba valentne vrpce  $E_V$  i akceptorskog nivoa  $E_A$ .

#### *Vodljivost u dopiranim poluvodičima*

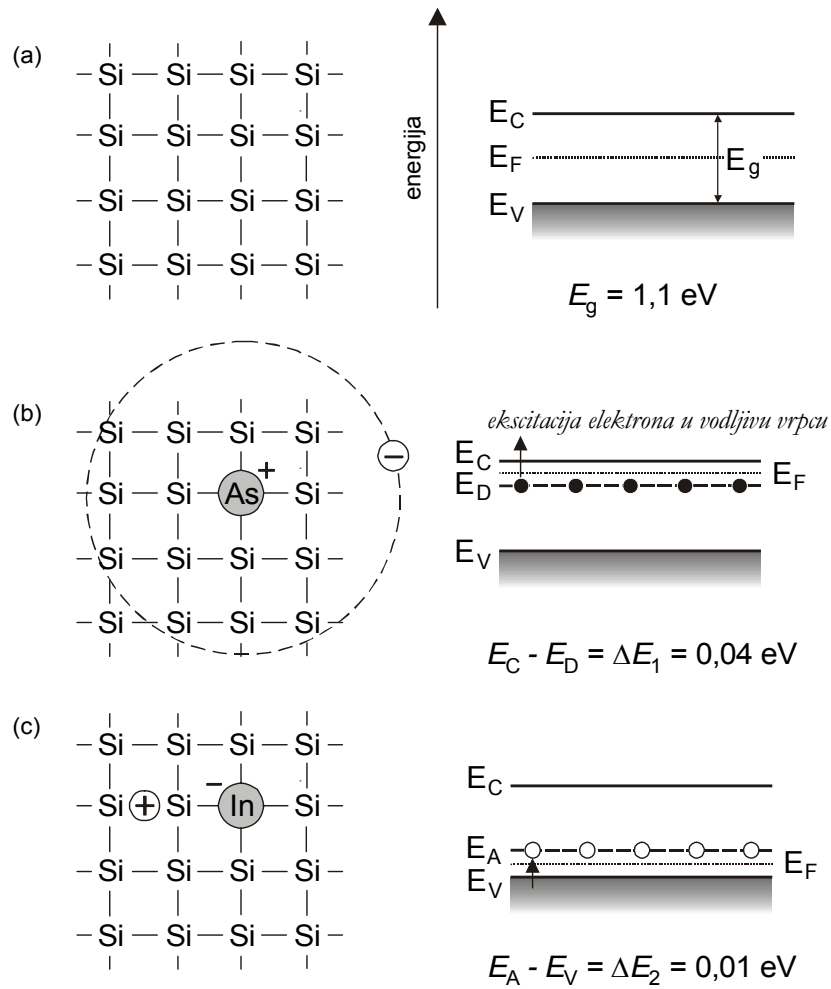
Na sobnoj temperaturi u *n-tipu* poluvodiča glavninu struje prenose elektroni jer su svi donori ionizirani. Elektrone zato zovemo glavnim nosiocima struje, a šupljine sporednim. Električna provodnost može se izraziti kao:

$$\kappa = en_e\mu_e. \quad (1.32)$$

U poluvodiču *p-tipa* šupljine su glavni, a elektroni sporedni nosioci struje, stoga je:

$$\kappa = en_p\mu_p. \quad (1.33)$$

Treba napomenuti da razlika između *p* i *n-tipa* poluvodiča postoji samo do neke granične temperature. Kod silicija ona iznosi 100 °C. Kod viših temperatura zbog jakih termičkih titranja prekidaju se veze između pojedinih atoma, a intrinzička koncentracija slobodnih elektrona i šupljina znatno nadmašuje utjecaj donora i akceptora.



**Slika 1.15.** Skica kristalne rešetke i elektronskih vrpca 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 u akceptorski nivo  $E_A$ ).

## 2. NERAVNOTEŽNE POJAVE U OTOPINAMA ELEKTROLITA

Osnovna osobina elektrolita i njihovih otopina po kojoj se oni razlikuju od ostalih jednokomponentnih i višekomponentnih sustava jest njihova sposobnost da na specifičan način (kao vodiči druge vrste) provode električnu struju. Vođenje električne struje kroz elektrolitne otopine odvija se tako da u električnom polju, kao nosioci naboja, sudjeluju pozitivne i negativne ionske vrste, tj. kationi i anioni. Putovanje iona pod djelovanjem električnog polja znači istovremeno prijenos naboja i kemijske tvari. Ako se neki elektrokemijski sustav prije prolaza struje nalazio u stanju ravnoteže, prolaz električne struje izazvat će otklanjanje od stanja ravnoteže (vidi poglavlje 5). Ako se elektrokemijski sustav prije prolaza struje već nalazio u nekom stanju udaljenom od ravnoteže, postoji mogućnost da struja, koja teče u određenom smjeru i ima za posljedicu i prijenos tvari i odgovarajuće kemijske procese koji dovode sustav u stanje ravnoteže.

Prema tome, opisivanje pojava vođenja električne struje kroz elektrolitnu otopinu znači opisivanje sustava u *trenutku kada se sustav ne nalazi u ravnoteži*. Na ovaj slučaj ne mogu se primijeniti zakoni klasične termodinamike jer ona opisuje samo reverzibilne promjene stanja sustava (temperature, tlaka), čiji ishod ne ovisi o vremenu koje je potrebno da se te promjene ostvare. Međutim, prijenos naboja, kao i druge vrste prijenosa (na primjer prijenos topline, protok kapljevine, difuzija) odnose se na osobine sustava koje su povezane s vremenom. Za sve pojave prijenosa vrijede slični fizikalni zakoni po kojima je *protok* ili *fluks* (količina određene fizikalne veličine prenesena u jedinici vremena kroz jedinični presjek okomit na smjer protoka) proporcionalan gradijentu neke druge fizikalne osobine (temperature, koncentracije ili električnog potencijala). Takvi su na primjer Fourierovi zakoni prijenosa topline, Fickovi zakoni difuzije i Ohmov zakon električne vodljivosti. Te pojave su predmet proučavanja termodinamike ireverzibilnih procesa. Od svih osobina prijenosa koje su u vezi s naprijed spomenutim zakonima za elektrokemiju su od posebnog značenja *električna provodnost, prijenosni brojevi i difuzija iona* u elektrolitnim otopinama.

## 2.1. Električna provodnost elektrolita

### 2.1.1. Ohmov zakon

Jakost električne struje  $I$  koja teče kroz neki vodič proporcionalna je električnom naponu  $U$  na krajevima vodiča:

$$I = \frac{U}{R}, \quad (2.1)$$

pri čemu je  $R$  otpor vodiča. Kada je struja izražena u kulonima po sekundi (amperima), a napon u voltima, otpor  $R$  dan je u ohmima ( $\Omega$ ). Jednadžba (2.1) predstavlja **Ohmov zakon**. Električni otpor vodiča  $R$  ovisi o prirodi i dimenzijama vodiča, kao i o temperaturi. Za homogeni vodič prizmatičnog oblika duljine  $\ell$  i površine presjeka  $A$  otpor ima vrijednost:

$$R = \rho \frac{\ell}{A}, \quad (2.2)$$

gdje je  $\rho$  **električna otpornost** vodiča. Veličina  $\rho$  ima jedinicu  $\Omega \text{ cm}$  i predstavlja otpor vodiča dužine 1 cm i površine presjeka 1  $\text{cm}^2$ .

Recipročna vrijednost električne otpornosti je **električna provodnost**  $\kappa = 1/\rho$ . Jedinica za  $\kappa$  je  $\text{S cm}^{-1}$ . Numerička vrijednost električne provodnosti,  $\kappa$  jednaka je duljini vodiča izraženoj u cm, koji ima vrijednost otpora od 1  $\Omega$ , a presjek površine 1  $\text{cm}^2$ . Jednadžba (2.2) može se pisati i kao:

$$R = \frac{1}{\kappa} \frac{\ell}{A}. \quad (2.3)$$

U tablici 2.1. navedene su vrijednosti električne provodnosti za neke elektronske i ionske vodiče, kao i za neke izolatore. Usporedba brojčanih vrijednosti navedenih u tablici 2.1. jasno pokazuje da je električna provodnost elektronskih vodiča za nekoliko redova veličine veća nego električna provodnost elektrolita. S druge strane, čak i slabi elektroliti, kao čista voda, za nekoliko su redova veličine bolji vodiči nego pravi izolatori.

**Tablica 2.1.** Električna provodnost  $\kappa$  (S cm<sup>-1</sup>) raznih tvari na 18 °C.

Tvar	$\kappa$	Tvar	$\kappa$	Tvar	$\kappa$
<b>Elektronski vodiči</b>		<b>Ionski vodiči</b>		<b>Izolatori</b>	
Srebro	615000	NaCl <sub>(tek.)</sub> na 750 °C	3,40	Sumpor	$2 \times 10^{-16}$
Aluminij	360000	$\alpha$ -AgI <sub>(čvrst.)</sub> na 150 °C	1,33	Kvarc	$5 \times 10^{-17}$
Platina	86200	AgNO <sub>3 (tek.)</sub> na 209 °C	0,65	Parafin	$10^{-18}$
Živa	10460	H <sub>2</sub> SO <sub>4 (aq)</sub> 0,05 M	0,74		
Retortni ugljen	200	KCl <sub>(aq)</sub> 0,1M	$1,1157 \times 10^{-2}$		
		Etanol (25° C)	$1,35 \times 10^{-9}$		
		Voda	$4,3 \times 10^{-8}$		

Ohmov zakon, iskazan jednadžbama (2.1) i (2.2) vrijedi za vodiče napravljene od homogenog materijala, za istosmjernu struju i određenu temperaturu. U slučaju izmjenične struje odnosi između struje, napona i otpora su kompliciraniji.

Električna provodnost važna je karakteristika svakog elektrolita. Ona ne ovisi o geometrijskom obliku vodiča. Da bi se to istaknulo, za elektrolitne otopine Ohmov zakon (2.1) se često piše u obliku:

$$\frac{I}{A} = \kappa \frac{U}{\ell}, \quad \text{ili} \quad j = \kappa \bar{E}. \quad (2.4)$$

Veličina  $I / A$  je gustoća struje, koja se označava s  $j$ , a razlomak  $U / \ell$  gradijent napona, odnosno jakost električnog polja, koja se označava s  $\bar{E}$ . Jednadžba (2.4) pokazuje da će kroz neki elektrokemijski sustav teći veća gustoća električne struje što je veća provodnost elektrolita i što je jakost električnog polja veća. Ohmov zakon za elektrolitne otopine izražava se u sljedećem obliku:

$$\kappa = \text{gustoća struje} / \text{jakost električnog polja}.$$

Međutim, električna provodnost ovisi i o drugim čimbenicima: prirodi otapala, prirodi i koncentraciji otopljenih tvari i temperaturi.

### 2.1.2. Mjerenje električne provodnosti elektrolita

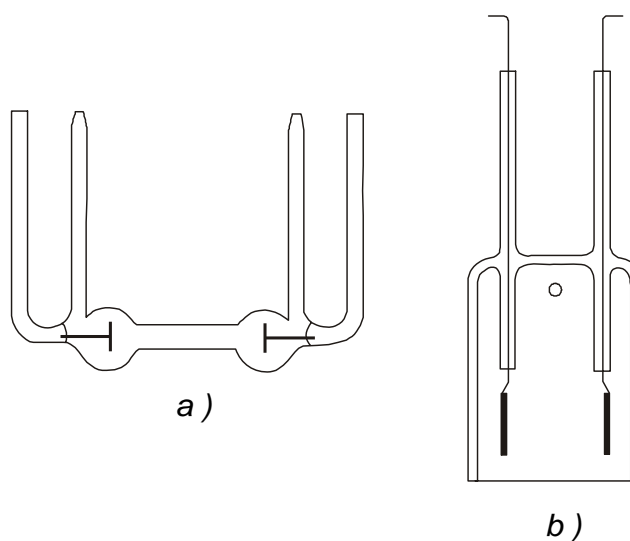
Do brojčane vrijednosti električne provodnosti dolazi se mjerenjem otpora  $R$ , uz poznavanje dimenzija vodiča, tj. odnosa  $\ell / A$ , prema jednadžbi (2.3). Otpor krutih elektronskih vodiča obično se mjeri po metodi Wheatstoneovog mosta. U slučaju elektrolitne otopine mjerenje otpora se ipak razlikuje od mjerenja otpora elektronskih vodiča. Prije svega,

prolaz struje kroz elektrolitne otopine izaziva promjenu sastava elektrolita, a električna provodnost elektrolita ovisna je o sastavu elektrolita. Stoga se *mjerenje otpora elektrolita* provodi ne istosmjernom, već *izmjeničnom strujom*. Elektrolitne otopine u pravilu su tekućeg agregatnog stanja, te nemaju definiran geometrijski oblik, već zauzimaju oblik posude u kojoj se nalaze. Stoga, prilikom mjerenja otpora elektrolita, razlomak  $\ell/A$  predstavlja odnos udaljenosti elektroda i njihove površine, uz pretpostavku da su elektrode paralelne i imaju jednake površine.

Recipročna vrijednost električnog otpora naziva se **električna vodljivost**  $G$ :

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U} . \quad (2.5)$$

Jedinica za električnu vodljivost je Siemens ( $S = \Omega^{-1}$ ). Električna vodljivost elektrolitnih otopina mjeri se u konduktometrijskim ćelijama. Na sl. 2.1 prikazani su neki od oblika konduktometrijskih ćelija.



**Slika 2.1.** Tipovi konduktometrijskih ćelija.

Električna vodljivost otopina u ćeliji ovisi o koncentraciji i električnoj pokretljivosti iona, presjeku stupca otopine između elektroda kroz koji se odvija tok električne struje i razmaku između elektroda ćelije, prema relaciji:

$$G = \kappa \frac{A}{\ell} . \quad (2.6)$$

$A$  je površina presjeka otopine kroz koji se odvija tok struje, a  $\ell$  je razmak između platinskih

elektroda, koje su učvršćene (zataljene) u ćeliji tako da posudica za bilo koju otopinu zadržava isti odnos  $\ell/A$  koji se naziva *konstantom ćelije*  $C$ . Elektrode od platine obično su i naknadno platinirane, tj. elektrodepozicijom u otopini heksakloroplatinske kiseline prevučene slojem sitno raspršene platine, tako da imaju nekoliko stotina puta veću stvarnu površinu od geometrijske. Za otopine koje imaju veću električnu provodnost upotrebljavaju se ćelije s većim odnosima  $\ell/A$  (sl. 2.1 (a)), a za otopine s manjom električnom provodnosti ćelije s manjim odnosom  $\ell/A$  (sl. 2.1 (b)). Odnos  $\ell/A$ , tj. konstantu ćelije, osim kod posebno izvedenih ćelija, nije moguće izračunati iz geometrijskog rasporeda i površine elektroda, i to zato jer se dio električne struje prenosi ionima koji su izvan međuelektrodnog volumena otopine. Stoga se konstante ćelije određuju mjerenjem električnog otpora ćelije u koju je stavljena otopina poznate električne provodnosti. Prema prijedlogu Kohlrauscha, za određivanje konstante ćelije upotrebljavaju se vodene otopine kalijeva klorida određenih koncentracija. Uporabom ćelije s poznatom konstantom ćelije može se mjerenjem vodljivosti odrediti električnu provodnost ispitivane otopine, prema relaciji:

$$\kappa = G \times C . \quad (2.7)$$

Na sl. 2.2. prikazana je pojednostavljena skica Wheatsonovog mosta za mjerenje električne vodljivosti, odnosno otpora elektrolitnih otopina. U jednoj grani mosta nalazi se konduktometrijska ćelija s otopinom nepoznatog otpora  $R_x$ . Vrijednost električnog otpora  $R_x$  određuje se tako da se na promjenjivom otporniku namjesti otpor koji je približno jednak očekivanoj vrijednosti mjerenog otpora. Zatim se most dovodi u ravnotežu pomoću promjenjivog otpornika, a ravnoteža mosta postiže se kada AC-detektor ne pokazuje struju, tj. kada je  $I = 0$ . Tada vrijedi odnos iz kojega se izračunava vrijednost nepoznatog otpora:

$$R_x = \frac{R_1}{R_2} R_3 . \quad (2.8)$$

Električna provodnost mijenja se s promjenom temperature, pa se ćelija za mjerenje provodnosti za vrijeme mjerenja drži u termostatu. Otapalo za pripremu otopine mora biti visoke čistoće jer je izmjerena vrijednost električne provodnosti zbroj električnih provodnosti otapala i otopljene tvari:

$$\kappa_{\text{izmj.}} = \kappa_{\text{tvari}} + \kappa_{\text{otapala}} . \quad (2.9)$$

Za mjerenje provodnosti vodenih otopina upotrebljava se redestilirana voda.

Budući da se otpor elektrolita mjeri izmjeničnom strujom, treba uzeti u obzir da Ohmov zakon za izmjeničnu struju ima oblik:

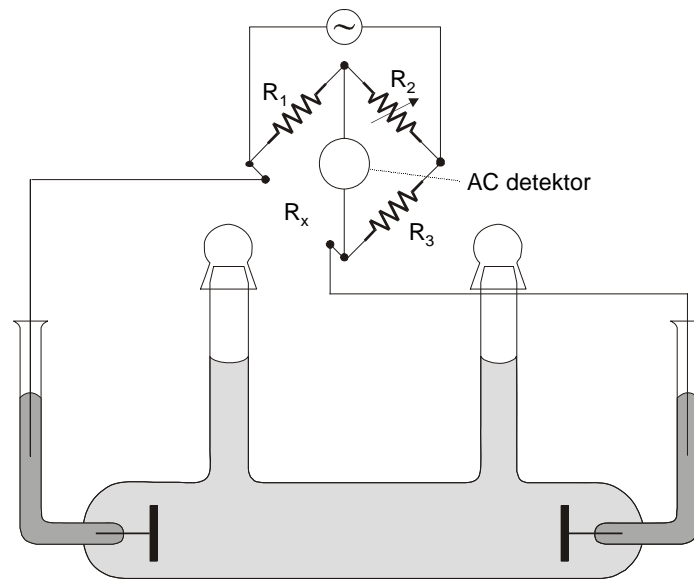


$$U = I |Z|, \quad (2.10)$$

gdje je  $|Z|$  apsolutna vrijednost impedancije određena jednačbom:

$$|Z| = \sqrt{R^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)^2} \quad (2.11)$$

U ovoj jednačbi  $R$  je ohmski,  $C$  kapacitivni i  $L$  induktivni otpor strujnog kruga, a  $\omega = 2\pi f$  kružna frekvencija izmjeničnog signala koji prolazi strujnim krugom.



**Slika 2.2.** Skica mjerenja električne vodljivosti Wheatstoneovim mostom.  
Frekvencija izmjeničnog izvora struje iznosi 1000 - 4000 Hz

Uz potreban oprez mjerenje električne provodnosti elektrolita može se izvesti vrlo točno i ono služi kao nezamjenjiva metoda za različita fizikalno-kemijska ispitivanja elektrolita. Razvojem elektronike usavršeni su i drugi pribori i metode za mjerenje električne provodnosti elektrolita kojima se postiže visoka točnost i preciznost i omogućuje mjerenje otpora elektrolita u širokom području od oko 0,1 do  $10^8 \Omega$ . To područje obuhvaća razne vrste elektrolita, počevši od otopina soli na visokim temperaturama do sasvim slabo disociranih elektrolita kao što su pojedine čiste tekućine na niskim temperaturama.

### 2.1.3. Molarna provodnost elektrolita

Električna provodnost otopine elektrolita mijenja se s promjenom koncentracije. Fizikalna veličina koja povezuje električnu provodnost i koncentraciju i time omogućuje usporedbu raznih elektrolita naziva se ***molarna provodnost***  $\Lambda$ , a definirana je relacijom:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}, \quad (2.12)$$

gdje je  $c$  množinska koncentracija elektrolita. SI jedinica za molarnu provodnost je  $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ . Molarna provodnost fizikalna je veličina s pomoću koje iskazujemo sposobnost vođenja struje različitih elektrolita. Možemo je neizravno odrediti mjerenjem električne vodljivosti elektrolitne otopine u konduktometrijskoj ćeliji, uz poznavanje konstante ćelije i koncentracije elektrolita.

### 2.1.4. Putovanje iona u električnom polju (električna pokretljivost iona)

Kada se otopina elektrolita stavi u električno polje određene jakosti, stvoreno narinutim naponom između elektroda konduktometrijske ćelije, različiti ioni počinju putovati različitim brzinama u smjeru električnog polja jer na njih djeluje električna sila. Za bilo koju vrstu iona  $i$ , koja ima naboj  $z_i e$ , električna sila  $\vec{F}$  jednaka je umnošku električnog naboja iona  $i$  i jakosti električnog polja:

$$\vec{F} = z_i e \vec{E}, \quad (2.13)$$

gdje je  $\vec{E}$  jakost električnog polja,  $z_i$  nabojni broj iona, a  $e$  naboj elektrona. Budući da na ione djeluje sila  $\vec{F}$ , oni se ubrzavaju i to kationi prema katodi, a anioni prema anodi. Putovanju iona suprotstavlja se sila trenja, stoga ovo ubrzavanje gotovo trenutno prestaje zbog međusobnog trenja iona i trenja iona s molekulama otapala. Tako se događa da ioni praktično odmah u električnom polju počinju putovati stacionarnom brzinom  $v_i$  ( $\text{cm s}^{-1}$ ) koja je proporcionalna električnoj sili  $\vec{F}$ , a obrnuto proporcionalna konstanti trenja  $f_T$ :

$$v_i = \frac{\vec{F}}{f_T} \quad (2.14)$$

Zamjenom u jednadžbi (2.13) dobiva se izraz za brzinu putovanja iona, kao funkcija naboja, jakosti električnog polja i otpora trenja:

$$v_i = \frac{z_i e \vec{E}}{f_T}. \quad (2.15)$$

U jednadžbi (2.15)  $e$  je izražen u kulonima, a  $\vec{E}$  u  $V \text{ cm}^{-1}$ . Sila trenja obrnuto je proporcionalna brzini putovanja iona. Konstanta proporcionalnosti predstavlja konstantu trenja (viskozni otpor)  $f_T$ . Prema Stockesovom zakonu  $f_T = 6 \pi \eta r$ , pri čemu  $\eta$  predstavlja viskoznost otopine (Pa s), a  $r_i$  polumjer iona (cm).

Iz jednadžbe (2.15) vidi se da ioni u električnom polju putuju brže što je veća jakost električnog polja. Da bi se mogle usporediti brzine putovanja različitih iona, moraju se preračunati na električno polje jakosti  $1 \text{ V cm}^{-1}$ , pa se takva brzina iona naziva **pokretljivost iona**  $u_i$  i iskazuje se jedinicama  $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ :

$$u_i = \frac{v_i}{\vec{E}} = \frac{|z_i| e}{f_T}. \quad (2.16)$$

Pokretljivost iona je karakteristična konstanta za svaku vrstu iona, a njezina vrijednost ovisi i o vanjskim uvjetima, tj. temperaturi, tlaku, koncentraciji i otapalu.  $v_i^\infty$  i  $u_i^\infty$  predstavljaju graničnu brzinu, odnosno graničnu pokretljivost iona kod beskonačnog razrjeđenja.

Između pokretljivosti pojedinačnih iona, jednadžba (2.16), i električne provodnosti, koja se lako može eksperimentalno određivati, može se naći uzajamna veza na sljedeći način. Neka se otopina elektrolita koncentracije  $c$  nalazi u jednoj cijevi površine presjeka  $A$  i dužine  $\ell$ , čiji su krajevi zatvoreni s dvije metalne elektrode. Kada se na elektrode narine napon  $U$ , u otopini se uspostavlja homogeno električno polje jakosti  $\vec{E}$ , gdje je:

$$\vec{E} = \frac{U}{\ell}. \quad (2.17)$$

Nadalje, neka se u otopini u svakoj jedinici volumena ( $\text{cm}^3$ ) nalazi  $N_+$  kationa i  $N_-$  aniona. Kroz površinu presjeka  $A$  u svakoj sekundi prolazi  $N_+ v_+$   $A$  kationa i  $N_- v_-$   $A$  aniona, u suprotnim smjerovima. Prema tome, u jednoj sekundi prođe ukupno:

$$I = e A (N_+ z_+ v_+ + N_- |z_-| v_-) \quad (2.18)$$

jedinica naboja kroz presjek  $A$ . Ta je veličina zapravo ukupna struja  $I$  koja teče kroz elektrolit. Ako se umjesto brzina iona u jednadžbu (2.18) uvrste pokretljivosti, može se napisati:

$$I = e A \vec{E} (N_+ z_+ u_+ + N_- |z_-| u_-). \quad (2.19)$$

Po Ohmovom zakonu  $I = U / R$ , tj.  $I = \bar{E} \ell / R$ , a osim toga je  $R = \ell / \kappa A$ , pa se električni otpor može izraziti kao:

$$R = \frac{\bar{E} \ell}{I}. \quad (2.20)$$

Ako se zamjeni vrijednost  $I$  onom iz jednadžbe (2.19), slijedi da je:

$$R = \frac{1}{e(N_+ z_+ u_+ + N_- |z_-| u_-)} \times \frac{\ell}{A} = \rho \frac{\ell}{A}. \quad (2.21)$$

Prema tome je:

$$\frac{1}{\rho} = \kappa = e(N_+ z_+ u_+ + N_- |z_-| u_-). \quad (2.22)$$

Jednadžba (2.22) pokazuje da je električna provodnost ili električna konduktivnost funkcija koncentracije, naboja i pokretljivosti iona. Jednadžba (2.22) može se preračunati na množinsku koncentraciju. Ako se pretpostavi da je elektrolit potpuno disociran na ione i uzimajući u obzir da je  $N_i = c N_A$  i  $N_A e = F$ , gdje je  $F$  Faradayeva konstanta, a  $z$  nabojni broj iona, dobiva se jednadžba za električnu provodnost:

$$\kappa = F \sum_i |z_i| u_i c \quad (2.23)$$

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

$$\kappa = \alpha F \sum_i |z_i| u_i c. \quad (2.24)$$

Produkt:

$$F u_i = \lambda_i \quad (2.25)$$

naziva se prema Kohlrauschu **ionska molarna provodnost**  $\lambda$  i ima istu jedinicu kao i molarna provodnost elektrolita. Pokretljivost iona ima jedinicu  $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , a jedinica konstante  $F$  je  $\text{A s mol}^{-1}$ , pa je jedinica produkta danog jednadžbom (2.25)  $\text{A cm}^2 \text{V}^{-1} \text{mol}^{-1}$ , tj.  $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ . Zamjenom  $\kappa$  iz jednadžbe (2.24), uzimajući u obzir i jednadžbu (2.25), dobiva se:

$$\Lambda = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-). \quad (2.26)$$

Jednadžba (2.26) pokazuje da je molarna provodnost elektrolita aditivna veličina koja se dobiva zbrajanjem ionskih molarnih provodnosti kationa  $\lambda_+$  i aniona  $\lambda_-$  jednog elektrolita. Općenito, za elektrolit koji se sastoji od više ionskih vrsta električna provodnost iznosi:

$$\kappa = \sum c_i |z_i| \lambda_i, \quad (2.27)$$

gdje  $c_i$  predstavlja koncentraciju ionske vrste  $i$ . Prema tome, molarna provodnost elektrolita bit će dana izrazom:

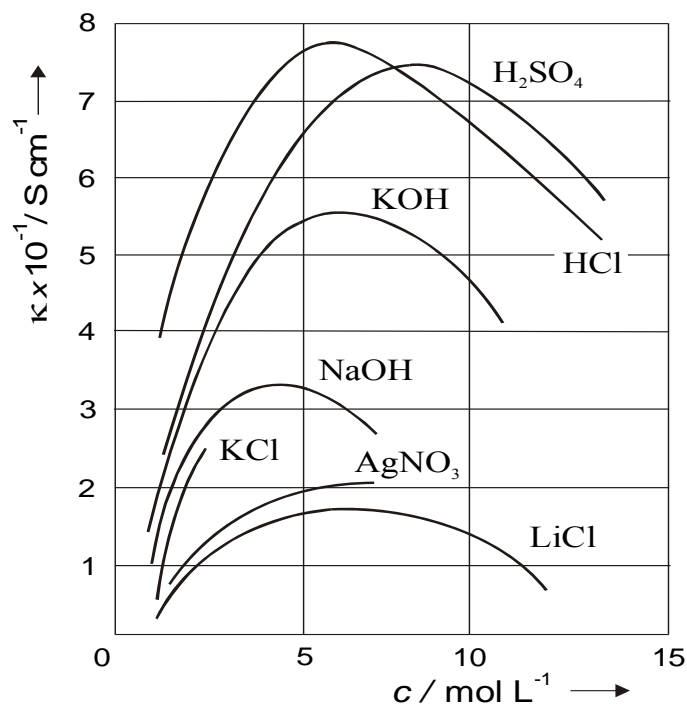
$$\Lambda = \frac{1}{c} \sum c_i |z_i| \lambda_i. \quad (2.28)$$

Jednadžba (2.22) i ostale koje se iz nje izvode omogućavaju da se molarna vrijednost električne provodnosti elektrolita dovede u vezu s čimbenicima o kojima provodnost ovisi.

### 2.1.5. Rezultati mjerenja električne provodnosti

Električna provodnost elektrolita ovisi ponajprije o koncentraciji elektrolita, te se prema jednadžbi (2.24) povećava s porastom koncentracije elektrolita. Rezultati mjerenja električne provodnosti različitih elektrolitnih otopina pri različitim koncentracijama pokazuju da u mnogim elektrolitnim otopinama električna provodnost dostiže maksimalnu vrijednost pri određenoj koncentraciji, a zatim se počinje smanjivati. U otopinama u kojima se ta pojava ne zamjećuje zasićenje otopine nastupa prije nego što se postigne koncentracija koja bi odgovarala maksimumu električne provodnosti. Na sl. 2.3. prikazana je ovisnost električne provodnosti o koncentraciji za neke elektrolite u vodenoj otopini.

S povećanjem koncentracije opada stupanj disocijacije elektrolita. Ovakvo tumačenje moglo bi biti potpuno prihvatljivo za slabe, ali ne i za jake elektrolite. Očito provodnost nije samo funkcija koncentracije, nego i pokretljivosti iona. Međutim, i pokretljivost iona, jer ovisi o otporu trenja mora biti funkcija koncentracije. U razrijeđenim otopinama električna provodnost raste gotovo linearno s porastom koncentracije, a pri tome se pokretljivost malo mijenja. Pri većim koncentracijama znatno se smanjuje pokretljivost iona, tako da unatoč povećanju koncentracije dolazi do smanjenja električne provodnosti.



Slika 2.3. Ovisnost električne provodnosti o koncentraciji

Pojava maksimuma električne provodnosti pri nekoj određenoj koncentraciji elektrolita interesantna je za tehničku primjenu elektrolita. U tehničkoj primjeni se, ukoliko to i ostale okolnosti dopuštaju, obično upotrebljavaju otopine elektrolita s maksimalnom električnom provodnosti jer su one najekonomičnije s obzirom na utrošak električne energije.

Osim o koncentraciji i pokretljivosti iona, električna provodnost elektrolita ovisi u velikoj mjeri i o temperaturi elektrolita. U manjim temperaturnim intervalima ta se ovisnost može prikazati linearnom empirijskom jednadžbom:

$$\kappa_t = \kappa_{25} [1 + \beta(t - 25)], \quad (2.29)$$

gdje je  $\beta$  linearni temperaturni koeficijent. Ovaj koeficijent se za otopine soli i lužina kreće u intervalu od 0,02 do 0,025, a za otopine kiselina od 0,01 do 0,016 po stupnju temperature. Temperaturni koeficijent je veći za otopine slabih elektrolita od onog za otopine jakih elektrolita. Porast električne provodnosti s temperaturom može se objasniti smanjenjem viskoznosti otopine, što omogućava porast brzine putovanja iona. Na povišenoj temperaturi dolazi i do dehidratacije iona, što izaziva smanjenje njihovih promjera i povećanje brzine putovanja iona. S porastom temperature elektrolitne otopine smanjuje se dielektrična konstanta otapala, pa dolazi do većeg privlačenja između pojedinih iona i težnje prema smanjenju električne provodnosti. Nasuprot tome, kod slabih elektrolita s porastom

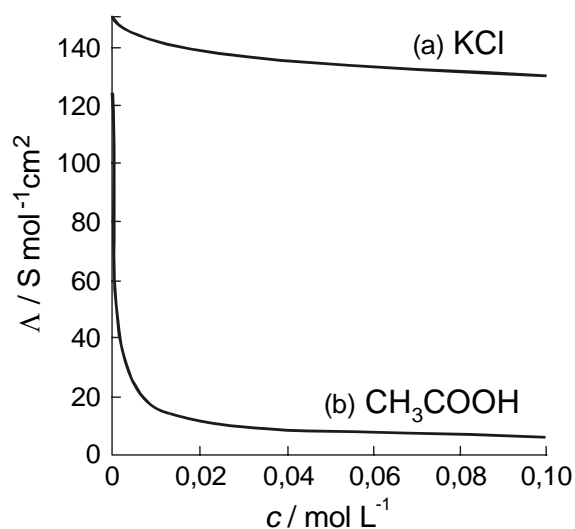
temperature raste konstanta disocijacije, a time i stupanj disocijacije i koncentracija iona.

Kada se izmjerene električne provodnosti pojedinih elektrolita pri različitim koncentracijama preračunaju na molarne provodnosti, vidljivo je da se i molarne provodnosti mijenjaju s porastom koncentracije elektrolita. U tablici 2.2. dane su brojčane vrijednosti molarnih provodnosti nekih elektrolita u vodenoj otopini na 25 °C. Iz tablice se vidi da se molarna provodnost u svim slučajevima povećava sa smanjenjem koncentracije.

**Tablica 2.2.** Molarne provodnosti  $\Lambda$  ( $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) nekih elektrolita u vodenoj otopini na 25 °C.

$c / \text{mol L}^{-1}$	HCl	NaI	NaOH	$\frac{1}{2} \text{NiSO}_4$	$\frac{1}{3} \text{LaCl}_3$	$\frac{1}{4} \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$
0,001	421,36	124,25	245	113,1	137,0	167,24
0,005	515,80	121,25	240	93,2	127,5	146,09
0,01	412,00	119,24	237	82,7	121,8	134,83
0,02	407,24	116,70	233	72,3	115,3	122,82
0,05	399,09	112,79	227	59,2	106,2	107,70
0,10	391,32	108,78	221	50,8	99,1	97,87

Na sl. 2.4. prikazana je ovisnost molarne provodnosti vodenih otopina jakog (a) i slabog (b) elektrolita o koncentraciji. Vidljivo je da se molarna provodnost povećava sa smanjenjem koncentracije, odnosno s povećanjem razrjeđenja, tako da u beskonačno razrijeđenoj otopini ( $c \rightarrow 0$ ) poprima maksimalnu vrijednost, koja se označava kao  $\Lambda^\circ$  i naziva *granična molarna provodnost pri beskonačnom razrjeđenju*. Molarna provodnost jakih elektrolita postupno se smanjuje s povećanjem koncentracije (a), dok molarna provodnost slabih elektrolita ima očekivanu vrijednost kod  $c = 0$ , a zatim naglo pada do niskih vrijednosti s povećanjem koncentracije.



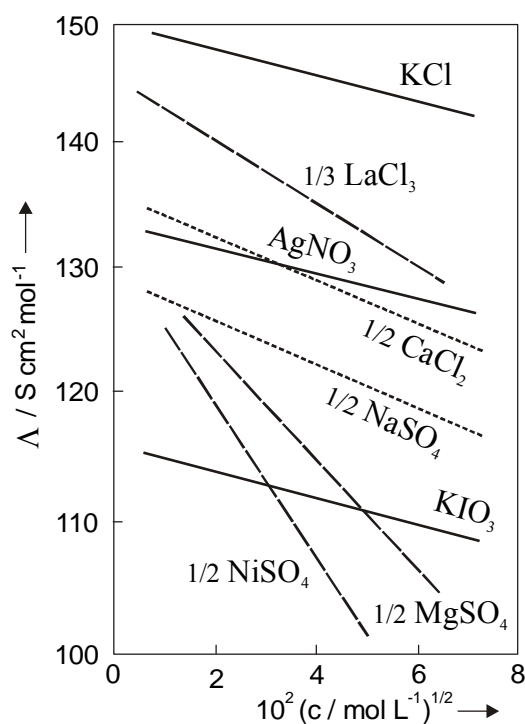
**Slika 2.4.** Ovisnost molarne provodnosti o koncentraciji elektrolitne otopine za jaki (a) i slabi (b) elektrolit.

Kohlrausch je, na osnovi mnogobrojnih eksperimenata, došao do zaključka da je u razrijeđenim otopinama jedno-jednovalentnih elektrolita molarna provodnost linearna funkcija drugog korijena koncentracije, što je prikazano na sl. 2.5. Za ovisnost molarne provodnosti o koncentraciji Kohlrausch je dao empirijsku formulu:

$$\Lambda = \Lambda^\infty - A\sqrt{c} \quad , \quad (2.30)$$

koja predstavlja tzv. *Kohlrauschov zakon drugog korijena*.

U koncentriranijim otopinama jedno-jednovalentnih elektrolita ovisnost molarne provodnosti o koncentraciji može se uspješnije prikazati Kohlrauschovim zakonom trećeg korijena, gdje je koncentracija pod trećim umjesto pod drugim korijenom. Kohlrauschov zakon drugog korijena ne može se primijeniti na slabe elektrolite.



Slika 2.5. Kohlrauschov zakon za razne vrste elektrolita.

Kohlrauschov zakon drugog korijena omogućuje određivanje graničnih molarnih provodnosti pri beskonačnom razrjeđenju  $\Lambda^\infty$  za neki elektrolit pomoću mjerenja električne provodnosti za najmanje dvije koncentracije elektrolita u području nižih koncentracija elektrolitnih otopina. Izravno mjerenje električne provodnosti u beskonačno razrijeđenoj otopini nije moguće jer u otopinama elektrolita gdje  $c \rightarrow 0$  izmjerene vrijednosti  $\kappa$  nisu



pouzdana zbog utjecaja otapala i tragova drugih elektrolita.

Uspoređujući vrijednosti graničnih molarnih provodnosti za različite elektrolite u vodenim otopinama, Kohlrausch je također zapazio da je za dvije elektrolitne otopine s određenim kationima, koje imaju zajednički anion, razlika graničnih molarnih provodnosti uvijek jedna te ista vrijednost. Isto vrijedi i za elektrolitne otopine s dva određena aniona i zajedničkim kationom. Situacija je prikazana u tablici 2.3.

**Tablica 2.3.** Granične molarne provodnosti  $\Lambda^\infty$  ( $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) nekih elektrolitnih otopina na 25 °C.

Elektrolit	$\Lambda^\infty$	Razlika	Elektrolit	$\Lambda^\infty$	Razlika
KCl	130,1		LiCl	98,8	
NaCl	108,9	21,2	LiNO <sub>3</sub>	95,1	3,7
KIO <sub>3</sub>	98,5		NaCl	108,9	
NaIO <sub>3</sub>	77,4	21,1	NaNO <sub>3</sub>	105,3	3,6
KNO <sub>3</sub>	126,5		KCl	130,1	
NaNO <sub>3</sub>	105,3	21,1	KNO <sub>3</sub>	126,5	3,6

To otkriće formulirano je kao *Kohlrauschov zakon o neovisnom putovanju iona*, koji kaže da je granična molarna provodnost elektrolita aditivna veličina, koja je jednaka zbroju pojedinačnih *graničnih ionskih molarnih provodnosti*  $\lambda_i^\infty$ . Za elektrolitne otopine koje se sastoje samo od dvije vrste iona bit će:

$$\Lambda^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty . \quad (2.31)$$

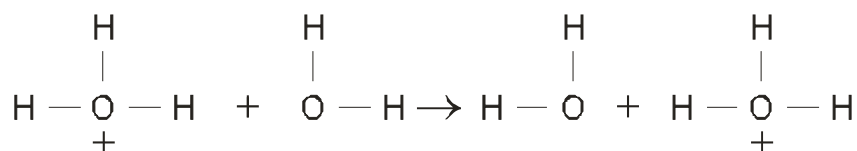
Na osnovi zakona o neovisnom putovanju iona ne mogu se točno odrediti vrijednosti ionskih molarnih provodnosti za pojedinačne ionske vrste, nego samo njihov zbroj. Ukoliko se drugim metodama dođe do vrijednosti ionskih molarnih provodnosti za pojedinačne ionske vrste, njihovim zbrajanjem moguće je odrediti molarnu provodnost za pojedine elektrolite, gdje to inače nije lako učiniti izravnim mjerenjem električne provodnosti. Također se zakon o neovisnom putovanju iona može primjenjivati za izračunavanje vrijednosti granične molarne provodnosti za neki elektrolit ako su poznate vrijednosti  $\Lambda^\infty$  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  $\Lambda^\infty$  za klorovodičnu kiselinu, natrijev acetat i natrijev klorid:

$$\Lambda^\infty_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = \Lambda^\infty_{(\text{CH}_3\text{COONa})} + \Lambda^\infty_{(\text{HCl})} - \Lambda^\infty_{(\text{NaCl})}$$

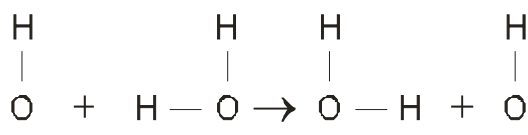
uzimajući u obzir reakciju:  $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$ .

Ionske molarne provodnosti pojedinačnih iona mogu se izračunati iz ionskih pokretljivosti ukoliko su one poznate, koristeći relaciju (2.25) ili pomoću prijenosnih brojeva, što će biti pokazano u poglavlju 2.2. U principu, dovoljno je točno odrediti pokretljivost ili ionsku molarnu provodnost za jedan jedini ion, a za sve ostale ione ionske molarne provodnosti mogle bi se onda izračunati preko zakona o neovisnom putovanju iona, koristeći poznate eksperimentalne podatke za graničnu molarnu provodnost  $\Lambda^\infty$  odgovarajućih elektrolita. U tablici 2.4. prikazane su vrijednosti graničnih ionskih molarnih provodnosti za neke katione i anione na temperaturi od 25 °C u vodenoj otopini. Kao što se iz tablice 2.4. može vidjeti, granične ionske molarne provodnosti za većinu iona u vodenoj otopini kreću se otprilike između 40 i 100 S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>. Izuzetak su jedino vodikovi i hidroksidni ioni, koji imaju izrazito veće ionske molarne provodnosti. Ako se vrijednosti navedene u tablici 2.4. preračunaju na pokretljivost, tj. na brzinu putovanja iona, vidjet će se da brzina putovanja iona u vodenoj otopini iznosi oko  $4 \times 10^{-4}$  do  $10^{-3}$  cm s<sup>-1</sup>, pri padu napona od 1 V cm<sup>-1</sup>. Razumljivo, brzina putovanja vodikovog i hidroksidnog iona znatno je veća, što se može protumačiti posebnim mehanizmom putovanja ovih iona u vodenim otopinama.

Velika pokretljivost vodikovog iona ne može se pripisati malim dimenzijama protona jer u vodenoj otopini ne postoje “goli” protoni, nego hidratizirani vodikovi ioni koji su vezani bar za jednu molekulu vode u obliku iona H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Dimenzije tako hidratiziranog iona H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> slične su dimenzijama natrijevog iona, pa bi trebalo očekivati da su im slične i pokretljivosti, što nije slučaj. Također su dimenzije iona OH<sup>-</sup> slične dimenzijama iona F<sup>-</sup>, ali se i njihove pokretljivosti znatno razlikuju. Veća pokretljivost vodikovog i hidroksidnog iona može se objasniti, po Bernalu i Fowleru, preskokom protona s jednog hidronijum-iona na susjednu molekulu vode u smjeru električne struje, čime se omogućuje “štafetno” putovanje vodikovog iona, po sljedećoj shemi:



Na sličan način, preskokom protona s molekule vode na hidroksidni ion omogućuje se i “štafetno” putovanje hidroksidnog iona, koje je brže od prave ionske migracije:



U novije vrijeme vodikovim se ionima smatra kompleks  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ , a hidroksidnim ionom kompleks  $\text{H}_7\text{O}_4^-$ , tako da se mehanizam prijenosa vodikovog i hidroksidnog iona u vodenoj otopini objašnjava pokretljivošću onog protona koji je višak u kompleksu  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ , odnosno pokretljivošću defekta jednog protona u kompleksu  $\text{H}_7\text{O}_4^-$ .

**Tablica 2.4.** Granične molarne provodnosti nekih iona  $\lambda^\infty$  ( $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) u vodenoj otopini na 25 °C.

Kationi	$\lambda^\infty$	Anioni	$\lambda^\infty$
$\text{H}^+$	349,81	$\text{OH}^-$	198,6
$\text{Li}^+$	38,68	$\text{F}^-$	5,4
$\text{Na}^+$	50,10	$\text{Cl}^-$	76,35
$\text{K}^+$	73,50	$\text{Br}^-$	78,14
$\text{Rb}^+$	77,81	$\text{I}^-$	76,84
$\text{Cs}^+$	77,26	$\text{NO}_3^-$	71,46
$\text{Ag}^+$	61,90	$\text{ClO}_3^-$	64,6
$\text{NH}_4^+$	73,55	$\text{BrO}_3^-$	55,74
$\text{Be}^{2+}$	90	$\text{ClO}_4^-$	67,36
$\text{Mg}^{2+}$	106,1	$\text{HCOO}^-$	54,59
$\text{Ca}^{2+}$	119	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	40,90
$\text{Sr}^{2+}$	118,9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	32,38
$\text{Ba}^{2+}$	127,26	$\text{SO}_4^{2-}$	160,04
$\text{Cu}^{2+}$	113,2	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	148,3
$\text{Zn}^{2+}$	105,6	$\text{CO}_3^{2-}$	138,6
$\text{La}^{3+}$	209,1	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	302,7
$\text{Ce}^{3+}$	209,4	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	442

Molarna provodnost raste s temperaturom na isti način i iz istog razloga kao i električna provodnost. U užem temperaturnom području ovisnost molarne provodnosti o temperaturi može se prikazati linearnom jednadžbom:

$$A_t = A_{25} [1 + \beta(t - 25)], \quad (2.32)$$

koja je slična izrazu (2.29). Temperaturni koeficijent je po veličini isti kao i za električnu provodnost.

Podaci o molarnoj provodnosti elektrolita mogu se primjenjivati za određivanje stupnja disocijacije. Kada se podijele jednadžbe (2.26) i (2.31) dobiva se:

$$\frac{A}{A^\infty} = \alpha \frac{\lambda_+ + \lambda_-}{\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty}. \quad (2.33)$$

Primjenjujući rezultate Kohlrauschovih mjerenja električne provodnosti, ali ne uzimajući u obzir da ionske molarne provodnosti mogu također ovisiti o koncentraciji, Arrhenius je dao metodu za određivanje stupnja disocijacije prema jednadžbi:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda^\infty} = \alpha. \quad (2.34)$$

Ta metoda mogla se uspješno primijeniti na slabe elektrolite, koji imaju vrlo mali stupanj disocijacije. U otopinama slabih elektrolita broj slobodnih iona u otopini je, čak i pri visokoj množinskoj koncentraciji, vrlo mali, tako da su otopine slabih elektrolita približno idealne otopine. U idealnim otopinama aktivitet je približno jednak koncentraciji, tj. nema međusobnog utjecaja jednih iona na druge. Stoga su u otopinama slabih elektrolita ionske molarne provodnosti približno neovisne o koncentraciji.

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

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}. \quad (2.35)$$

Zamjenom izraza  $\frac{\Lambda}{\Lambda^\infty} = \alpha$  u jednadžbi (2.35) dobiva se:

$$K_d = \frac{\Lambda^2 c}{(\Lambda^\infty - \Lambda)\Lambda^\infty}. \quad (2.36)$$

Veličina  $K_d$  u jednadžbi (2.36) je tzv. *formalna konstanta disocijacije*, koja je definirana pomoću koncentracije  $c$ , za razliku od termodinamičke konstante ravnoteže koja se definira aktivitetom, odnosno koncentracijom i koeficijentom aktiviteta. Jednadžba (2.36) omogućava da se iz nekoliko mjerenja električne provodnosti otopine, pri različitim koncentracijama, odrede vrijednosti  $K_d$  i  $\Lambda^\infty$  za neki slabi elektrolit. Da bi se izbjeglo rješavanje kvadratne jednadžbe, Ostwaldov zakon, tj. jednadžba (2.36) može se napisati u obliku:

$$c\Lambda = -K_d\Lambda^\infty + \frac{K_d\Lambda_\infty^2}{\Lambda}. \quad (2.37)$$

Izraz (2.37) grafički se može prikazati kao pravac u koordinatnom sustavu  $c\Lambda - 1/\Lambda$ . Tada se iz odsjeka na y-osi dobiva vrijednost  $-K_d\Lambda^\infty$ , a iz nagiba vrijednost  $K_d\Lambda_\infty^2$ .

Kod jakih elektrolita pretpostavlja se da nema nedisociranih molekula i stupanj disocijacije jednak je jedinici. Međutim, i kod jakih elektrolita molarna provodnost ovisi o koncentraciji i tek pri velikim razrjeđenjima ona dostiže svoju maksimalnu vrijednost  $\Lambda^\infty$ ,

koja odgovara idealnoj otopini. Drugim riječima, bez obzira što su potpuno ionizirani, jaki elektroliti imaju omjer  $\Lambda/\Lambda^\infty$  uvijek nešto manji od jedinice. Po Bjërumu, omjer  $\Lambda/\Lambda^\infty$  za jake elektrolite predstavlja mjeru odstupanja od idealnog ponašanja, tj. **koeficijent provodnosti**  $f_\Lambda$ :

$$\frac{\Lambda}{\Lambda^\infty} = f_\Lambda . \quad (2.38)$$

Ako se izraz pojednostavi, i za slabe i za jake elektrolite jednadžba (2.33) može se napisati u obliku:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda^\infty} = \alpha f_\Lambda \quad (2.39)$$

Za jake je elektrolite približno  $\alpha = 1$  i tada vrijedi jednadžba (2.38), a za slabe je elektrolite približno  $f_\Lambda = 1$  i vrijedi jednadžba (2.34). Prema tome, samo u graničnim slučajevima izrazito jakih ili izrazito slabih elektrolita omjer  $\Lambda/\Lambda^\infty$  jednoznačno je određen. U prvom slučaju taj je omjer samo mjera odstupanja od idealnog ponašanja, a u drugom mjera stupnja disocijacije. U otopinama elektrolita srednje jakosti omjer  $\Lambda/\Lambda^\infty$  odražava oba utjecaja.

### 2.1.6. 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 Debyeja i Hückla, polazeći od pretpostavke o ionskoj atmosferi.

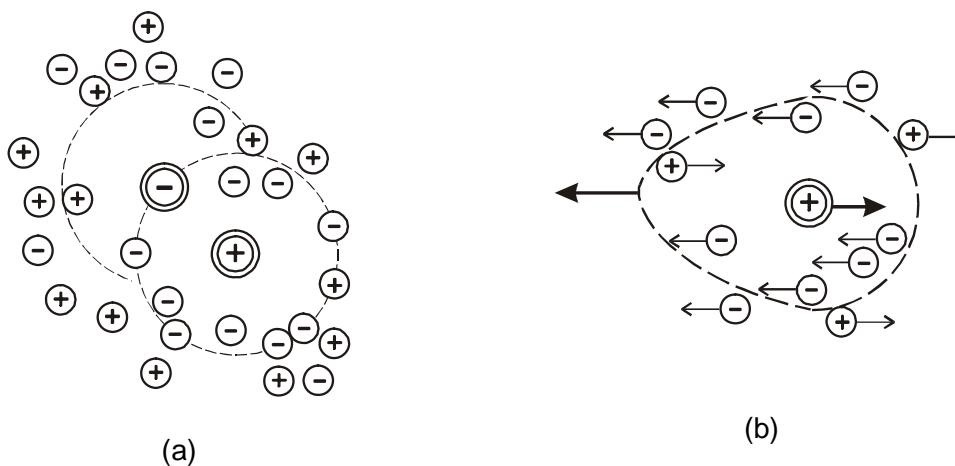
Zadatak se sastojao u tome da se teorijski izračuna koeficijent provodnosti dan jednadžbom (2.38), odnosno razlika:

$$\Lambda^\infty - \Lambda = \Sigma \Delta\Lambda , \quad (2.40)$$

gdje je  $\Sigma\Delta\Lambda$  smanjenje molarne provodnosti jakog elektrolita s povećanjem koncentracije, koje je uzrokovano privlačnim silama među ionima. U rješavanju tog problema sudjelovali su Onsager i Falkenhagen.

Prema elektrostatskoj teoriji, u otopini elektrolita oko svakog iona stvara se sferno-

simetrično raspoređena ionska sfera (ovojnica), sl. 2.6 (a). Pri slobodnom kaotičnom gibanju nekog promatranog “centralnog iona”, ta se simetrija ne narušava. Električni naboj sfere (razlika pozitivnih i negativnih iona u sferi) približno je jednaka naboju "centralnog iona", ali suprotnog predznaka. 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. Budući da pod utjecajem električnog polja centralni ion putuje u jednom smjeru, a njegova ionska sfera, koja je suprotnog naboja, u drugom, ionska sfera prestaje biti simetrična. Gustoća naboja ispred centralnog iona u pravcu njegovog kretanja postaje slabija, a iza njega jača nego u ravnotežnom stanju. 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*, jer se odnosi na nastajanje asimetrične strukture centralnog iona i njegove ionske sfere, odnosno na period raspada ionske sfere. (sl. 2.6 (b)). Kada središnji ion napusti središnji položaj, ionska sfera će se pod utjecajem termičkog gibanja razići u masi otopine, odnosno sudjelovati u formiranju sfere oko drugog iona. Efekt relaksacije istovjetan je djelovanju nekog električnog polja  $\vec{E}_{rel}$  koje djeluje nasuprot električnom polju  $\vec{E}$  koje uzrokuje putovanje iona u željenom smjeru.



**Slika 2.6.** Ionska sfera (a) i efekt asimetrije (b).

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*, prema elektroforezi, tj. elektrokinetičkoj metodi koja se temelji na putovanju nabijenih čestica pod utjecajem električnog polja (poglavlje 4.2).

Kvantitativna interpretacija tih učinaka na smanjenje molarne provodnosti elektrolita vrlo je složena, a *Debye-Hückel-Onsager teorija* pokušaj je da se kvantitativno opiše ovisnost molarne provodnosti o koncentraciji iona u odnosu prema graničnoj molarnoj provodnosti za jake elektrolite. Teorija je došla do izraza sličnog Kohlrauschovom zakonu drugog korijena:

$$\Lambda = \Lambda^\infty - (A + B\Lambda^\infty) \sqrt{I} \quad (2.41)$$

uz:

$$A = (zeF^2 / 3\pi\eta)(2 / \varepsilon RT)^{1/2} \quad (2.42)$$

$$B = q(z^3 eF^2 / 24\pi \varepsilon RT)(2 / \pi \varepsilon RT)^{1/2} , \quad (2.43)$$

gdje je  $\varepsilon$  dielektrična konstanta otapala, a  $q = 0,5$  za 1:1 elektrolit. Za vodu,  $A = 60,20$  i  $B = 0,229$ :

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

Prvi član u zagradi jednadžbe (2.41) odgovara korekciji zbog elektroforetskog efekta, a drugi zbog efekta relaksacije. Cijeli izraz u zagradi odgovara koeficijentu  $A$  Kohlrauschovog zakona drugog korijena (2.30). 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.

Teorijski izvod ovisnosti molarne provodnosti o koncentraciji može se primijeniti i na slabe elektrolite ako se umjesto koncentracije  $c$  uvrsti koncentracija iona  $c\alpha$ . Analogno Kohlrauschovom zakonu drugog korijena dobiva se:

$$\Lambda = \alpha (\Lambda^\infty - A \sqrt{\alpha c}) . \quad (2.44)$$

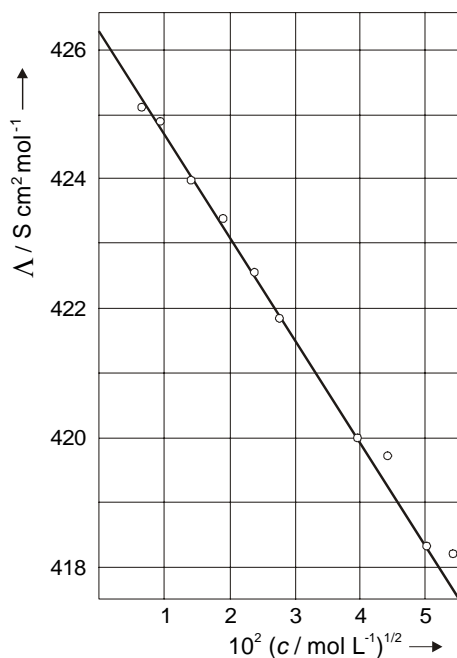
Onsagerova jednadžba za molarnu provodnost dobro se slaže s eksperimentalno određenim vrijednostima za područje koncentracija od  $3 \times 10^{-5}$  do  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> u otopinama jedno-jednovalentnih elektrolita. Na sl. 2.7. prikazana je promjena molarne provodnosti klorovodične kiseline s koncentracijom. Prema jednadžbi (2.41),  $\alpha$  je linearna funkcija od  $c^{1/2}$ . Ravna linija na sl. 2.7. predstavlja jednadžbu Debye-Hückel-Onsagera (2.41), a kružići rezultate eksperimentalnih određivanja za vodenu otopinu klorovodične kiseline.

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 i kod vrlo visokih frekvencija izmjenične struje. Prema Ohmovom zakonu, otpor vodiča ne ovisi o jakosti električnog polja, nego o prirodi vodiča. Na isti način ni električna provodnost ne bi trebala ovisiti o jakosti električnog polja. Međutim Wien je utvrdio da pri jakostima električnog polja reda veličine  $10^4$  do  $10^5$  V cm<sup>-1</sup> dolazi do porasta električne provodnosti elektrolita, tako da se molarna provodnost približava svojoj maksimalnoj graničnoj vrijednosti. Taj, tzv. Wienov efekt zapaža se tijekom mjerenja električne provodnosti kratkotrajnim impulsima visokog napona, s kojima je isključena mogućnost zagrijavanja elektrolita. Na sl. 2.8. prikazan je postotni prirast molarne provodnosti,  $100 \times \Delta \Lambda / \Lambda$ , za neke jake elektrolite u ovisnosti o jakosti električnog polja. Povećanje molarne provodnosti u jakim električnim poljima može se po elektrostatskoj teoriji protumačiti na sljedeći način. U jakim električnim poljima ioni putuju tako velikom brzinom da za vrijeme relaksacije prijeđu put koji je znatno veći od polumjera ionske atmosfere. Zbog toga se oko iona koji putuju ne može formirati nova ionska atmosfera, pa ona i ne može kočiti ion u njegovom kretanju, tj. efekt relaksacije i elektroforetski efekt se smanjuju. Drugim riječima, faktor provodnosti  $f_A$  dan jednadžbom  $\Lambda / \Lambda^\infty = \alpha f_A$  tada se približava jedinici. U prilog elektrostatskoj teoriji govori činjenica da je Wienov efekt najizrazitiji u slučajevima kada se prema teoriji zapaža maksimalan utjecaj efekta relaksacije i elektroforetskog efekta, tj. u otopinama viših koncentracija i u otopinama koje sadrže ione većeg naboja. U otopinama slabih elektrolita, čija molarna provodnost ovisi u većoj mjeri o stupnju disocijacije, Wienov efekt još je izraženiji, budući da u električnim poljima velike jakosti dolazi i do prisilne disocijacije, odnosno do povećanja stupnja disocijacije.

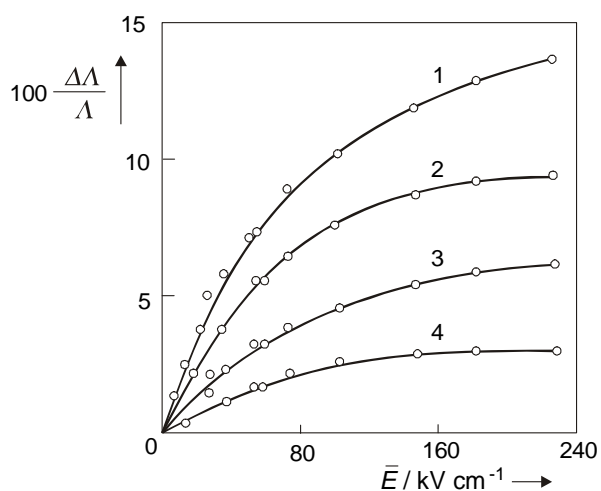
Uskoro nakon otkrića Wienovog efekta, Debye i Falkenhagen teorijski su predvidjeli da i pri vrlo visokim frekvencijama izmjenične struje električna provodnost elektrolita mora biti veća nego pri niskim frekvencijama. Pri vrlo visokim frekvencijama struje ioni tako često



mijenjaju smjer svog kretanja da praktički samo osciliraju u svojim ionskim atmosferama, jer je tada promjena smjera kretanja znatno brži proces nego formiranje nove ionske atmosfere. Budući da ne nastupa asimetrija ionske atmosfere, električna provodnost mora biti veća od one koju imaju iste otopine pri niskim frekvencijama ili pri toku istosmjerne struje. Ta pojava nazvana je *Debye-Falkenhagenov efekt* ili *efekt disperzije*, a eksperimentalno je potvrđena u nizu radova kojima se provjeravala ta teorija.



**Slika 2.7.** Eksperimentalna provjera Onsagerove jednadžbe: ravna linija predstavlja jednadžbu, a točke su eksperimentalno određene.



**Slika 2.8.** Efekt Wiена za soli raznih valentnih tipova:  
1 -  $\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ ; 2 -  $\text{Ba}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ; 3 -  $\text{MgSO}_4$ ;  
4 -  $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

## 2.2. Prijenosni brojevi

Pokretljivost iona u električnom polju, definirana jednadžbom (2.16), specifično je svojstvo svake ionske vrste u određenoj otopini i na određenoj temperaturi. Zbog različitih pokretljivosti pojedinih ionskih vrsta pri elektrolizi dolazi do promjena koncentracije u okolini elektroda i do promjena koje se ne mogu objasniti Faradayevim zakonima, odnosno kemijskim reakcijama koje se tijekom elektrolize odvijaju na elektrodama. Tu pojavu prvi je zapazio Hittorf i uspio objasniti pomoću pojma prijenosnih brojeva.

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:

$$I = e A \bar{E} (N_+ z_+ u_+ + N_- z_- u_-). \quad (2.45)$$

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

$$I = e A \bar{E} \sum N_i |z_i| u_i. \quad (2.46)$$

Svakoj ionskoj vrsti  $i$  koja se nalazi u elektrolitu kroz koji teče ukupna struja  $I$  odgovara jedan udio te struje  $I_i$ , odnosno količine naboja  $Q_i$ , koji je razmjern koncentraciji, naboju i pokretljivosti određene ionske vrste, tako da se može napisati:

$$I_i = e A \bar{E} N_i |z_i| u_i. \quad (2.47)$$

Odnos:

$$\frac{Q_i}{Q} = \frac{I_i}{I} = t_i \quad (2.48)$$

zove se prijenosni broj ionske vrste  $i$ .

Prema definiciji prikazanoj jednadžbom (2.48), **prijenosni broj** dio je ukupne količine naboja (struje) koju prenese jedna ionska vrsta tijekom elektrolize.

Broj iona u  $1 \text{ cm}^3$  volumena, označen kao  $N_i$ , može se izraziti i preko množinske koncentracije, tj.  $c_i = N_i / N_A$ , gdje je  $N_A$  Avogadrova konstanta. Tada se za prijenosni broj  $t_i$  neke ionske vrste dobiva:

$$t_i = \frac{N_i |z_i| u_i}{\sum_i N_i |z_i| u_i} = \frac{c_i |z_i| u_i}{\sum_i c_i |z_i| u_i} = \frac{c_i |z_i| \lambda_i}{\sum_i c_i |z_i| \lambda_i}. \quad (2.49)$$

Treba naglasiti da je prijenosni broj karakteristika jedne određene ionske vrste u određenom elektrolitu. Drugim riječima, ista ionska vrsta u različitim elektrolitima ima različite prijenosne brojeve.

Kako je po definiciji prijenosni broj dio ukupne količine naboja kojeg prenosi jedna ionska vrsta pri elektrolizi, zbroj svih prijenosnih brojeva u određenoj otopini elektrolita mora biti jednak jedinici, tj.:

$$\sum_i t_i = 1. \quad (2.50)$$

Za jedno-jednovalentne elektrolite, koji se sastoje samo od jedne vrste aniona i jedne vrste kationa:

$$t_+ + t_- = 1 \quad (2.51)$$

Kationska struja ( $I_+$ ) odnosi se na pokretljivost kationa prema jednadžbi (2.46), a anionska struja ( $I_-$ ) na pokretljivost aniona. U slučaju simetričnog elektrolita jednadžba (2.49) pojednostavljuje se, pa se prijenosni brojevi kationa i aniona definiraju sljedećim relacijama za slabe elektrolite:

$$t_+ = \alpha \frac{\lambda_+}{\Lambda} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (2.52)$$

kao i :

$$t_- = \alpha \frac{\lambda_-}{\Lambda} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (2.53)$$

Za jake jednostavne elektrolite prijenosni brojevi mogu se izraziti kao:

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\Lambda} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad \text{i} \quad t_- = \frac{\lambda_-}{\Lambda} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (2.54)$$

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

$$t_+^\infty = \frac{\lambda_+^\infty}{\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty} = \frac{u_+^\infty}{u_+^\infty + u_-^\infty} \quad (2.55)$$

kao i:

$$t_-^\infty = \frac{\lambda_-^\infty}{\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty} = \frac{u_-^\infty}{u_+^\infty + u_-^\infty} \quad (2.56)$$

*Poznavanje prijenosnih brojeva omogućuje određivanje pokretljivosti i molarne provodnosti individualnih iona, što inače nije moguće samo iz mjerenja električne provodnosti. Stoga su metode mjerenja prijenosnih brojeva veoma važne za upoznavanje karakteristika individualnih iona.*

### 2.3. Debye – Hückelov granični zakon

U mnogim slučajevima potrebno je uzeti u obzir odstupanje elektrolitnih otopina od idealnog ponašanja te razmotriti aktivitete umjesto koncentracija. U praktične svrhe aktivitet se može razmatrati kao *efektivna koncentracija* tvari. Drugim riječima, to je koncentracija koja uzima u obzir lokalne okolnosti ionskih vrsta, pa stoga točnije odražava njihovu kemiju. Glavni su čimbenici koji uzrokuju neidealno ponašanje elektrostatska međudjelovanja između iona suprotnih naboja. Za svaki ion u otopini aktivitet je definiran kao:

$$a_+ = \gamma_+ c_+ \quad \text{i} \quad a_- = \gamma_- c_- , \quad (2.57)$$

gdje je  $\gamma$  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 zato nije moguće razdvojiti djelovanje samih kationa ili aniona. Stoga se sustav razmatra primjenjujući srednje ionske aktivitete, pa je tako za 1:1 (jedno-jednovalentni) elektrolit:

$$a_{\pm}^2 = a_+ a_- . \quad (2.58)$$

Slično, srednji koeficijent ionskog aktiviteta definiran je:

$$\gamma_{\pm}^2 = \gamma_+ \gamma_- , \quad (2.59)$$

gdje  $\gamma_{\pm}$  označava otklon elektrolita u otopini od njegovog standardnog stanja, tj. hipotetske situacije u beskonačno razrijeđenoj otopini u kojoj ne postoje ionska međudjelovanja. Pokazalo se da je srednji koeficijent ionskog aktiviteta elektrolita funkcija ionske jakosti otopine,  $I$  i utvrđena je empirijska relacija:  $\log \gamma_{\pm} = -const. \sqrt{I}$ , za razrijeđene otopine jakih elektrolita. U koncentriranim otopinama prikazana ovisnost više ne vrijedi.

Debye i Hückel dali su matematički opis razrijeđenih otopina jakih elektrolita ( $c < 10^{-3}$  M), kojim uzimaju u obzir i elektrostatska međudjelovanja između iona u otopini. Rezultat je Debye-Hückelov granični zakon:

$$\ln \gamma_{\pm} = -0,509 |z_+ z_-| I^{1/2} , \quad (2.60)$$

gdje su  $z_+$  i  $z_-$  naboji iona, a  $I$  je ionska jakost otopine definirana kao polovina zbroja produkata koncentracije iona i kvadrata njihovih naboja:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 . \quad (2.61)$$

Jednadžba (2.60) je jednostavan, ali prilično netočan način aproksimiranja srednjeg ionskog koeficijenta aktiviteta. Svi ioni istog naboja tretirani su kao ekvivalentni, pa stoga nisu uzeti u obzir kemijski čimbenici (veličina iona, topljivost). S druge strane, ova jednadžba ne prepoznaje da elektroliti koji se sastoje od multivalentnih iona još više odstupaju od idealnog ponašanja u usporedbi s 1:1 elektrolitima ( $I$  ovisi o kvadratu naboja), što je odraz snažnog elektrostatskog efekta multivalentnih čestica i njihove tendencije prema stvaranju ionskih parova. Štoviše, u otopinama koje se sastoje od nekoliko elektrolita ionska jakost sadrži član za svaki ion formiran u otopini i koncentrirani elektroliti imati će snažan utjecaj na srednji koeficijent aktiviteta za elektrolite prisutne u niskim koncentracijama. Stoga na primjer Debye-Hückelov zakon predviđa da će višak inertnog elektrolita uzrokovati da koeficijenti aktiviteta budu slični za sve ione prisutne u malim koncentracijama. Za specifičan slučaj jednadžbi koje sadrže omjer aktiviteta (Nernstova jednadžba) koeficijenti aktiviteta će se poništiti i moguće je zamijeniti aktivitete koncentracijama.

#### 2.4. Difuzija i procesi prijenosa u elektrolitnim otopinama

Procesi prijenosa naboja i tvari u elektrolitnim otopinama u velikoj su mjeri povezani s procesima difuzije. Veza između difuzijskog koeficijenta i viskoznosti otopine  $\eta$  dana je Stokes-Einsteinovom relacijom:

$$D = kT / f_T \quad (2.62)$$

$$f_T = 6\pi\eta a , \quad (2.63)$$

gdje je  $a = (r + d)$  efektivni hidrodinamički radijus sfernih čestica ( $r$  je polumjer čestice, a  $d$  je debljina sloja tekućine koji putuje s njom u električnom polju, vidi poglavlje 4.2). Einsteinova relacija povezuje koeficijent difuzije  $D$  i pokretljivosti iona  $u$ :

$$D = ukT / ez = uRT / zF , \quad (2.64)$$

a Nernst-Einsteinova relacija koeficijent difuzije i ionsku molarnu provodnost  $\lambda_i$ :

$$\lambda_i = (z^2 F^2 / RT)D \quad (2.65)$$

gdje je  $z$  nabojni broj iona.

### 3. ELEKTROKEMIJSKA TERMODINAMIKA

Razumijevanje i kvantitativno tumačenje pojave dobivanja električne energije iz nekog elektrokemijskog sustava - galvanskog članka, kao i pojave elektrolize u drugom sustavu - elektrolizeru, temelje se prije svega na razmatranju energetike procesa koji se u njima odvijaju. S obzirom da se pri tome koriste metode i zaključci termodinamike, grana elektrokemije koje se bavi proučavanjem ove problematike naziva se *elektrokemijska termodinamika*.

#### 3.1. Pretvaranje energije kemijskih procesa u električnu energiju

##### 3.1.1. Redoks-reakcije i elektrokemijski sustavi

Redoks-reakcije, kao jedan mali dio osnovnih vrsta kemijskih reakcija, su reakcije u kojima dolazi do izmjene elektrona između molekula reaktanata, pri čemu se reaktant koji daje elektron oksidira, a onaj koji ga prima reducira. Takve su reakcije oksidacije (sagorijevanja), npr.:



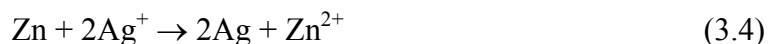
reakcije redukcije, npr. poznata reakcija dobivanja srebrnog zrcala:



reakcije izmjene naboja između iona u otopini, npr.:



ili reakcije spontanog taloženja jednog metala na drugom, npr.:



u kojima se osnovni elektronegativniji metal otapa i predaje elektrone metalnim ionima elektropozitivnijeg metala, koji se na njemu taloži.

Načelno *svaka redoks-reakcija može predstavljati temelj za izradbu galvanskog članka*, jer je moguće razlučiti koja molekulska ili ionska vrsta daje, a koja prima elektrone na elektrodoj površini. Tako reakcija (3.1), izvedena na opisani način, omogućuje proizvodnju električne energije na račun kemijske energije sagorijevanja goriva u elektrokemijskom sustavu koji se zove *galvanski gorivni članak*, a reakcija (3.4) predstavlja temelj

klasičnog Voltinog članka (vidi poglavlje 1). Reakcije koje se tom prilikom odvijaju na elektrodama nešto su složenije, ali se njihovim zbrajanjem dobiva tzv. reakcija članka, koja je identična odgovarajućoj kemijskoj reakciji. Na primjer, na anodi galvanskog gorivnog članka koji troši metan (reakcija 3.1) odvija se reakcija oksidacije koja uključuje i molekule vode:



dok se na katodi reduciraju molekule kisika, dajući s vodom hidroksidne ione:



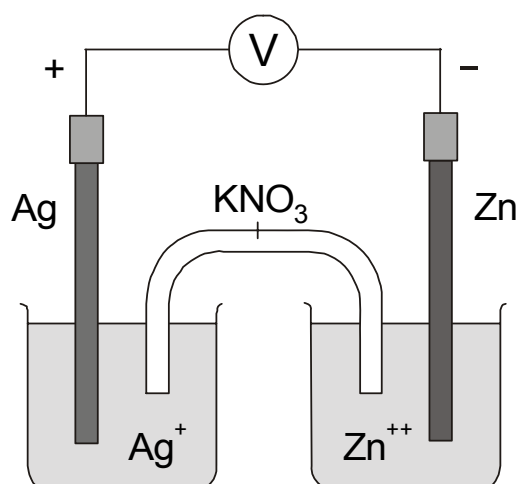
Ako se uzme u obzir da vodikovi i hidroksidni ioni koji u ovim reakcijama odlaze u vodu međusobno reagiraju:



vidi se da se zbrajanjem jednadžbi (3.5), (3.6) i (3.7) uistinu dobiva reakcija (3.1). Pri tome, s katode se na anodu mora dovesti, kroz vanjski krug, po 8 elektrona na svaku molekulu sagorjelog metana, odnosno po svakom molu metana količinu elektriciteta od  $8 F$ .

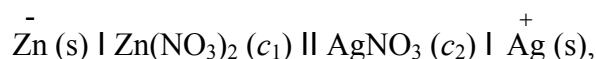
Na putu praktične izrade članka koji se temelji na reakciji (3.1) javljaju se poteškoće koje su posljedica inertnosti molekula metana i molekula kisika, te čine problem koji razmatra elektrokemijska kinetika (vidi poglavlje 5). U tom pogledu, za izradbu elektrokemijskih članaka i njihovu primjenu, pogodnije su redoks-reakcije depozicije i otapanja metala, kao što je reakcija (3.4). U toj redoks-reakciji između metalnog cinka i otopine srebrove (I) soli sudjeluju dva redoks-sustava. Reakcija se odvija tako da reducirani oblik (Zn) prvog redoks-sustava otpušta elektrone i predaje ih oksidiranom obliku ( $\text{Ag}^+$ ) drugog, a pri tome nastaje oksidirani oblik prvog ( $\text{Zn}^{2+}$ ) i reducirani oblik drugog redoks-sustava (Ag). Galvanski članak koji se temelji na toj redoks-reakciji prikazan je na sl. 3.1. Galvanski članak čine dva polučlanka, odnosno dvije polućelije. U prvom polučlanku elektroda od srebra uronjena je u otopinu srebrova nitrata, a u drugom polučlanku elektroda od cinka u odgovarajuću otopinu cinkovih iona. Na metalnim se elektrodama u odnosu prema otopini uspostavljaju određeni elektrodni potencijali. Razlika potencijala između metalnih elektroda cinka i srebra, tj. napon galvanskog članka, pokazuje tendenciju prijelaza elektrona s metalnog cinka na ione  $\text{Ag}^+$  u otopini drugog polučlanka. Ona zapravo pokazuje tendenciju odvijanja redoks-reakcije na kojoj se temelji članak. Između polućelija galvanskog članka prikazanog na sl. 3.1 umetnut je **elektrolitni most**. Elektrolitni most napunjen je koncentriranom otopinom soli (do  $4 \text{ M}$ ) kojoj je isti prijenosni broj aniona i kationa. Budući da su brzine difuzije iona soli elektrolitnog mosta ( $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ) približno iste, rezultirajući

difuzijski potencijal je malen, no ipak se u slučaju galvanskog članka prikazanog na sl. 3.1. ne može potpuno ukloniti.



Slika 3.1. Skica Ag-Zn članka s elektrolitnim kontaktom.

Galvanski članak shematski se simbolizira linearnim izrazom. Tako se galvanski članak s elektrolitnim mostom (sl. 3.1) prikazuje kao:



gdje uspravna crta označava granicu faza, (s) čvrsto agregatno stanje metala Zn i Ag, a dvije uspravne crte u sredini elektrolitni most.

U skladu s preporukama IUPAC-a u shematskom izrazu galvanskog članka **lijevo** je elektroda na kojoj se odvija proces oksidacije (anoda), a **desno** elektroda na kojoj se odvija proces redukcije (katoda). Razlika potencijala između elektroda računa se tako da se od potencijala katode odbije potencijal anode:

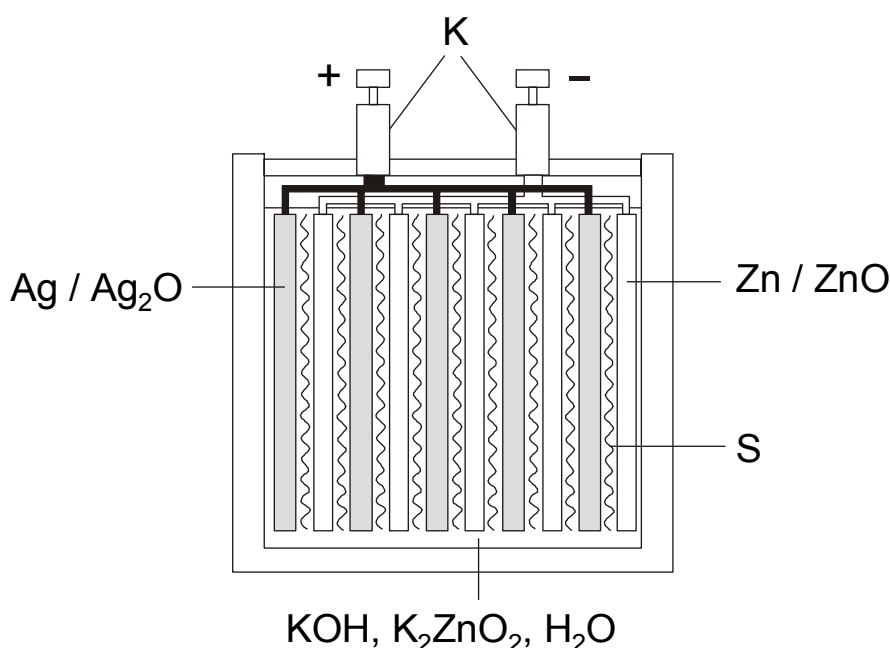
$$E_{\text{članka}} = E_{\text{katode}} - E_{\text{anode}}.$$

Prema linearnom izrazu to je razlika između potencijala desne i lijeve elektrode. Pozitivan predznak razlike potencijala pokazuje, u skladu s dogovorom, da se redoks-reakcija u galvanskom članku odvija sama od sebe, tj. **spontano**. Posebno pravilo vrijedi u slučaju galvanskog članka kojim mjerimo relativne elektrodne potencijale određenog redoks-sustava. U tom je članku jedna od elektroda standardna vodikova elektroda koja se u linearnom izrazu uvijek piše lijevo, neovisno o tome da li je katoda ili anoda u spontanoj reakciji galvanskog članka (vidi poslije).

Članci s elektrolitnim mostom nemaju posebno praktično značenje zbog toga što se



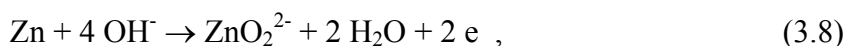
otopine neizbježno miješaju procesom difuzije, te dolazi do elektrodepozicije srebrovih iona na elektrodu od cinka izravnom kemijskom reakcijom, umjesto da oksidacija odnosno redukcija budu prostorno odvojene. Redoks-reakcija (3.4) može poslužiti za izradu galvanskog članka i bez elektrolitnog mosta zahvaljujući maloj topljivosti produkata redoks-reakcije pod određenim uvjetima. Izradu galvanskog članka koji ima široku primjenu kao **akumulator srebro-cink** (Voltin članak) prikazuje sl. 3.2. Elektroda od srebra prekrivena je tankim slojem srebrovog oksida, a elektroda od cinka prekrivena je slojem kalijeva cinkata. Obje elektrode uronjene su u zajedničku vodenu otopinu kalijevog hidroksida. Prema konvenciji, galvanski članak srebro-cink shematski se prikazuje izrazom:



Slika 3.2. Skica Ag - Zn akumulatora: K – kleme, S – separatori.

### 3.1.2. Reverzibilnost elektrokemijskih procesa – definicija ravnotežnog napona članka (elektromotorne sile)

Kada se reakcija galvanskog članka srebro-cink odvija u smjeru naznačenom jednadžbom (3.4), članak daje električnu struju kroz vanjski krug jer se na anodi oksidira cink, prema jednadžbi:



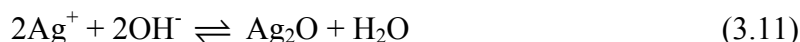
u kojoj se oslobađaju elektroni, koji na katodi reduciraju srebrov oksid u metalno srebro:



Uzimajući u obzir da su ioni cinkata u alkalnoj sredini u ravnoteži s ionima cinka, prema jednadžbi:



a također da je srebrov oksid u ravnoteži s ionima srebra:



zbrajanjem jednadžbi (3.8) do (3.11) dobiva se redoks-reakcija (3.4) između metalnog cinka i otopine srebrove (I) soli, kao temeljna reakcija galvanskog članka prikazanog na sl. 3.2.

Kada se reakcija članka ( $\text{Zn} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Zn}^{2+}$ ), jednadžba (3.4), odvija spontano i pri tome šalje električnu struju kroz vanjski krug do potrošača, *članak radi kao kemijski izvor struje*, pri čemu se **akumulator srebro-cink »prazni«**. Međutim, sve su reakcije od (3.8) do (3.11) povratne u kemijskom smislu, tj. mogu se odvijati i u suprotnom smjeru. Obrnuti proces odvija se kada se iz vanjskog izvora narine napon koji šalje električnu struju u suprotnom smjeru. To se može ostvariti ako se pozitivni pol nekog izvora istosmjernog napona spoji s pozitivnim polom galvanskog članka, a negativni pol s negativnim polom članka. Tada se u elektrokemijskom sustavu odvija elektroliza, a **akumulator srebro-cink se »punji«**. Drugim riječima, stvaraju se srebrov oksid i metalni cink, koji omogućuju da sustav opet radi kao kemijski izvor struje koji daje električnu energiju u spontanoj elektrokemijskoj reakciji »pražnjenja«.

Reakcije pražnjenja i punjenja akumulatora u energetske smislu nikada nisu potpuno reverzibilne. U procesu elektrolize - punjenja, mora se uvijek utrošiti nešto više električne energije nego što se dobiva kada sustav radi kao izvor struje, dajući natrag električnu energiju. Uzimajući u obzir da je električna energija sastavljena od dva čimbenika – struje i napona ( $W = U I t$ ), za nepotpunu reverzibilnost energije postoje dva razloga. Prvi je u nepotpunom iskorištenju struje (vidi poglavlje 1), jer se dio struje koja se prisilno provodi kroz sustav gotovo uvijek troši i na neke sporedne i neželjene elektrokemijske reakcije. No ako se i uzme u razmatranje samo ona količina električne energije koja se troši na reakciju članka, reverzibilnost je još uvijek nepotpuna iz drugog razloga: napon elektrolize ( $U_e$ ) uvijek je veći od napona članka ( $U_s$ ), kojeg vanjskom krugu daje članak kada radi kao izvor struje. Razlozi se nalaze izvan granica elektrokemijske termodinamike, koja razmatra

idealno reverzibilne procese. Ireverzibilne procese razmatra elektrokemijska kinetika (vidi poglavlje 5). U svakom slučaju, ireverzibilnost je to veća što je veća jakost struje koja teče kroz vanjski krug. Potpuna reverzibilnost može se postići kada struja teži nuli. Napon članka i napon elektrolize u takvom slučaju su jednaki i nazivaju se **ravnotežnim naponom članka** ili **elektromotornom silom galvanskog članka**. Prema tome, ravnotežni napon članka definira se kao:

$$\bar{E}_S = E_{MS} = (U_s)_{I \rightarrow 0} = (U_e)_{I \rightarrow 0} \quad (3.12)$$

i predstavlja napon koji članak pokazuje kada se nalazi u idealno reverzibilnim uvjetima, te je dostupan termodinamičkoj analizi i ovisi samo o *termodinamičkim značajkama* i *aktivitetima* sudionika redoks-reakcije i pojedinog redoks-sustava.

Najtočnije eksperimentalno određivanje ravnotežnog napona članka izvodi se Pogendorfovom kompenzacijskom metodom. Metoda se osniva na usporedbi nepoznatog napona članka s naponom poznate vrijednosti određenog standardnog članka. Za to se najčešće upotrebljava *Westonov standardni članak* (vidi poslije). U svakodnevnoj praksi  $E_{MS}$  članka mjeri se elektronskim voltmetrima. Struja koju takav instrument troši jednaka je nuli, tako da je izmjerena elektromotorna sila jednaka ravnotežnom naponu članka.

### 3.1.3. Energetika elektrodnih procesa u galvanskom članku

#### 3.1.3.1. Energetika promjene stanja

Sve energetske promjene koje nastaju u nekom sustavu tijekom procesa koji sustav prevode iz jednog stanja u neko drugo stanje mogu se kvantitativno opisati izvodima koji proizlaze iz dva osnovna zakona termodinamike. Kako se u kemijskoj praksi uobičajeno upotrebljava množina tvari, i termodinamika primijenjena na kemijske sustave usvojila je taj pristup, te se stoga kompletno razmatranje termodinamičkih zakona i njihovih posljedica odnosi na jedan mol tvari kada je u pitanju jednokomponentni sustav, a u višekomponentnim sustavima svi izvodi odnose se na parcijalne molarne veličine. Ako se radi o kemijskim promjenama stanja (kemijskim reakcijama), termodinamičke veličine odnose se na one množine tvari izražene u molovima koje se nalaze u kemijskoj jednadžbi reakcije.

### 3.1.3.2. Kemijska energija i kemijski potencijal

Svaki mol određene kemijske tvari mijenja unutarnju energiju ili entalpiju sustava kada se u sustav unosi izvana (energija miješanja) ili kada se u sustavu stvara kemijskom reakcijom (toplina kemijske reakcije). Ako se sustav izmijeni za  $dn_i$  molova tvari  $i$ , promjena energije  $\delta u$  koja se pri tome javlja jednaka je promjeni kemijske energije sustava:

$$\delta u = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,(n_i)} \times dn_i = \mu_i dn_i, \quad (3.13)$$

pri čemu  $(n_i)$  označava da je broj molova svake druge tvari u sustavu, osim tvari  $i$ , konstantan. Promjena unutarnje energije sustava po molu unesene (ili stvorene) tvari naziva se **kemijskim potencijalom** ( $\mu_i$ ) te tvari. Uvrštavanjem  $\delta u$  iz jednadžbe (3.13) u osnovne termodinamičke jednadžbe dobivaju se izrazi za promjenu stanja koji uključuju i promjene energije nastale zbog kemijskih procesa:

$$dU = -pdV + TdS + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (3.14)$$

$$dH = Vdp + TdS + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (3.15)$$

$$dF = -pdV - SdT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (3.16)$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (3.17)$$

Simboli upotrijebljeni u gornjim jednadžbama imaju svoja uobičajena termodinamička značenja:

$p$  - tlak,  $V$  - volumen,  $T$  - temperatura,  $U$  - unutarnja energija,  $S$  - entropija,  $H$  - entalpija i  $F$  - Helmholtzova energija (stariji je izraz "slobodna energija"),  $G$  - Gibbsova energija (stariji izrazi su "slobodna energija" i "slobodna entalpija"). Iz ovih izvoda slijede daljnje definicije kemijskog potencijala, osim one dane jednadžbom (3.13):

$$\mu_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p,S,(n_i)} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V,T,(n_i)} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,(n_i)} \quad (3.18)$$

od kojih je za primjenu najznačajnija zadnja, prema kojoj je, u procesima koji se odvijaju u uvjetima konstantnog tlaka i temperature, kemijski potencijal svake tvari jednak promjeni

Gibbsove energije sustava, do koje dolazi kada se u sustav unese jedan mol te tvari. Jasno je da je u tom slučaju promjena Gibbsove energije mjerilo tendencije prema odvijanju kemijske reakcije. Negativna vrijednost promjene Gibbsove energije izraz je tendencije prema spontanom odvijanju procesa, drugim riječima, u sustavu postoji "afinitet" spontanog odvijanja reakcije u smjeru stvaranja reakcijskih produkata. Apsolutna vrijednost promjene Gibbsove energije ukazuje na jačinu tendencije da se proces dogodi, odnosno na udaljenost od ravnotežnog stanja.

### 3.1.3.3. Spontano odvijanje kemijske reakcije i ravnotežni napon članka

Električna energija koju daje članak je iskoristiva energija, tj. energija koja je potpuno pretvoriva u bilo koji drugi oblik energije (mehaničku, magnetsku, toplinsku i dr.). Dakle, potpune termodinamičke jednadžbe, koje bi opisivale promjenu energije u jednom elektrokemijskom sustavu, moraju sadržavati i taj oblik energije. 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 jednadžbe (3.14 - 3.17) dobiva se:

$$d\bar{U} = dU + E_{MS}dQ , \quad (3.19)$$

$$d\bar{H} = dH + E_{MS}dQ , \quad (3.20)$$

$$d\bar{F} = dF + E_{MS}dQ , \quad (3.21)$$

$$d\bar{G} = dG + E_{MS}dQ , \quad (3.22)$$

pri čemu horizontalna crta nad osnovnim veličinama stanja, prema dogovoru, označava da se radi o elektrokemijskom sustavu, tj. činjenici da se elektrokemijske energijske veličine sastoje od kemijskog i električnog dijela.

U uvjetima konstantnog tlaka i konstantne temperature, interesantna je jednadžba (3.22), s obzirom da je pokazano da je u takvom slučaju promjena kemijske Gibbsove energije mjerilo kemijskog afiniteta reakcije. Pretpostavimo da u nekom elektrokemijskom sustavu dođe do pretvorbe molarnih količina reaktanata u reakcijske produkte i da se tom prilikom kroz vanjski krug mora provesti količina naboja od  $z$  Faradaya, tj.:  $dQ = zF$ . Jednadžba (3.22) tada postaje:

$$\Delta\bar{G} = \Delta G + zFE_{MS} . \quad (3.23)$$

Budući da se sama definicija  $E_{MS}$  temelji na pretpostavci da je sustav u ravnoteži i da je proces reverzibilan, promjena elektrokemijske Gibbsove energije sustava jednaka je:

$$\Delta \bar{G} = 0 \quad (3.24)$$

Stoga, proizlazi da je promjena **Gibbsove energije** redoks-reakcija galvanskog članka jednaka električnoj energiji galvanskog članka, tj. umnošku elektromotorne sile galvanskog članka i količine naboja po molu reagirajuće tvari:

$$-\Delta G = zFE_{MS} \quad (3.25)$$

Ova relacija je jedna od osnovnih jednadžbi elektrokemije. Ona pokazuje da je *ravnotežni napon ili elektromotorna sila članka (napon pri otvorenom krugu struje) određen Gibbsovom energijom, tj. kemijskim afinitetom reakcije članka*. Stoga je moguće izračunati elektromotornu silu različitih galvanskih članaka iz osnovnih termodinamičkih podataka, za odgovarajuće redoks-reakcije galvanskih članaka. Da bi se odredila Gibbsova energija reakcije galvanskog članka, potrebno je samo izmjeriti elektromotornu silu članka i iz jednadžbe reakcije članka izračunati količinu naboja koji bi protekao s jedne elektrode na drugu kada bi se ta reakcija stvarno i provela. Količina naboja po molu elektroaktivnih specija, tzv. **molarni naboj** jest:  $q = z \times 1,602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = z \times 96487 \text{ C mol}^{-1} = zF$ , gdje je  $F$  Faradayeva konstanta =  $96487 \text{ C mol}^{-1}$ , a  $z$  broj izmijenjenih elektrona u reakciji članka.

Treba napomenuti da je negativni predznak u jednadžbi (3.25) posljedica konvencije u pisanju termodinamičkih jednadžbi. S obzirom da energije koje sustav prima uvijek nose pozitivan predznak, kada se kemijska reakcija piše u pravcu spontanog odvijanja, promjena Gibbsove energije uvijek je negativna. Na osnovi toga, proizlazi da je elektromotorna sila uvijek pozitivna veličina, što je u skladu s fizikalnom stvarnošću.

**Tablica 3.1.** Elektromotorna sila nekih elektrokemijskih sustava.

Galvanski članak	Negativni pol članka	Vodena otopina	Pozitivni pol članka	$E_{MS} / \text{V}$	$dE_{MS}/dT$ (mV/°)
Westonov, standardni	Cd-amalgam	zas. CdSO <sub>4</sub>	Hg	1,0183 (20 °C)	- 0,04
Klarkov, standardni	Zn-amalgam	zas. ZnSO <sub>4</sub>	Hg	1,4328 (15 °C)	-
Bunzenov	Zn-amalgam	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub>	C	1,86	- 0,9
Danijelov	Zn-amalgam	NaCl, zas. CuSO <sub>4</sub>	Cu	1,05	- 0,1
Suhi	Zn	NH <sub>4</sub> Cl	C(MnO <sub>2</sub> )	1,53	- 0,75
Lechlancheov	Zn-amalgam	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	C(MnO <sub>2</sub> )	1,46	- 0,75
Olovni akumulator	Pb	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Pb(PbO <sub>2</sub> )	2,2	1,34
Edisonov	Fe	KOH	Ni(Ni-oksidi)	1,1	-

### 3.1.3.4. Ovisnost ravnotežnog napona članka (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. Dakle, mjerenjem ravnotežnog napona članka mogu se dobiti sve termodinamičke veličine koje karakteriziraju energetske promjene pri reakciji molarnih količina tvari u reakciji članka, kao što su promjena entropije, promjena entalpije (topline reakcije) i, naravno, promjena Gibbsove energije. Za reverzibilni članak pri konstantnoj temperaturi i tlaku promjena Gibbsove energije sustava definirana je jednadžbom (3.23), a u termodinamičkoj teoriji jednadžbom:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (3.26)$$

gdje je  $\Delta H$  promjena sadržaja topline sustava pri konstantnom tlaku i temperaturi, a  $\Delta S$  odgovarajuća promjena entropije. Jednadžba (3.26) može se riječima izraziti ovako: u sustavu koji djeluje reverzibilno pri konstantnoj temperaturi i tlaku promjena Gibbsove energije jednaka je promjeni sadržaja topline sustava umanjene za toplinu što je sustav apsorbira tijekom reverzibilne promjene. Posljednja veličina jednaka je  $T\Delta S$ , tj.:

$$-T\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_p, \quad (3.27)$$

gdje  $p$  označava uvjet konstantnosti tlaka. Jednadžba (3.26) može se stoga izraziti u uobičajenom obliku Gibbs-Helmholtzove jednadžbe:

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_p. \quad (3.28)$$

Iz jednadžbi (3.23) i (3.28):

$$-zE_{MS}F = \Delta H - TzF\left(\frac{\partial E_{MS}}{\partial T}\right), \quad (3.29)$$

odakle je:

$$\Delta H = -zF\left[E_{MS} - T\left(\frac{\partial E_{MS}}{\partial T}\right)\right]. \quad (3.30)$$

Negativna vrijednost veličine  $\Delta H$ , promjene sadržaja topline za stehiometrijski iznos reakcije članka pri konstantnom tlaku, znači da je manji sadržaj topline produkata nego reaktanata, tako da je toplina oslobođena prilikom neke **egzotermne** reakcije numerički jednaka  $-\Delta H$ . Suprotno, toplina apsorbirana pri konstantnom tlaku izražena je pri

**endotermnoj** reakciji pozitivnom vrijednosti  $\Delta H$ . U mnogo se slučajeva  $\Delta H$  za kemijsku reakciju može mjeriti kalorimetrijski, a jednažba (3.30) pokazuje da se, ako istu reakciju izvedemo reverzibilno u galvanskom članku,  $\Delta H$  može izračunati iz navedenih vrijednosti  $E_{MS}$  članka i njegovog temperaturnog koeficijenta. Na taj se način mogu usporediti vrijednosti za  $\Delta H$  dobivene kalorimetrijski s onima iz određivanja temperaturne promjene  $E_{MS}$  reverzibilnih članaka (pri konstantnom tlaku). Tablica 3.2. daje usporedne vrijednosti  $\Delta H$  za više reakcija i pokazuje zadovoljavajuće slaganje kalorimetrijske metode i elektrokemijske  $E_{MS}$  metode.

**Tablica 3.2.** Usporedba toplina reakcije dobivenih termokemijskim i elektrokemijskim putem.

Članak	Toplina reakcije u kalorijama	
	termokemijski	elektrokemijski
Daniellov: $Zn   ZnSO_4    CuSO_4   Cu$	-55 189	-56 089
Olovni akumulator: $Pb   40 \% H_2SO_4    PbO_2$	+96 880	+96 850
$Hg   Hg_2Cl_2, KCl    KOH, Hg_2O   Hg$	+3 180	+3 710
Clarkov: $Hg   Hg_2SO_4, ZnSO_4 Zn/Hg$	-81 127	-81 920

Slaganje između eksperimentalnih  $\Delta H$  vrijednosti dobivenih iz kalorimetrijskih i elektrokemijskih mjerenja pokazuje da se reakcije u člancima na koje se one odnose sasvim približavaju termodinamičkom reverzibilitetu. U stvari je  $E_{MS}$  metoda uvedena kao točan način mjerenja promjena sadržaja topline, i to često za reakcije koje se najprikladnije izvode u elektrokemijskom članku. Ipak je važno shvatiti da najveći dio reakcija u članku, čak i kada se odvijaju sporo, ne zadovoljava uvjet reverzibilnosti koji je nužan da bi se mogla primijeniti Gibbs-Helmholtzova jednažba (3.30). Pitanje tih ireverzibilnih elektrodnih procesa, koji obuhvaćaju gotovo sve one od praktičnog i tehničkog interesa, detaljno će biti razmatrano u poglavljima koja slijede.



### 3.2. Elektrode i elektrodni potencijali

#### 3.2.1. Elektrokemijski potencijal

**Elektrokemijski potencijal** definiran je sljedećom jednačbom:

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i e_0 \varphi_i^\alpha, \quad (3.31)$$

gdje je  $z_i$  nabojni broj elektrona = -1, a  $e_0$  pozitivna veličina elementarne količine naboja. Pri razmatranju raspodjele naboja i potencijala u nekoj homogenoj fazi, a također između dviju faza u kontaktu svrsishodno je električni potencijal  $\varphi$ , čestice  $i$  u fazi  $\alpha$ , koji se naziva **unutarnji ili Galvanijev** potencijal, razdijeliti na pojedine dijelove:

$$\varphi_i^\alpha = \chi_i^\alpha + \psi_i^\alpha, \quad (3.32)$$

gdje je  $\chi_i^\alpha$  **površinski potencijal**, a  $\psi_i^\alpha$  **vanjski, Voltin ili kontaktni potencijal**:

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i e_0 (\chi_i^\alpha + \psi_i^\alpha). \quad (3.33)$$

Neka je čestica  $i$  (elektron) u vakuumu; tada rad potreban za prijenos čestice  $i$  u unutrašnjost faze  $\alpha$  predstavlja **elektrokemijski potencijal čestice  $i$  u  $\alpha$** . Parcijalna molarna Gibbsova energija, koja ovisi o uzajamnom djelovanju faze s česticom, no ne uzima u obzir energiju koja je potrebna za prenošenje čestice kroz površinske dipole i višak površinskog naboja, označava se kao kemijski potencijal  $\mu_i^\alpha$ . Rad potreban pri prolazu čestice kroz razliku potencijala površinskih dipola  $\chi^\alpha$  jednak je  $z_i e_0 \chi^\alpha$ , a rad koji se utroši na razliku potencijala zbog prisutnosti slobodnih naboja na površini jednak je  $z_i e_0 \psi^\alpha$ .

Tretman statističke mehanike dovodi u relaciju **Fermijevu energiju**  $E_F$  i elektrokemijski potencijal  $\tilde{\mu}$ . Fermijeva energija jednaka je elektrokemijskom potencijalu elektrona:

$$E_F = \frac{\tilde{\mu}}{N_A}. \quad (3.34)$$

Referentni nivo u gornjoj definiciji je energija elektrona u vakuumu. Negativne vrijednosti  $\tilde{\mu}$  i  $E_F$  definirane gornjim jednačbama jednake su izlaznom radu elektrona  $\Phi_i^\alpha$  uz višak naboja na površini:

$$-\Phi_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\alpha \quad (3.35)$$

### 3.2.2. Energetika elektrodnog procesa i apsolutni elektrodni potencijal (elektrodni napon)

Premda električna energija koju proizvodi određeni galvanski članak u radu proizlazi iz kemijske energije redoks-reakcije galvanskog članka, elektrokemijski procesi zapravo se odvijaju na dvjema elektrodama, izmjenama koje se događaju kroz granicu faza elektroda – elektrolit. Promjenu Gibbsove energije redoks-reakcije galvanskog članka ( $-\Delta G = zFE_{MS}$ ) čine promjena Gibbsove energije (parcijalne) elektrokemijske reakcije koja se odvija na katodi i promjena Gibbsove energije elektrokemijske reakcije na anodi. Isto tako,  $E_{MS}$  članka čine razlike potencijala što 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**. Ako se elektrodni potencijal definira kao razlika električnih potencijala metala elektrode i otopine elektrolita koji je s njom u kontaktu, onda su elektrodni potencijali dviju elektroda u jednom članku uvijek vezani suprotno. Stoga je **napon članka uvijek jednak razlici pojedinačnih elektrodnih potencijala**.

Elektrodni proces, formalno gledano, karakterizira izmjena elektrona ili ionske vrste između elektrode i elektrolitne otopine. Sve posljedice takvih izmjena mogu se razmatrati na primjeru jednostavnog elektrodnog procesa, koji se odvija između elektrode od srebra i otopine srebrove soli u koju je ona uronjena, što čini sastavni dio elektrokemijskog sustava prikazanog na sl. 1.2. Jedina vrsta koja se nalazi i u metalu i u otopini te se može izmjenjivati između dviju faza jest ion  $\text{Ag}^+$ . Za razliku od elektroneutralnih specija, stanje jednog iona određeno je ne samo njegovim kemijskim potencijalom  $\mu_i$ , već i električnom potencijalnom energijom koju on posjeduje u odnosu na neku točku u beskonačnosti, a koja je proporcionalna unutarnjem potencijalu  $\varphi$ . Elektrokemijski potencijal srebrovih iona u elektrolitnoj otopini iznosi:

$$\tilde{\mu}_{\text{Ag}^+}^{El} = \mu_{\text{Ag}^+}^{El} + F\varphi^{El} \quad (3.36)$$

a u metalnoj elektrodi:

$$\tilde{\mu}_{\text{Ag}^+}^M = \mu_{\text{Ag}^+}^M + F\varphi^M \quad (3.37)$$

Dok te faze nisu u kontaktu, elektrokemijski potencijali mogu imati proizvoljne vrijednosti. Međutim, kada se elektroda od srebra uroni u elektrolitnu otopinu srebrovih iona, doći će do

izražaja tendencija da se ti potencijali izjednače jer stanje ravnoteže u sustavu karakterizira jednakost elektrokemijskih potencijala:

$$\tilde{\mu}_{Ag^+}^M = \tilde{\mu}_{Ag^+}^{El} \quad (3.38)$$

Uzimajući u obzir da su kemijski potencijali srebrovih iona veličine određene osobinama faza (silama koje djeluju na ione u unutrašnjosti faza) te da ne ovise o tome da li su faze u kontaktu ili ne, *veličine koje se mogu mijenjati da bi se prvobitna nejednakost pretvorila u jednakost (3.38) jesu unutarnji potencijali  $\varphi$* . Unutarnji potencijali ovise o množini naboja koji nosi svaka faza. Ako se pretpostavi da su obje faze prije uranjanja bile elektroneutralne, po uranjanju će doći do prijelaza iona iz jedne faze u drugu dok obje faze ne postanu tako nabijene, tj. dostignu takav električni potencijal da se razlikom električnih potencijala kompenzira razlika kemijskih potencijala iona u dvjema fazama. Može se lako izračunati da je množina iona koja do uspostavljanja ravnoteže prijeđe iz jedne faze u drugu, donoseći pozitivni naboj jednoj fazi i ostavljajući za sobom višak negativnog naboja na drugoj, vrlo mala, tako da se u tom procesu praktično ne mijenja sastav faza. Ovakav račun pokazuje da je za postizanje razlike potencijala od oko 1 V između kugle od srebra promjera 1 cm i otopine srebrovih iona potrebno da iz otopine prijeđe u kuglu samo  $10^{-17}$  mola iona  $Ag^+$ . Izjednačavanjem jednadžbi (3.36) i (3.37) i preuređenjem dobiva se:

$$\mu_{Ag^+}^{El} - \mu_{Ag^+}^M = F(\varphi^M - \varphi^{El}) = F^M \Delta^{El} \varphi \quad (3.39)$$

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

Elektrodni potencijal je, dakle, određen 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 članaka određen promjenom Gibbsove energije u reakciji članka kao cjeline. Ta promjena Gibbsove energije može se izračunati ako su dostupni termodinamički podaci za dani sustav, primjenom dijagrama prikazanog na sl. 3.3.

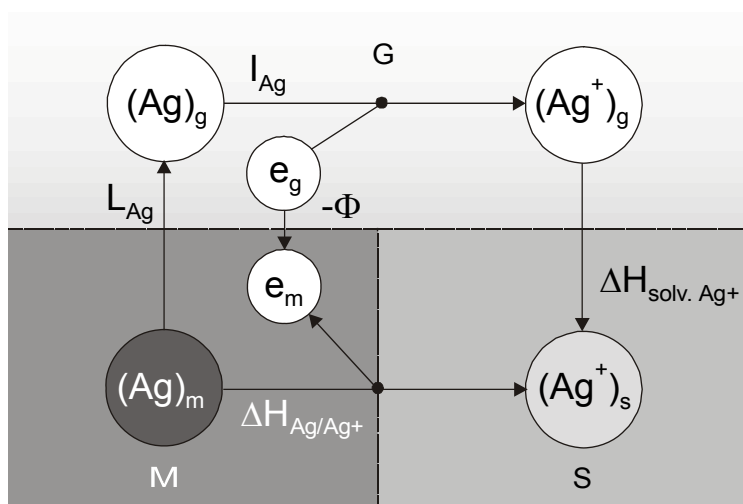
Promjena entalpije pri prijenosu jednog mola srebra kroz granicu faza i stvaranju srebrovih iona mora biti ista kao što je promjena do koje dolazi ako se metal najprije sublimira, zatim atomi ioniziraju u plinskoj fazi i konačno ioni uvedu u otopinu, a elektroni vrate u metal. Mora dakle postojati jednakost:

$$\Delta H_{Ag/Ag^+} = L_{Ag} + I_{Ag} + \Delta H_{solv.Ag^+} - \Phi \quad (3.40)$$

u kojoj je  $L_{Ag}$  toplina sublimacije metala,  $I_{Ag}$  energija ionizacije,  $\Delta H_{\text{solv. Ag}^+}$  energija solvatacije iona srebra i  $\Phi$  izlazni rad elektrona. Ako se zanemari promjena entropije u tom procesu, iz dobivene vrijednosti  $\Delta H_{Ag/Ag^+}$  može se izravno izračunati apsolutni elektroodni potencijal (napon), vidi jednadžbu (3.25):

$${}^M\Delta^{\text{El}}\varphi = \frac{\Delta H_{Ag/Ag^+}}{F} \quad (3.41)$$

Ovdje treba napomenuti da je konvencijom dogovoreno da se apsolutni potencijal smatra pozitivnim kada se višak pozitivnog naboja nalazi na metalu. Takvo se stanje dobiva kada je promjena Gibbsove energije pri prijelazu iona iz otopine na metal negativna, odnosno pozitivna kada se proces odvija u suprotnom smjeru. S obzirom da je taj smjer promatran u navedenom dijagramu, u jednadžbi (3.41) promjena entalpije  $\Delta H_{Ag/Ag^+}$  uzima se onako kako je dobivena iz jednadžbe (3.40) i ne množi se s -1 da bi se dobila vrijednost potencijala.



**Slika 3.3.** Izračunavanje apsolutnog elektroodnog potencijala iz termodinamičkih podataka.  
M (m) - metal; S (s) - otopina; G (g) - plinska faza;  $\Delta H_{Ag/Ag^+}$  - nepoznata promjena entalpije elektroodnog procesa;  
 $L_{Ag}$  - toplina sublimacije metala;  $I_{Ag}$  - energija ionizacije;  $\Phi$  - izlazni rad elektrona iz metala;  
 $\Delta H_{\text{solv. Ag}^+}$  - toplina solvatacije iona.

### 3.2.3. Relativni elektroodni potencijal i vodikova skala standardnih potencijala

#### 3.2.3.1. Voltin potencijal, realni potencijal i relativni potencijal elektrode

Apsolutni elektroodni potencijal ili razlika Galvanijevih potencijala, premda se može izračunati iz termodinamičkih podataka (vidi jednadžbu 3.41), ne može se mjeriti. Ovo je

posljedica činjenice da se niti pojedinačni unutarnji potencijali faza  $\varphi$  ne mogu eksperimentalno određivati jer se pri svakom pokušaju mjerenja mora proći kroz neku međufaznu granicu, a na svakoj takvoj granici postoji neka nepoznata vrijednost površinskog potencijala  $\chi$ . Kako bi se odnosi u relacijama (3.36) do (3.39) mogli razmatrati sa stajališta mjerljive veličine kao što je vanjski ili Voltin potencijal  $\psi$ , uvodi se relacija u kojoj je apsolutni potencijal razdijeljen na pojedinačne dijelove, vidi jednadžbu (3.33):

$$\tilde{\mu}_{\text{Ag}^+}^{\text{El}} = \mu_{\text{Ag}^+}^{\text{El}} + F\chi^{\text{El}} + F\psi^{\text{El}} = a_{\text{Ag}^+}^{\text{El}} + F\psi^{\text{El}}, \quad (3.42)$$

gdje je:

$$a_{\text{Ag}^+}^{\text{El}} = \mu_{\text{Ag}^+}^{\text{El}} + F\chi^{\text{El}} \quad (3.43)$$

i naziva se **realni potencijal** iona  $\text{Ag}^+$  u elektrolitnoj fazi *El*. Slijedi da se i mjerljiva razlika Voltinih potencijala dobiva analogno jednadžbi (3.39):

$$F^{\text{M}} \Delta^{\text{El}} \psi = F(\psi^{\text{M}} - \psi^{\text{El}}) = a_{\text{Ag}^+}^{\text{El}} - a_{\text{Ag}^+}^{\text{M}} \quad (3.44)$$

kao razlika realnih potencijala umjesto razlike kemijskih potencijala. Realni potencijali nisu dostupni termodinamičkom tretmanu. Zbog nemogućnosti da se termodinamičkim putem odrede vrijednosti površinskih potencijala, koji se nalaze na svim faznim granicama, i *mjerljivi Voltin potencijal elektrode je veličina koja se ne može termodinamički razmatrati*. Stoga mnogi autori osporavaju smisao cijelom pojmu pojedinačnih elektrodnih potencijala (elektrodnih napona) i zastupaju mišljenje da ima smisla razmatrati samo napone članka.

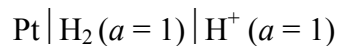
Poznavanje vrijednosti vanjskog ili Voltinog potencijala ima praktičnu vrijednost, zbog mogućnosti izrade galvanskih članaka kombiniranjem različitih elektroda i mogućnosti predviđanja napona tih članaka, s obzirom da su oni razlike Voltinih potencijala pojedinačnih elektroda. Osim toga, Voltini potencijali mogu se odrediti iz jednadžbe (3.44), iz poznavanja realnih potencijala, koji se u određenim slučajevima mogu mjeriti fotoelektričnim i/ili termičkim metodama. *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 razliku vanjskih potencijala dviju faza izravnim metodama i prema tome odrediti Voltin potencijal između elektrode i otopine, koji je opet neka vrsta pojedinačnog elektrodnog potencijala kao i apsolutni potencijal, u elektrokemijskoj praksi to nije uobičajeno. U svakodnevnoj praksi primjenjuje se drugi

pristup: 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. Kada je razlika potencijala na jednoj graničnoj površini metal – otopina konstantan (referentna elektroda), onda elektromotorna sila članka iskazuje zapravo relativnu promjenu potencijala na drugoj graničnoj površini metal – otopina (elektroda čiji potencijal se želi doznati). Tu izmjerenu  $E_{MS}$  članka u kojem jedna od elektroda ima konstantan potencijal naziva se relativni elektrodni potencijal druge elektrode. 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.:

$$E = (E_{MS})_{E_{ref}=0} \quad (3.45)$$

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



a temelji se na redoks-sustavu:  $2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$ . Potencijal standardne vodikove elektrode, prema konvenciji, nula je volti pri svim temperaturama, odnosno standardna  $E_{MS}$  redoks-sustava  $\text{H}^+/\text{H}_2$  vodika pri svim je temperaturama jednaka nuli. Elektrodni potencijal redoks-sustava iskazuje se kao  $E_{MS}$  članka u kojem je jedna od elektroda standardna vodikova elektroda (SVE), a druga je elektroda mjerenog redoks-sustava. Što se zapravo u takvom slučaju mjeri, može se vidjeti sa skice prikazane na sl. 3.4. Mjerni instrument (voltmetar) priključen je vodovima od bakra za metal elektrode čiji se potencijal mjeri i za metal referentne elektrode. Polazeći od jednog pola instrumenta prema drugome, mjere se Voltini potencijali na prisutnim granicama faza. Kada je sustav u ravnoteži, što znači da napon na instrumentu kompenzira sve druge razlike potencijala u krugu - mora vrijediti jednakost:

$$U = (\psi_{\text{Cu}} - \psi_{\text{Cu}'}) = {}^{\text{Cu}}\Delta^{\text{M}}\psi + {}^{\text{M}}\Delta^{\text{E}}\psi + {}^{\text{E}}\Delta^{\text{ER}}\psi + {}^{\text{ER}}\Delta^{\text{MR}}\psi + {}^{\text{MR}}\Delta^{\text{Cu}'}\psi = E \quad (3.46)$$

Može se jednostavno pokazati da je:

$${}^{\text{Cu}}\Delta^{\text{M}}\psi + {}^{\text{MR}}\Delta^{\text{Cu}'}\psi = {}^{\text{M}}\Delta^{\text{MR}}\psi \quad (3.47)$$

Prema tome, jednadžba (3.46) svodi se na :

$$E = ({}^{\text{M}}\Delta^{\text{E}}\psi + {}^{\text{M}}\Delta^{\text{MR}}\psi + {}^{\text{E}}\Delta^{\text{ER}}\psi) + {}^{\text{ER}}\Delta^{\text{MR}}\psi \quad (3.48)$$

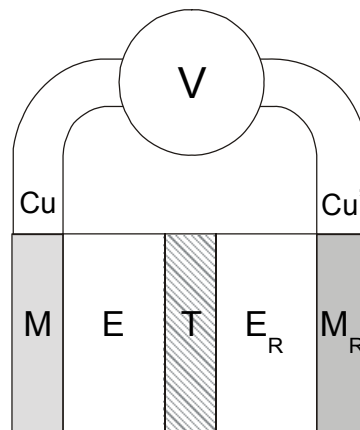
ili, ako je zadnji član ove sume potencijal referentne elektrode koji se proizvoljno smatra

jednakim nuli, vidljivo je da mjereni relativni potencijal elektrode čini zbroj Voltinih potencijala na granici faza metal - elektrolit, granici faza dva elektrolita i na granici faza dva metala u kontaktu (metal elektrode - metal referentne elektrode), u relativnoj skali u kojoj se Voltin potencijal referentne elektrode smatra jednakim nuli. S obzirom da se Voltin potencijal na kontaktu dva elektrolita izjednačava s difuzijskim potencijalom - koji je obično vrlo mali (ako se koristi elektrolitni most s koncentriranom otopinom KCl), a također je i Voltin potencijal na kontaktu dva metala zanemarivo mali, može se u prvoj aproksimaciji smatrati da vrijednost mjenog napona čini sam relativni Voltin potencijal elektrode.

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

$$E = {}^{\text{Cu}}\Delta^{\text{Cu}'}\psi = {}^{\text{Cu}}\Delta^{\text{Cu}'}\varphi \quad (3.49)$$

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.*



**Slika 3.4.** Skica mjerenja ravnotežnog napona članka.

V - voltmetar; Cu i Cu' - vodovi od bakra; M - metal nepoznate elektrode; T - kontakt elektrolita; E<sub>R</sub> - elektrolit referentne elektrode; M<sub>R</sub> - metal referentne elektrode

### 3.2.3.2. Ovisnost relativnog potencijala o koncentraciji

Relativni elektrodni potencijal ovisi o koncentraciji molekulskih i ionskih vrsta koje sudjeluju u elektrodnoj reakciji na isti način na koji ravnotežni napon članka ovisi o vrstama koje sudjeluju u reakciji članka. Ta se ovisnost može izvesti budući da za danu elektrodnu reakciju na koju se odnosi jednadžba (3.39) kemijski potencijal srebrovih iona u otopini ovisi o aktivitetu tih iona, prema relaciji:

$$\mu_{\text{Ag}^+}^{\text{El}} = \mu_{\text{Ag}^+}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Ag}^+} , \quad (3.50)$$

dok u metalu ovisi o aktivitetima atoma srebra i elektrona zbog toga što postoji ravnoteža:



te je i

$$\mu_{\text{Ag}^+}^{\text{M}} = \mu_{\text{Ag}}^{\text{M}} - \mu_e^{\text{M}} . \quad (3.52)$$

Kemijski potencijali  $\mu_{\text{Ag}}^{\text{M}}$  i  $\mu_e^{\text{M}}$  definirani su jednadžbama sličnim jednadžbi (3.50), tj.:

$$\mu_{\text{Ag}}^{\text{M}} = \mu_{\text{Ag}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Ag}} , \quad (3.53)$$

$$\mu_e^{\text{M}} = \mu_e^{\circ} + RT \ln a_e . \quad (3.54)$$

Zamjenom i uvrštavanjem jednadžbi (3.50), (3.52-54) u jednadžbu (3.39) i uzimajući u obzir jednadžbu (3.49), dobiva se:

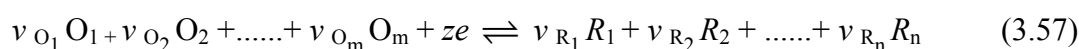
$$E = \frac{\mu_{\text{Ag}^+}^{\circ} - \mu_{\text{Ag}}^{\circ} + \mu_e^{\circ}}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_e}{a_{\text{Ag}}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} . \quad (3.55)$$

Prvi je član na desnoj strani jednadžbe (3.55) je konstantan, a drugi jednak nuli, s obzirom da se elektroni i atomi srebra u čistom metalnom srebru nalaze u svom standardnom stanju, te su njihovi aktiviteti jednaki jedinici. Stoga je:

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} , \quad (3.56)$$

gdje je  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ}$  standardni potencijal elektrode.

Općenito, za neku elektrodnu reakciju:





može se na isti način izvesti da je:

$$E = E_{O/R}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod_{O_i}^{O_m} a_{O_i}^{v_{O_i}}}{\prod_{R_i} a_{R_i}^{v_{R_i}}} . \quad (3.58)$$

tj. relativni elektrodni potencijal ovisi o logaritmu omjera aktiviteta reaktanata i reakcijskih produkata elektrodne reakcije, i to tako da se *aktiviteti vrsta O u višem oksidacijskom stanju (lijeva strana jednadžbe (3.57)) uvijek nalaze u brojniku, a vrsta R u nižem oksidacijskom stanju u nazivniku logaritamskog člana*. Jednadžba (3.58) poznata je kao **Nernstova jednadžba za ravnotežni elektrodni potencijal**, i za  $t = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  piše se u obliku:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \log \frac{\prod a_{O_i}^{v_{O_i}}}{\prod a_{R_i}^{v_{R_i}}} , \quad (3.59)$$

gdje su  $E^{\circ}$  standardni elektrodni potencijal,  $a_{O_i}$  i  $a_{R_i}$  aktiviteti oksidiranog i reduciranog oblika redoks-sustava, a  $v_{O_i}$  i  $v_{R_i}$  stehiometrijski koeficijenti u jednadžbi redoks-sustava.

Na sličan način može se izvesti i ovisnost elektromotorne sile **galvanskog članka** o Gibbsovoj energiji i aktivitetima reaktanata i produkata reakcije. Za opću reakciju članka danu jednadžbom:



promjena Gibbsove energije iskazana je relacijom:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^{\circ} + RT \ln \prod_i a_i^{v_i} \quad (3.61)$$

$$\prod_i a_i^{v_i} = \frac{a_C^{v_C} a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} a_B^{v_B}} .$$

$\prod a_i$  jednak je omjeru aktiviteta sudionika reakcije i nazivamo ga **aktivitetni koeficijent** i bilježimo ga kratko kao što je prikazano gore,  $a_i$  su aktiviteti pojedinih molekulskih vrsta u reakciji,  $v_i$  su odgovarajući stehiometrijski brojevi u jednadžbi reakcije, a  $\Delta_r G^{\circ}$  reakcijska promjena standardne Gibbsove energije. To je promjena Gibbsove energije reakcije koja bi se ostvarila tako da za vrijeme odvijanja reakcije svi sudionici (reaktanti i reakcijski produkti) budu u standardnom stanju, odnosno aktiviteta jedan ( $a = 1$ ). Dakle, ako bi kvocijent aktiviteta tijekom reakcije stalno imao vrijednost jedan, tada je logaritam zadnjeg člana u jednadžbi (3.61) jednak nuli i  $\Delta_r G = \Delta_r G^{\circ}$ .

Iz jednadžbi (3.25) i (3.61) dobiva se:

$$E_{MF} = -\frac{\Delta_r G}{zF} = -\frac{\Delta_r G^0}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{v_i} \quad (3.62)$$

Kada je u galvanskom članku aktivitet svih sudionika redoks-reakcije jednak jedinici, odnosno ako su u standardnom stanju ili ako je kvocijent aktiviteta jednak jedinici, logaritamski član u jednadžbi (3.62) je nula i dobiva se **standardna elektromotorna sila članka**  $E_{MS}^0$ . Standardna elektromotorna sila članka može se izraziti relacijom:

$$E_{MS}^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{zF} \quad (3.63)$$

Uvrštenjem ove relacije u jednadžbu (3.62) dobiva se:

$$E_{MS} = E_{MS}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{v_i} \quad (3.64)$$

Slijedi da elektromotorna sila galvanskog članka ovisi o standardnoj elektromotornoj sili reakcije i o kvocijentu aktiviteta reaktanata i produkata redoks-reakcije galvanskog članka. Jednadžba (3.64) jest **Nernstova jednadžba galvanskog članka**.

Tako je za galvanski članak prikazan jednadžbom (3.4) ovisnost elektromotorne sile članka o aktivitetima sudionika reakcije jednaka:

$$E_{MS} = E_{MS}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Ag}^2 a_{Zn^{2+}}}{a_{Ag^+}^2 a_{Zn}} \quad (3.65)$$

Kako su u jednadžbi (3.65) metalne elektrode od cinka i srebra čiste krutine u standardnom stanju, njihovi su aktiviteti jednaki jedinici, pa možemo pisati:

$$E_{MS} = E_{MS}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Ag^+}^2} \quad (3.66)$$

Jednadžba (3.66) je Nernstova jednadžba za galvanski članak temeljen na reakciji (3.4), a osim prikazanim izvodom može se dobiti i oduzimanjem potencijala Zn-elektrode od potencijala Ag-elektrode danog jednadžbom (3.56). Ravnotežni napon članka mora dakle biti jednak razlici elektrodnih potencijala, s time da **standardni napon članka čini razliku standardnih potencijala dviju elektroda**.

### 3.2.3.3. Formalni (uvjetni) elektrodni potencijal

Budući da su podaci za koeficijente aktiviteta teško određivi, odnosno za otopine većih koncentracija nije ih moguće niti približno izračunati, u praksi se elektrodni potencijal iskazuje s pomoću koncentracije iona. Da bi se potencijali elektroda izrazili s pomoću koncentracije sudionika redoks-sustava, potrebno je u Nernstovu jednadžbu uvrstiti koncentracije  $c_i$  i koeficijente aktiviteta  $\gamma_i$  redoks-sustava. Za redoks-sustav prikazan općenitom relacijom (3.57) slijedi da je elektrodni potencijal prema Nernstovoj jednadžbi (3.59) jednak:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \log \frac{\prod \gamma_{\text{O}}^{\nu_{\text{O}}}}{\prod \gamma_{\text{R}}^{\nu_{\text{R}}}} + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \log \frac{\prod c_{\text{O}}^{\nu_{\text{O}}}}{\prod c_{\text{R}}^{\nu_{\text{R}}}} =$$
$$E'^{\circ} + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \log \frac{\prod c_{\text{O}}^{\nu_{\text{O}}}}{\prod c_{\text{R}}^{\nu_{\text{R}}}},$$
(3.67)

gdje je  $E'^{\circ}$ :

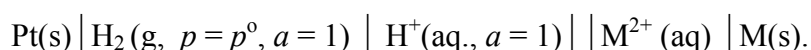
$$E'^{\circ} = E^{\circ} + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \lg \frac{\prod \gamma_{\text{O}}^{\nu_{\text{O}}}}{\prod \gamma_{\text{R}}^{\nu_{\text{R}}}}$$
(3.68)

$E'^{\circ}$  naziva se **formalnim** ili **uvjetnim** elektrodnim potencijalom. To je potencijal elektrode u odnosu prema standardnoj vodikovoj elektrodi, u kojoj je kvocijent koncentracija u Nernstovoj jednadžbi (3.67) jednak jedinici.

Pri iskazivanju formalnih potencijala treba naznačiti sastav otopine, s obzirom na sve prisutne molekulske vrste koje imaju utjecaj na koeficijente aktiviteta sudionika redoks-reakcije, odnosno na elektrodni potencijal. Dakle, uz vrijednost formalnih potencijala navodi se i sastav otopine elektrode. Na primjer,  $E'^{\circ} (\text{Ag}^+/\text{Ag}, 1 \text{ M HClO}_4) = +0,792 \text{ V}$  iskazuje formalni elektrodni potencijal redoks-sustava  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  u 1 M otopini perkloratne kiseline. Formalni elektrodni potencijal istog redoks-sustava u otopini sumporne kiseline koncentracije 0,5 M iskazujemo:  $E'^{\circ} (\text{Ag}^+/\text{Ag}, 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4) = +0,770 \text{ V}$ . U analitičkoj praksi primjenjuju se formalni ili uvjetni elektrodni potencijali.

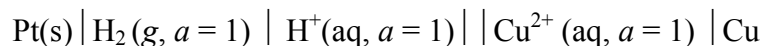
### 3.2.3.4. Standardni elektrodni potencijali i mjerenje elektrodnog potencijala

Elektrodni potencijal redoks-sustava iskazujemo kao razliku potencijala između elektrode zadanog redoks-sustava i standardne vodikove elektrode. To je elektromotorna sila galvanskog članka u kojem je jedna elektroda vodikova elektroda, a druga elektroda je elektroda mjenenog redoks-sustava. Galvanski članak za mjerenje elektrodnih potencijala shematski se simbolizira tako da se standardna vodikova elektroda uvijek piše na lijevoj strani u linearnom izrazu:

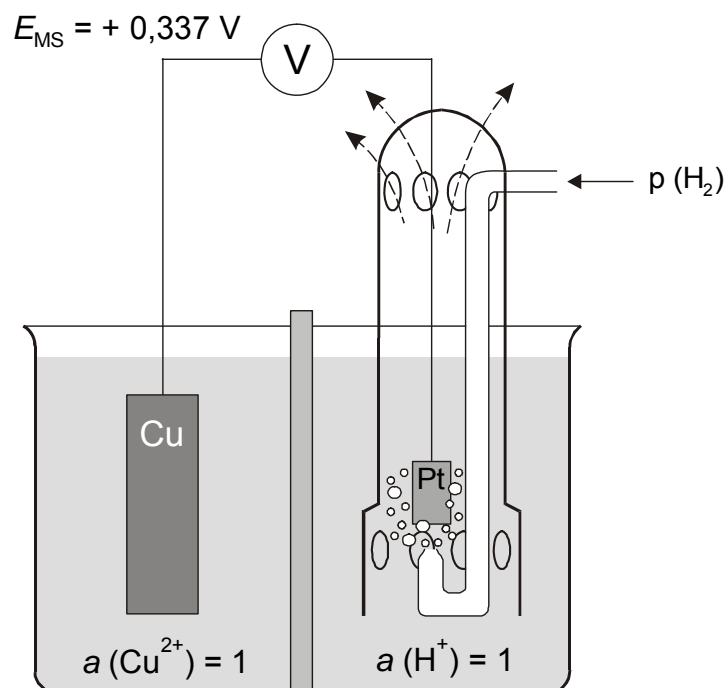


Mjereni potencijal jest potencijal s predznakom i veličinom desne elektrode galvanskog članka prema potencijalu standardne vodikove elektrode, a taj je potencijal, prema konvenciji, nula.

Elektrodni potencijal redoks-sustava ovisi o aktivitetima svih reaktanata i reakcijskih produkata i standardnom elektrodnom potencijalu, koji iskazuje kemijska i termodinamička svojstva sustava. Ovisnost elektrodnog potencijala o aktivitetima oksidiranog i reduciranog oblika dana je Nernstovom jednadžbom (3.58 i 3.59) za redoks-sustav prikazan općenitom relacijom (3.57). Standardni je elektrodni potencijal  $E^\circ$  potencijal redoks-sustava kada su aktiviteti reduciranog i oksidiranog oblika redoks-sustava jednaki jedinici, odnosno kada je kvocijent aktiviteta reaktanata i reakcijskih produkata jednak jedinici. Tada je prema Nernstovoj jednadžbi  $E = E^\circ$ . Tako je standardni elektrodni potencijal redoks-sustava  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  potencijal metalne elektrode od bakra ( $a = 1$ ) uronjen u otopinu  $\text{Cu}^{2+}$  iona jediničnog aktiviteta u odnosu prema standardnoj vodikovoj elektrodi. Mjerenjem elektromotorne sile galvanskog članka vidljivog na sl. 3.5., koji se simbolički prikazuje:



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.

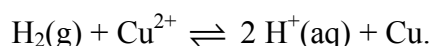


**Slika 3.5.** Skica mjerenja standardnog elektrodnog potencijala prema standardnoj vodikovoj elektrodi (SVE)

Standardni elektrodni potencijal određen je razlikom potencijala između elektroda galvanskog članka u kojem su aktiviteti svih sudionika redoks procesa na elektrodama jednaki jedinici ( $a = 1$ ). Predznak elektrodnog potencijala slijedi iz matematičkog formalizma, prema kojem elektromotornu silu članka izračunavamo kao razliku potencijala desne i lijeve elektrode. Budući da se standardna vodikova elektroda u linearnom prikazu uvijek piše na lijevoj strani, a njezin je potencijal nula, slijedi:

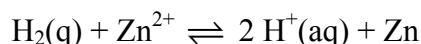
$$E_{\text{MS}}^{\circ} = E_{\text{d}}^{\circ} - E_{\text{l}}^{\circ} = E_{\text{d}}^{\circ} - 0 = E_{\text{d}}^{\circ}$$

Predznak elektrodnog potencijala izražava smjer odvijanja reakcije između danog redoks-sustava i redoks-sustava  $2\text{H}^+/\text{H}_2$ . Prema konvenciji *standardni elektrodni potencijal neke elektrode standardna je elektromotorna sila reakcije u kojoj se molekularni vodik oksidira odgovarajućom molekulskom vrstom u solvativirani proton*. Za redoks-sustav  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  standardni elektrodni potencijal jest standardna elektromotorna sila članka i temelji se na reakciji:

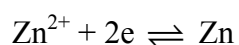
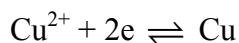


Standardni elektrodni potencijal sustava  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  pozitivan je jer se reakcija spontano odvija od lijeva na desno. Tom elektrodnom potencijalu odgovara i negativan predznak standardne Gibbsove energije ( $\Delta G^{\circ} < 0$ ). Standardni elektrodni potencijal sustava  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  negativan je i

iznosi -0,76 V. Negativnoj  $E_{MS}$  članka odgovara pozitivna promjena Gibbsove energije ( $\Delta G^0 > 0$ ) budući da se reakcija:



ne odvija spontano s lijeva na desno. Prema konvenciji, standardne elektrodne potencijale iskazujemo za *reakcije redukcije* redoks-sustava. To znači da se u jednadžbi redoks-sustava oksidirani oblik redoks-sustava piše na lijevoj strani jednadžbe, npr.:



Na usporedbi potencijala raznih elektroda s potencijalom standardne vodikove elektrode uzetim za nulu temelji se *vodikova skala standardnih potencijala*. U tablicama 3.3., 3.5-7. prikazane su vrijednosti standardnih elektrodnih potencijala za razne vrste elektrodnih redoks-reakcija. Uzevši u obzir da se apsolutna nula elektrodnog potencijala (potencijal nultog naboja,  $E_{NN}$ , vidi poglavlje 4) nalazi u blizini standardnog potencijala vodikove elektrode (između -0,2 i -0,6 V), elektrodne reakcije čiji su standardni potencijali pozitivni čine površine metalnih elektroda pozitivno nabijenim u odnosu na otopinu, a izrazito negativne potencijale daju sustavi u kojima metalna elektroda dobiva negativni naboj. Tako je pri uranjanju metalnog bakra - ili nekog drugog, tzv. elektropozitivnog metala - u otopinu njegovih iona razlika kemijskih potencijala takva da ioni prelaze na metal i donose mu svoj pozitivni naboj. U slučaju tipičnih elektronegativnih metala - kao što je, npr. cink, javlja se suprotna tendencija: cink prelazi u otopinu u obliku pozitivnih iona i ostavlja višak elektrona na metalu. Ipak, treba zapamtiti da znak potencijala na vodikovoj skali, naravno, ne mora odgovarati naboju metala.

Konvencija, prema kojoj se elektrodne reakcije pišu tako da se elektroni nalaze na lijevoj strani jednadžbe, kombinirana s prije spomenutom termodinamičkom konvencijom, danas je opće usvojena. Ona daje nizove potencijala u kojima bakar i srebro imaju pozitivni, a cink negativni potencijal, što se slaže s predznakom naboja na ovim metalima u odnosu na otopinu. Treba napomenuti, međutim, da se u SAD-u još i danas održala druga konvencija, zasnovana na suprotnom načinu pisanja elektrodnih reakcija, koja rezultira i suprotnim predznacima za standardne potencijale raznih sustava. Ta razlika se mora uzeti u obzir zbog opasnosti upotrebe vrijednosti standardnih potencijala uzetih iz tablica različitog porijekla.

**Tablica 3.3.** Niz standardnih potencijala nekih redoks-sustava u vodenim otopinama odgovarajućih iona na 25 °C i njihovi temperaturni koeficijenti.

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

### 3.2.3.5. Utjecaj otapala na elektrodni potencijal

Sva razmatranja do sada odnosila su se na elektrode uronjene u vodene elektrolitne otopine. Na sustave s nevodenim otopinama mogu se primijeniti svi izvedeni zaključci, ali brojčane vrijednosti standardnih elektrodnih potencijala mijenjat će se od jednog otapala do drugog, jer razlika kemijskih potencijala vrsta u oksidiranom i reduciranom obliku bitno ovisi i o solvatacijskoj energiji iona (sl. 3.3).

Kako se apsolutna vrijednost elektrodnog potencijala ne može mjeriti, *potencijali iste elektrode u dvije različite otopine ne mogu se izravno uspoređivati*. Potrebna je dodatna pretpostavka o utjecaju otapala na potencijal referentne elektrode. Solvatacijska energija iona velikog promjera i malog naboja zanemarivo je mala pa se pri zamjeni otapala njene promjene ne moraju uzimati u obzir. Takav je ion rubidija, stoga je usvojeno da je električni potencijal rubidijeve elektrode Rb<sup>+</sup>/Rb isti u svim otopinama. Prema tome, smatra se da će

razlike u mjerenim ravnotežnim naponima članaka s rubidijevim elektrodama kao referentnim elektrodama, u različitim otopinama, odražavati promjene u elektrodnom potencijalu druge elektrode s kojom je rubidijeva elektroda spojena. Tako dobiveni standardni elektrodni potencijali za različite otopine prikazani su u tablici 3.4.

**Tablica 3.4.** Standardni potencijali nekih elektroda u nekim otopinama u odnosu na  $E^\circ$  (Rb<sup>+</sup>/Rb).

Sustav	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH	HCOOH	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>
Li <sup>+</sup> /Li	-0,3	-0,16	-0,06	-0,03	-0,19	-0,35
Rb <sup>+</sup> /Rb	0	0	0	0	0	0
Cs <sup>+</sup> /Cs	+0,06		+0,01	-0,01		-0,02
K <sup>+</sup> /K	+0,06		+0,01	+0,10	-0,01	-0,05
Ca <sup>2+</sup> /Ca	+0,14		+0,42	+0,25	+0,10	+0,29
Na <sup>+</sup> /Na	+0,27	+0,21	+0,30	+0,03	+0,18	+0,08
Zn <sup>2+</sup> /Zn	+2,22	+2,20	+2,43	+2,40	+1,60	+1,40
Cd <sup>2+</sup> /Cd	+2,58	+2,51	+2,70	+2,70	+1,91	+1,73
Tl <sup>+</sup> /Tl	+2,64	+2,56				
Pb <sup>2+</sup> /Pb	+2,85	+2,74	+3,05	+2,73	+2,36	+2,25
H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	+2,98	+2,94	+3,17	+3,45	+2,01	+1,93
Cu <sup>2+</sup> /Cu	+3,32	+3,28	+2,79	+3,31		+2,36
Cu <sup>+</sup> /Cu	+3,50		+2,89		+2,23	+2,34
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> /Hg	+3,78	+3,68		+3,63		
Ag <sup>+</sup> /Ag	+3,78	+3,70	+3,40	+3,62	+2,78	+2,76
Hg <sup>2+</sup> /Hg	+3,84		+3,42			+2,68
I <sup>-</sup> /I <sub>2</sub>	+3,52	+3,30	+3,24	+3,42		+3,38
Br <sup>-</sup> /Br <sub>2</sub>	+4,04	+3,83	+3,64	+3,97		+3,76
Cl <sup>-</sup> /Cl <sub>2</sub>	+4,34	+4,16	+3,75	+4,22		+3,96

### 3.3. Vrste elektroda i njihove karakteristike

#### 3.3.1. Metalne elektrode

Uronjeni u otopinu elektrolita svi metali pokazuju neki elektrokemijski aktivitet, tj. tendenciju izmjenjivanja elektrona s odgovarajućim ionima u otopini i uspostavljaju određeni elektrodni potencijal. Skica metalne elektrode i ravnotežnog potencijala, koji se uspostavlja na dodiru elektrode s otopinom prikazana je na sl. 3.6. Kada su u pitanju čisti metali, ti potencijali slijede opću jednadžbu tipa (3.56), s obzirom da su aktiviteti metala i elektrona u metalnoj fazi jednaki jedinici:

$$E = E_{M^{z+}/M}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (3.69)$$

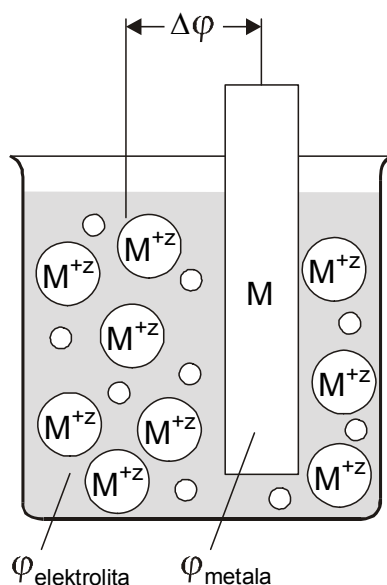
Niz standardnih potencijala metala na vodikovoj skali prikazan je u tablici 3.3. Na pozitivnom kraju tog niza nalaze se tzv. plemeniti metali, koji se u otopinama ponašaju kao



inertne elektrode, na kojima se mogu odvijati druge elektrokemijske reakcije. Za to se najčešće upotrebljava elektroda od platine. Nasuprot tome, na negativnom kraju nalaze se alkalni metali koji tako lako otpuštaju elektrone da u dodiru s vodenim otopinama izazivaju disocijaciju vode uz razvijanje vodika i stvaranje metalnog hidroksida.

Ukoliko su metali otopljeni u drugim elektropozitivnijim metalima, kao što je na primjer. živa, njihovi aktiviteti nisu više jednaki jedinici. Stoga je potencijal amalgamskih elektroda definiran jednažbom:

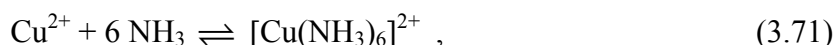
$$E = E_{M^{z+}/M(Hg)}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_{M(Hg)}} \quad (3.70)$$



**Slika 3.6.** Skica elektrode prve vrste: ion / metal (metal npr. Ag, potencijal ovisi o aktivitetu iona  $Ag^+$ ), apsolutni ravnoteži potencijal  $\Delta\varphi = \varphi(\text{metala}) - \varphi(\text{otopine})$ .

Jednažbe (3.69) i (3.70) odnose se na situaciju u kojoj se elektrodnim procesom metali oksidiraju do jednostavnih hidratiziranih iona. Mora se međutim uzeti u obzir da većina ionskih vrsta, osobito viševalentnih, tvori kompleksne ionske vrste u otopini ili s anionima elektrolita ili s hidroksidnim ionima prisutnim u vodi. Kompleksiranje utječe na potencijal, budući da aktiviteti iona, u takvom slučaju, ne odgovaraju jednostavnom produktu stehiometrijske koncentracije i koeficijenta aktiviteta, koji se normalno nalaze u otopinama dane ionske jakosti, već su određeni konstantom stabilnosti tog kompleksa. Ako se na primjer otopini  $Cu^{2+}$  iona doda amonijak u suvišku, većina  $Cu^{2+}$  iona će se kompleksirati prema

jednadžbi:



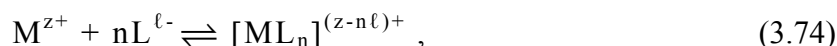
pri čemu je konstanta stabilnosti određena jednadžbom:

$$K_s = \frac{a_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{NH}_3}^6}. \quad (3.72)$$

Ako se jednadžba (3.72) riješi za aktivitet  $\text{Cu}^{2+}$  iona i uvrsti u jednadžbu tipa (3.69):

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln K_s + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}}{a_{\text{NH}_3}^6} = E_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}}{a_{\text{NH}_3}^6}, \quad (3.73)$$

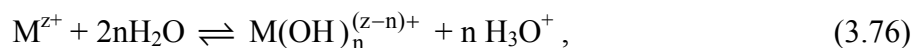
dobiva se jedna nova vrijednost standardnog potencijala koja odgovara aktivitetu kompleksnog iona u otopini. U općenitom slučaju, ako postoji ravnoteža između iona i nekog liganda  $\text{L}^{\ell-}$ , dana jednadžbom:



tada je vrijednost standardnog potencijala dana izrazom:

$$E_{[\text{ML}_n]^{(z-n\ell)+}/\text{M}}^{\circ} = E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln K_s. \quad (3.75)$$

Koncentracija kompleksnih iona u najvećem broju slučajeva praktično odgovara stehiometrijskoj (analitičkoj) koncentraciji metala u otopini. U danom slučaju, s obzirom na visoku vrijednost konstante stabilnosti, dovoljan je vrlo mali višak amonijaka da se taj uvjet ostvari. U slučaju vrsta koje tvore komplekse s hidroksidnim ionima, tj. topljive ili netopljive hidrokside, potencijal elektrode ovisi o pH otopine. Ako se ioni metala u otopini hidroliziraju prema jednadžbi tipa:



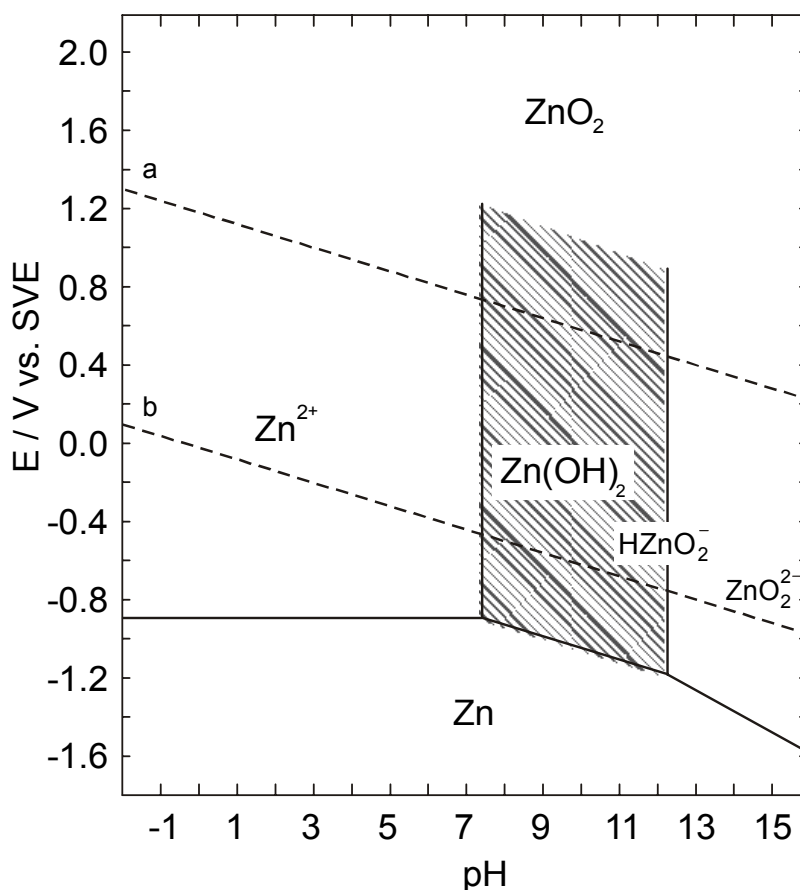
tada je ravnoteža određena jednadžbom:

$$K_h = \frac{a_{\text{M}(\text{OH})_n^{(z-n)+}} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}^n}{a_{\text{M}^{z+}}}, \quad (3.77)$$

gdje je  $K_h$  konstanta hidrolize. Zamjenom aktiviteta metalnih iona  $a_{\text{M}^{z+}}$  iz jednadžbe (3.77) u jednadžbu (3.69) dobiva se:

$$\begin{aligned}
 E &= E^{\circ}_{\text{M}^{z+}/\text{M}} - \frac{RT}{zF} \ln K_h + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{M(OH)}_n^{(z-n)+}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}^n = \\
 &= E^{\circ}_{\text{M(OH)}_n^{(z-n)+}/\text{M}} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{M(OH)}_n^{(z-n)+}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}^n \cdot
 \end{aligned}
 \tag{3.78}$$

Ovisnost potencijala o pH, pri jediničnom aktivitetu kompleksa u otopini, za sustav cink-spojevi cinka prikazana je na sl. 3.7.



**Slika 3.7.** Pourbaixov dijagram ovisnosti standardnog potencijala o pH za sustav cink-voda na  $t = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

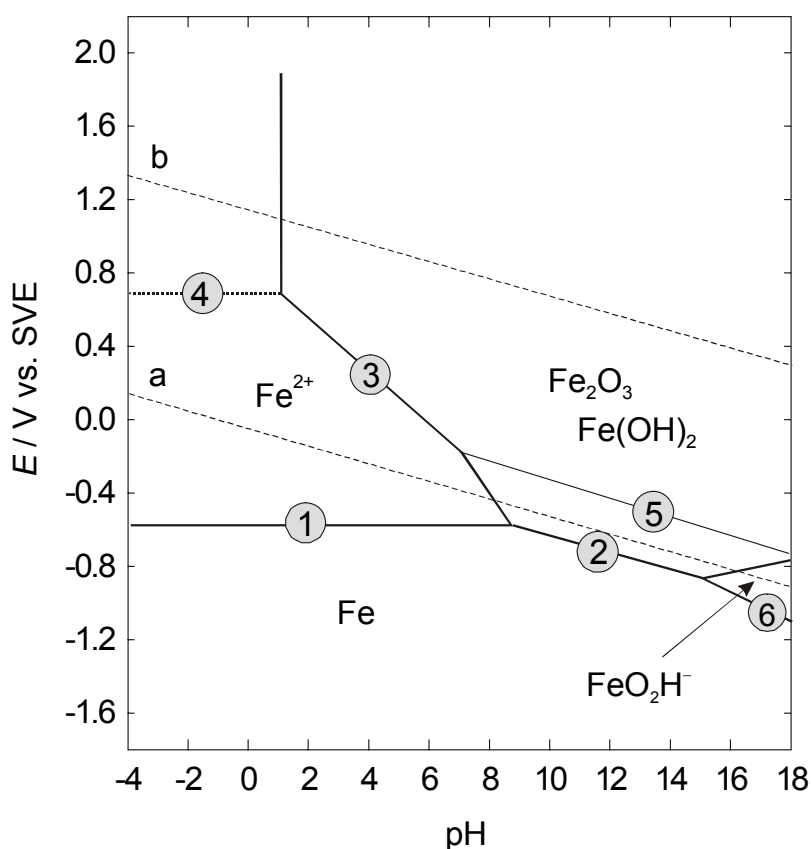
Ovakav tip dijagrama stanja sustava metal-voda naziva se **Pourbaixov dijagram** i vrlo je često primjenjivan način opisivanja utjecaja pH na elektrokemijsko ponašanje metala u vodenim otopinama. On nalazi osobito važnu primjenu u razmatranju problema korozije. Najčešće su ti dijagrami znatno složenije prirode, budući da su reakcije metala ili metalnih iona s  $\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{OH}^-$  ionima rijetko jednostavne i jednostupnjevite reakcije i budući da se metal može oksidirati do više valentnih stanja.

Tipičan Pourbaixov dijagram, u pojednostavljenom obliku, koji je dijagram stanja za

željezo i produkte njegove oksidacije u vodenim otopinama prikazan je na sl. 3.8. U pokaznom dijagramu uzete su u obzir sljedeće reakcijske jednadžbe:

- (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 u  $E - \text{pH}$  dijagramu, koje odjeljuju područje korozije (stvaranje iona  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{HFeO}_2^-$ ) od područja pasiviteta željeza (stvaranje čvrstih produkata elektrokemijske reakcije:  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pasivnih filmova). Na  $E - \text{pH}$  dijagramima na sl. 3.7 i 3.8 unesene su isprekidane linije označene s a i b. Voda je termodinamički stabilna između ovih linija. Iznad linije b termodinamički je moguća reakcija dekompozicije vode do kisika, a ispod linije b njena redukcija do vodika.



Slika 3.8. Pourbaixov  $E - \text{pH}$  dijagram za sustav željezo – voda na  $t = 25\text{ °C}$ .

### 3.3.2. Elektrode druge i treće vrste

Kada su u pitanju topljivi kompleksi između iona metala i aniona ili drugih liganada u otopini, vidi se na primjeru jednadžbi (3.73) i (3.78) da potencijal još uvijek ovisi o koncentraciji metala u otopini (u obliku jednostavnih ili složenih iona). Kada se međutim dostigne granica topljivosti, može se pokazati da potencijal metala prestaje ovisiti o metalnim ionima u otopini i postaje ovisan samo o koncentraciji aniona s kojima tvori netopljivu sol. Na primjer potencijal elektrode od srebra u otopini srebrovih iona određen je jednadžbom (3.56). Ako se u otopinu unesu na primjer kloridni ioni u višku u obliku kalijeva klorida, tvori se teško topljivi srebrov klorid. Koncentracija iona srebra prestaje biti neovisno promjenjiva i strogo je određena produktom topljivosti srebrovog klorida i koncentracijom kloridnih iona:

$$K_{\text{pt,AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}, \quad (3.79)$$

Zamjenom u jednadžbi (3.56) dobiva se:

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{pt,AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}^-/\text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}. \quad (3.80)$$

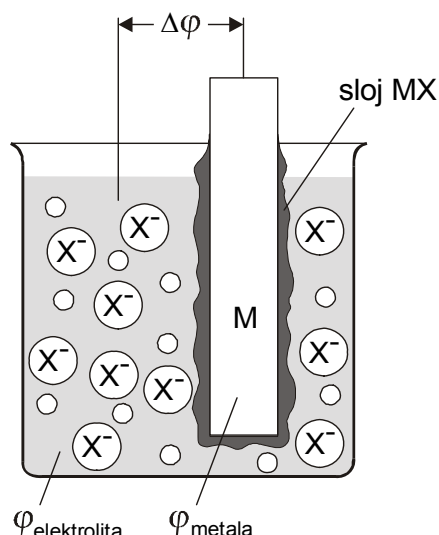
Vidi se premda posredno, da elektroda postaje reverzibilna u odnosu na anion elektrolita, koji tvori teško topljivu sol. Takva elektroda zove se **elektroda druge vrste** i ima vrlo korisnu primjenu u slučajevima kada je teško napraviti elektrodu izravno ovisnu o koncentraciji dane ionske vrste, kao što bi u navedenom slučaju to bila klorna elektroda. S takvom elektrodom može se napraviti članak:



čiji ravnotežni napon na isti način ovisi o koncentraciji klorovodične kiseline kao i napon članka:



sastavljen od elektroda prve vrste. Standardni potencijali nekih elektroda druge vrste prikazani su u tablici 3.5. Na sl. 3.9 vidljiva je skica te elektrode i ravnotežnog Galvanijevog potencijala koji se uspostavlja na dodiru Ag/AgCl s otopinom.



**Slika 3.9.** Skica elektrode druge vrste ion / netopljiva sol / metal (sastoji se npr. od Ag prekrivenog netopljivom soli, npr. AgCl; potencijal ovisi o aktivitetu prisutnih aniona, npr. Cl<sup>-</sup> iona), apsolutni ravnotežni potencijal  $\Delta\varphi = \varphi(\text{metala}) - \varphi(\text{elektrolita})$ .

**Tablica 3.5.** Neki standardni potencijali metala u otopinama u kojima njihovi ioni stvaraju netopljive spojeve.

Sustav	Elektrodna reakcija	$E^{\circ}$ (V)	$\frac{dE^{\circ}}{dT}$ (mV / °)
Pb/[PbO], OH <sup>-</sup>	$\text{Pb} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{PbO}] + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	-0,578	-0,292
Pb/[PbSO <sub>4</sub> ], SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{PbSO}_4] + 2\text{e}$	-0,3588	-0,144
Ag/[AgJ], J <sup>-</sup>	$\text{Ag} + \text{J}^- \rightleftharpoons [\text{AgJ}] + \text{e}$	-0,15225	+0,587
Hg/[Hg <sub>2</sub> J <sub>2</sub> ], J <sup>-</sup>	$2\text{Hg} + 2\text{J}^- \rightleftharpoons [\text{Hg}_2\text{J}_2] + 2\text{e}$	-0,0405	+0,890
Ag/[AgBr], Br <sup>-</sup>	$\text{Ag} + \text{Br}^- \rightleftharpoons [\text{AgBr}] + \text{e}$	+0,07131	+0,363
Ag/[AgSCN], SCN <sup>-</sup>	$\text{Ag} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{AgSCN}] + \text{e}$	+0,0947	-
Hg/[HgO], OH <sup>-</sup>	$\text{Hg} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{HgO}] + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	+0,098	-0,249
Hg/[Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ], Br <sup>-</sup>	$2\text{Hg} + 2\text{Br}^- \rightleftharpoons [\text{Hg}_2\text{Br}_2] + 2\text{e}$	+0,13956	+0,729
Ag/[AgCl], Cl <sup>-</sup>	$\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{AgCl}] + \text{e}$	+0,22234	+0,213
Hg/[Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ], Cl <sup>-</sup>	$2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{Hg}_2\text{Cl}_2] + 2\text{e}$	+0,26796	+0,554
Ag/[Ag <sub>2</sub> O], OH <sup>-</sup>	$2\text{Ag} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}_2\text{O}] + 2\text{e}$	+0,344	-
Pt/[MnO <sub>2</sub> ], MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup>	$[\text{MnO}_2] + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}$	+0,587	-0,907
Hg/[Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ], SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{Hg}_2\text{SO}_4] + 2\text{e}$	+0,6151	+0,045
Pt/[MnO <sub>2</sub> ], Mn <sup>2+</sup>	$\text{Mn}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{MnO}_2] + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}$	+1,236	+0,210
Pb/[PbO <sub>2</sub> ], Pb <sup>2+</sup>	$\text{Pb}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{PbO}_2] + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}$	+1,456	+0,633
Pb/[PbO <sub>2</sub> ], PbSO <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$\text{PbSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{PbO}_2] + 4\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}$	+1,685	-

Ovaj princip može se i dalje razvijati do formiranja *elektrode treće vrste*, koja je ponovno reverzibilna u odnosu na kation, ali ne kation koji odgovara metalu elektrode, već na neku drugu vrstu kationa koja se u elektrolitu nalazi u višku. Ako se na primjer metalna živa stavi u otopinu natrijevog sulfata i malo oksidira (anodno polarizira), formirat će se, zbog male topljivosti živinog sulfata, elektroda druge vrste, zasnovana na ravnoteži:

$$K_{\text{pt,Hg}_2\text{SO}_4} = a_{\text{Hg}_2^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (3.81)$$

Ako se takvoj otopini doda barijev klorid u suvišku, sav suvišak sulfatnih iona istaložit će se i njihova koncentracija bit će nadalje određena koncentracijom barijevih iona prema ravnoteži:

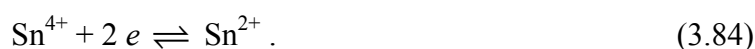
$$K_{\text{pt,BaSO}_4} = a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (3.82)$$

Zamjenom  $a_{\text{SO}_4^{2-}}$  iz dobivene jednadžbe u jednadžbi tipa (3.69) dobiva se za potencijal ove elektrode treće vrste izraz:

$$E = E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{\text{pt,Hg}_2\text{SO}_4}}{K_{\text{pt,BaSO}_4}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ba}^{2+}} = E_{\text{Ba}^{2+}/\text{Hg}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ba}^{2+}} \quad (3.83)$$

koji pokazuje reverzibilnost potencijala u odnosu na kation barija, tj. kation barija je potencijal odredbeni ion.

**Redoks elektrode** jesu inertne elektrode (npr. platina, grafit) na kojima se uspostavlja redoks potencijala nakon uranjanja u otopinu u kojoj se određena ionska vrsta nalazi u dva oksidacijska stanja. Na primjer kositar se u otopini može nalaziti u obliku četverovalentnih i dvovalentnih iona,  $\text{Sn}^{4+}$  i  $\text{Sn}^{2+}$ , te je moguća elektrodna reakcija:



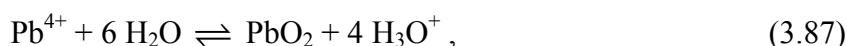
S obzirom da se  $\text{Sn}^{4+}$  ioni mogu smatrati reaktantima, a  $\text{Sn}^{2+}$  ioni reakcijskim produktima, na ovaj sustav može se primijeniti Nernstova jednadžba, te je potencijal elektrode dan izrazom:

$$E = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}} \quad (3.85)$$

tj. određen je aktivitetom višeg oksidacijskog stanja u brojniku, a nižeg oksidacijskog stanja u nazivniku logaritamskog člana. Kako se većina metala može javiti u više oksidacijskih stanja, redoks-potencijali su vrlo često zastupljeni u elektrokemijskim sustavima. Neki standardni redoks-potencijali metalnih iona prikazani su u tablici 3.6. Kao i u slučaju redoks-potencijala metalnih elektroda i redoks-potencijali na inertnim elektrodama mogu biti složenije prirode, ako se ioni vežu u složenije tvari s nekim drugim vrstama u otopini. Tipičan primjer ovakvog slučaja je pozitivna ploča olovnog akumulatora, čiji potencijal u biti određuje redoks-reakcija:



Međutim, dok s jedne strane ioni  $\text{Pb}^{4+}$  s vodom tvore netopljivi oksid, prema reakciji:



s druge strane ioni  $\text{Pb}^{2+}$  stvaraju sa sulfatnim anionima netopljiv olovni sulfat prema reakciji:



Ako se iz odgovarajućih jednažbi za konstantu ravnoteže, odnosno produkt topljivosti, nađu aktiviteti iona  $\text{Pb}^{4+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$ , u ovisnosti o koncentraciji sumporne kiseline, i uvrste u Nernstovu jednažbu (3.58), dobiva se izraz za potencijal:

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln K_{\text{PbO}_2} K_{\text{pt, PbSO}_4} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+}^4 a_{\text{SO}_4^{2-}} \\ &= E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+}^4 a_{\text{SO}_4^{2-}}. \end{aligned} \quad (3.89)$$

Sličnih osobina su i druge pozitivne oksidne elektrode u akumulatorima, kao što su npr. elektroda od niklovog oksida ili srebrovog peroksida.

**Tablica 3.6.** Standardni potencijali nekih jednostavnih redoks-sustava na 25 °C i njihovi temperaturni koeficijenti.

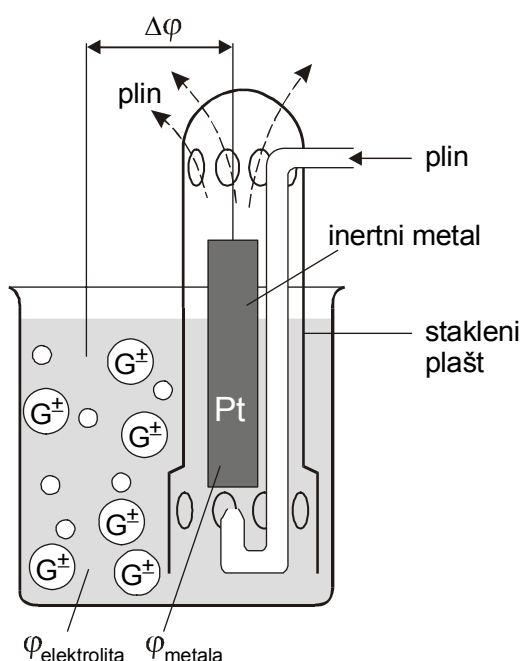
Redoks-sustav	Elektrodna reakcija	$E^{\circ}$ (V)	$dE^{\circ} / dT$ (mV / °)
Pt/Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup> + e ⇌ Cr <sup>2+</sup>	-0,408	
Pt/Ti <sup>3+</sup> , Ti <sup>2+</sup>	Ti <sup>3+</sup> + e ⇌ Ti <sup>2+</sup>	-0,369	
Pt/V <sup>3+</sup> , V <sup>2+</sup>	V <sup>3+</sup> + e ⇌ V <sup>2+</sup>	-0,256	
Pt/Sn <sup>4+</sup> , Sn <sup>2+</sup>	Sn <sup>4+</sup> + 2e ⇌ Sn <sup>2+</sup>	+0,154	
Pt/Cu <sup>2+</sup> , Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup> + e ⇌ Cu <sup>+</sup>	+0,153	+0,944
Pt/Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> + e ⇌ Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	+0,356	
Pt/Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup> + e ⇌ Fe <sup>2+</sup>	+0,771	+2,059
Pt/Hg <sup>2+</sup> , Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	2 Hg <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	+0,920	
Pt/Au <sup>3+</sup> , Au <sup>+</sup>	Au <sup>3+</sup> + 2e ⇌ Au <sup>+</sup>	+1,19	
Pt/Mn <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>3+</sup> + e ⇌ Mn <sup>2+</sup>	+1,51	+2,10
Pt/Ce <sup>4+</sup> , Ce <sup>3+</sup>	Ce <sup>4+</sup> + e ⇌ Ce <sup>3+</sup>	+1,610	
Pt/Pb <sup>4+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	Pb <sup>4+</sup> + 2e ⇌ Pb <sup>2+</sup>	+1,69	
Pt/Co <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup> + e ⇌ Co <sup>2+</sup>	+1,808	
Pt/Ag <sup>+</sup> , Ag <sup>2+</sup>	Ag <sup>2+</sup> + e ⇌ Ag <sup>+</sup>	+1,980	



Redoks potencijale mogu formirati i organske tvari. Vrlo velik broj organskih tvari podliježe relativno reverzibilnim redoks-reakcijama. Tako smjesa kinona (Q) i hidrokinona (H<sub>2</sub>Q) daje posebno stabilne i reproducibilne potencijale, vidi poslije.

### 3.3.3. Plinske elektrode

Četiri plina pokazuju znatnu elektrokemijsku aktivnost kada se dovode na neku inertnu elektrodu uronjenu u otopinu elektrolita. To su: vodik, kisik, fluor i klor. Oni tim elektrodama daju definirane potencijale. Skica plinske elektrode vidi se na sl. 3.10.



**Slika 3.10.** Skica plinske elektrode: plin / inertni metal (plin koji se dovodi na inertnu elektrodu u ravnoteži je sa svojom ionskom vrstom, npr. između H<sub>2</sub> i H<sup>+</sup> ili između Cl<sub>2</sub> i Cl<sup>-</sup>), apsolutni ravnotežni potencijal  $\Delta\varphi = \varphi(\text{metala}) - \varphi(\text{otopine})$ .

**Vodikova elektroda** reverzibilna je u odnosu na kation - vodikov ion, s obzirom da se elektrodna reakcija može prikazati jednadžbom:



Za izračunavanje potencijala te elektrode može se primijeniti opći oblik Nernstove jednadžbe (3.58). Ako se uzme u obzir da je aktivitet plinovitog vodika u otopini, prema Henryevom zakonu, proporcionalan tlaku u plinskoj fazi i ako se konstanta proporcionalnosti (tj.

topljivosti plina pri standardnom tlaku  $p^\circ$  od  $10^5$  Pa) uključi u vrijednost standardnog potencijala, za potencijal vodikove elektrode dobiva se izraz:

$$E = E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{a_{\text{H}_2}} \quad (3.91)$$

Prema konvenciji, standardni potencijal  $E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2}^\circ = 0,00$  V (vidi poslije) i s obzirom na definiciju pH jednadžba (3.91) može se primjenjivati u obliku:

$$E = -\frac{2,3RT}{F} \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+} - \frac{2,3RT}{2F} \ln a_{\text{H}_2} \quad (3.92)$$

Jednadžba (3.92) pokazuje da se potencijal linearno mijenja s pH, i to tako da po svakoj jedinici pH postaje negativniji za oko 59 mV.

Sve druge plinske elektrode reverzibilne su u odnosu na anione.

**Kisikova elektroda** temelji se na reakciji:



te je njen potencijal određen jednadžbom:

$$E = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\circ + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4} \quad (3.94)$$

S obzirom na ravnotežu disocijacije vode i poznati ionski produkt vode  $K_w$  aktivitet  $\text{OH}^-$  iona može se zamijeniti aktivitetom  $\text{H}_3\text{O}^+$  iona. Dobiva se jednadžba:

$$E = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\circ - \frac{RT}{F} \ln K_w + \frac{RT}{4F} \ln a_{\text{O}_2} a_{\text{H}_3\text{O}^+}^4 = E_{\text{O}_2/\text{H}_3\text{O}^+}^\circ + \frac{RT}{4F} \ln a_{\text{O}_2} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (3.95)$$

Standardni potencijal kisikove elektrode iznosi +1,23 V pri jediničnom aktivitetu vodikovih iona i jediničnom aktivitetu plinovitog kisika,  $a_{\text{O}_2} = 1$ . Zamjenom prirodnih logaritama dekadskima i uvođenjem pH dobiva se za potencijal kisikove elektrode izraz:

$$E = 1,23 + \frac{2,3RT}{4F} \log a_{\text{O}_2} - \frac{2,3RT}{F} \text{pH} \quad (3.96)$$

I taj potencijal postaje negativniji s povećanjem pH otopine, na isti način kao i potencijal vodikove elektrode. To ujedno znači da razlika potencijala vodikove gorivne ćelije, reakcijom stvaranja vode kao reakcijom ćelije, ostaje konstantna i neovisna o pH.

Reakcije redukcije halogenih elemenata u plinovitom stanju mogu se prikazati jednadžbom:



te na inertnim elektrodama daju elektrodni potencijal, koji je određen izrazom:

$$E = E_{X_2/X^-}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{X_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{X^-} . \quad (3.98)$$

Klor i fluor daju vrlo pozitivne standardne potencijale, kao što se može vidjeti u tablici 3.7.

**Tablica 3.7.** Standardni potencijali nekih elektroda reverzibilnih u odnosu na anione, na 25 °C i pod tlakom od 10<sup>5</sup> Pa.

Sustav	Elektrodna reakcija	$E^{\circ}$ (V)	$dE^{\circ} / dT$ (mV / °)
Pt / (S) / S <sup>2-</sup>	$S + 2e \rightleftharpoons S^{2-}$	-0,447	-0,06
Pt (O <sub>2</sub> ) / OH <sup>-</sup>	$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4 OH^-$	+0,401	-
Pt (I <sub>2</sub> ) / I <sup>-</sup>	$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2 I^-$	+0,536	+0,723
Pt (Br <sub>2</sub> ) / Br <sup>-</sup>	$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2 Br^-$	+1,065	+0,242
Pt (Cl <sub>2</sub> ) / Cl <sup>-</sup>	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2 Cl^-$	+1,360	-0,389
Pt (F <sub>2</sub> ) / F <sup>-</sup>	$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2 F^-$	+2,870	-0,959

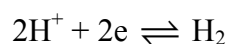
### 3.4. Standardne elektrode i članci

Već u prethodnom poglavlju objašnjeno je da nema izvedivog načina mjerenja pojedinačnog elektrodnog potencijala, tj. potencijala između elektrode i otopine s kojom je elektroda u kontaktu, a da se to ne odnosi na neki drugi pojedinačni elektrodni potencijal. Ta okolnost proizlazi iz činjenice da elektrolitni članak mora sadržavati najmanje dvije elektrode da bi se mogao upotpuniti vanjski krug. Razliku električnog potencijala između dviju faza možemo izmjeriti voltmetrom samo ako su obje faze elektronski vodiči. Stoga se voltmetar ne može upotrebljavati za mjerenje razlike potencijala između samo jedne elektrode i elektrolita u koji je elektroda uronjena jer se električni kontakt s otopinom može ostvariti samo tako da u otopinu uronimo još jednu elektrodu, što neizbježno uključuje još jednu razliku potencijala na njezinu kontaktu s elektrolitom. Moguće je mjeriti *promjenu* pojedinačnih elektrodnih potencijala ako je osigurano da druga standardna ili referentna elektroda koja upotpunjuje krug s mjernim instrumentom zadržava za vrijeme mjerenja konstantan potencijal. Osim toga, ako je poznato da ta ista standardna elektroda održava reproducibilni potencijal od jednog mjerenja do drugog, postaje moguće uspoređivati promjene pojedinačnih elektrodnih potencijala izmjerene prema različitim standardnim elektrodama. Više elektrodnih sustava ispunjava navedene zahtjeve za standardnu elektrodu, pa će njihovi principi i stvarna izrada biti detaljno opisani.

#### 3.4.1. Standardna vodikova elektroda

##### 3.4.1.1. Teorijski izraz za izračunavanje elektrodnog potencijala standardne vodikove elektrode

Elektrodni potencijal standardne vodikove elektrode, za bilo koje dane uvjete tlaka plinovitog vodika i koncentracije vodikovih iona, može se izračunati primjenom Nernstove jednadžbe (3.58) na sumarnu elektrodnu ravnotežu:



$$E_{\text{H}} = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{\text{H}^+})^2}{a_{\text{H}_2}}, \quad (3.99)$$

gdje su oznake  $a$  aktiviteti vrsta koje sudjeluju u elektrodnoj ravnoteži.  $E^{\circ}$  je standardni potencijal vodikove elektrode, tj. potencijal platinske žice uronjene u otopinu vodikovih iona

jediničnog aktiviteta (1,35 M HCl) u kojoj je plinoviti vodik pod standardnim tlakom, odnosno uronjene u otopinu u kojoj je kvocijent aktiviteta sudionika redoks-reakcije jednak jedinici, tj. odnos aktiviteta plinovitog vodika i kvadrata aktiviteta vodikovih iona u otopini. Tada je logaritamski član u relaciji (3.99) jednak nuli i  $E = E^\circ$ . Standardni tlak  $p^\circ$  prema preporuci IUPAC-a jednak je tlaku od  $10^5$  Pa (= 1 bar). Ranije je standardni tlak bio jednak standardnoj atmosferi (= 101325 Pa).

Prema IUPAC-ovoj konvenciji standardni potencijal vodikove elektrode jednak je **nula volti** ( $E^\circ = 0,00$  V) kod svih temperatura, odnosno, prema konvenciji, standardna promjena Gibbsove energije redoks-sustava  $2\text{H}^+/\text{H}_2$  jednaka je nula ( $\Delta_r G^\circ = 0$ ). Prema tome, ako se potencijali odnose na standardnu reverzibilnu elektrodu kao nulu, jednadžba (3.99) prelazi u:

$$E_{\text{H}} = \frac{2,303RT}{zF} \log \frac{(a_{\text{H}^+})^2}{a_{\text{H}_2}} . \quad (3.100)$$

Pri 25 °C jednadžba (3.100) postaje:

$$E_{\text{H}} = 0,059 \log a_{\text{H}^+} - 0,030 \log a_{\text{H}_2} . \quad (3.101)$$

Uz standardni tlak plinovitog vodika  $a_{\text{H}_2} = 1$  i jednadžba (3.101) reducira se na:

$$E_{\text{H}} = 0,059 \log a_{\text{H}^+} . \quad (3.102)$$

Jednadžba (3.102) može se također izraziti primjenom vodikova eksponenta pH, koji je jednak  $-\log a_{\text{H}^+}$ , tako da je pri 25 °C:

$$E_{\text{H}} = -0,059 \text{ pH} . \quad (3.103)$$

Ponašanje standardne vodikove elektrode uz razne uvjete koje susrećemo u upotrebi sadržano je u jednadžbi (3.101) i bit će sada razmotreno.

#### 3.4.1.2. Izrada elektrode

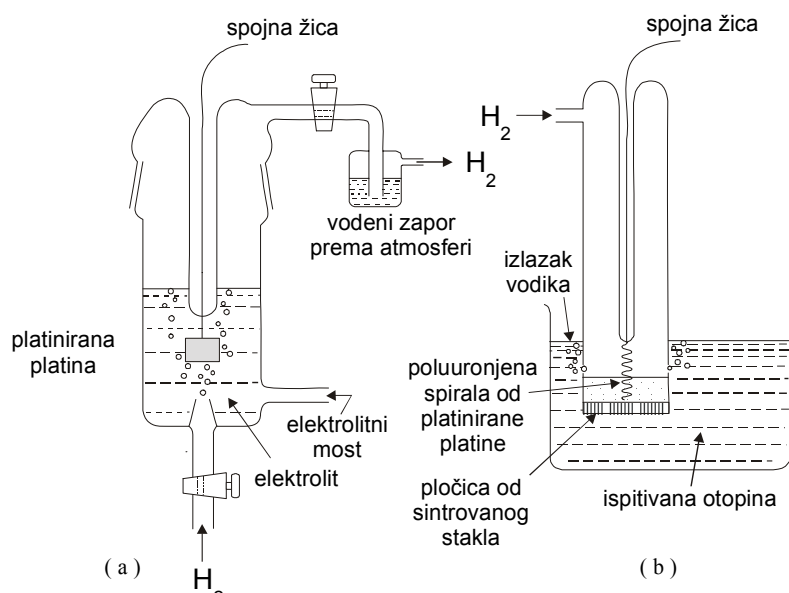
Standardna vodikova elektroda (sl. 3.11) sastoji se od platinske elektrode uronjene u otopinu vodikovih iona jediničnog aktiviteta (1,35 M HCl) zasićenu plinovitim vodikom pod standardnim tlakom ( $a_{\text{H}_2} = 1$ ). Površina platine posebno se priprema prekrivanjem s fino razdijeljenom platinom, tako da je aktivna površina u kontaktu s otopinom više stotina puta veća od geometrijske površine elektrode. Platina djeluje kao izvor elektrona za izbijanje vodikovih iona i kao adsorbens za vodikove atome nastale tim procesom. Obrnuto, molekule

vodika adsorbiraju se kao atomi na površini platine i podložni su ionizaciji formirajući opet vodikove ione, vidi jednadžbu (3.99). Budući da je energija aktivacije za disocijaciju molekula vodika vrlo velika, ravnoteža disocijacije može se ostvariti samo utjecajem katalizatora. Ulogu katalizatora u standardnoj vodikovoj elektrodi ima površina crno platinirane platinske elektrode. Uz uvjet da je površina koja stoji na raspolaganju za dva gore opisana elektrodna procesa velika i da nije zauzeta ili “otrovana” nekim katalitičkim otrovom (npr. ugljikovim monoksidom), dvije suprotne elektrodne reakcije odvijaju se istim brzinama uz reverzibilne uvjete pri reproducibilnom potencijalu.

Pripravljanje platinirane površine, ili spužvaste platine kao što se katkada naziva, važno je i provodi se elektrodepozicijom (elektrotaloženjem) platine iz kisele otopine di-vodikovog heksakloroplatinata,  $H_2PtCl_6$ . Izlučeni metal daje elektrodi crnu ili tamnosivu površinu, a dobivena prevlaka mora biti jednolika i slobodna od uklopljenih kiselina i soli. Platinirana elektroda od koje lagano otpadaju grudice platine ili koja nije bila odgovarajuće isprana neće lako uspostaviti reverzibilni potencijal. Postupak se sastoji u sljedećem: glatka platinska žica ili lim najprije se čisti ili kratkim zagrijavanjem do žutog žara u nesvjetlećem plamenu gradskog plina ili uranjanjem na nekoliko sekundi u toplu zlatotopku, zatim se ispire destiliranom vodom. Lim je učvršćen platinskom žicom koja je zataljena u staklenu cijev i uranja se u 2 %-tnu otopinu di-vodikovog heksaplatinata u 1 M klorovodičnoj kiselini i spaja na izvor istosmjernog napona kao katoda, dok je druga elektroda slično obrađen Pt-lim ili žica. Prisutnost oko 0,02 % olovnog acetata pomaže stvaranje finije razdijeljene platine, ali za rad uz vrlo čiste uvjete dodatak te soli treba izbjegavati zbog teškoća pri odstranjivanju njezinih tragova zaostalih u prevlaci. Protjecanje struje, koja se održava na oko  $0,1 \text{ A cm}^{-2}$  katodne površine, pomaže povećana električna vodljivost zbog prisutnosti klorovodične kiseline. Smjer struje se mijenja približno jedanput u minuti i taj postupak snižava količine razvijenih plinova (vodika, kisika i klora), koji se nalaze na izlučenoj platini, rekombinacijom u vodu i klorovodik. Da bi se na katodi dobio gladak crni ili sivi prianjajući sloj, treba kontrolirati gustoću struje budući da previsoka gustoća struje daje granularni sloj koji slabo prianja. Obično je potrebno oko pola sata za stvaranje odgovarajuće platinirane površine, koja se zatim pažljivo ispire i moči u destiliranoj vodi. Neki autori daju prednost platiniranju u trajanju od oko samo jedne minute, da bi osigurali dobivanje takve površine koja vrlo brzo postiže reverzibilni potencijal vodikove elektrode. Kada nije u upotrebi, elektroda se drži uronjena u destiliranoj vodi u zatvorenoj čistoj posudi. Prašina i organske tvari iz zraka, koje

bi inače mogle elektrodu učiniti ireverzibilnom, na taj se način isključuju. Uz ovakve mjere opreza platinirana površina ostaje djelotvorna više mjeseci.

Da bi se platiniranom platinom dobila elektroda koja ima reverzibilni potencijal vodikove elektrode, metal se potpuno ili djelomično uranja u vodenu otopinu klorovodične kiseline, a plinoviti vodik se, očišćen od kisika i ugljikovog monoksida, provodi u mjehurićima blizu platinirane površine, kao što se vidi na sl. 3.11. Mogu se upotrijebiti i drugi elektroliti, na primjer sumporna kiselina ili alkalni hidroksid, ali reducirajuće i oksidirajuće vrste ne smiju biti prisutne. Vodik postepeno istiskuje otopljeni zrak iz otopine i potencijal se postepeno približava reverzibilnoj vrijednosti, kao što se može primijetiti u mjerenju razlike potencijala između platinirane elektrode i neke od drugih dalje opisanih standardnih elektroda. Sa svježe pripremljenom elektrodom u vrlo čistim uvjetima reverzibilno stanje može se postići u nekoliko minuta, ili čak sekundi. Često su potencijali koje poprima vodikova elektroda u prisutnosti katalitičkih otrova, kao što su cijanidi, sulfidi, arsen, ugljikov monoksid i izlučeni metali, pozitivniji od odgovarajućih reverzibilnih potencijala, pa obično treba elektrodu ponovno platinirati nakon što se prvobitna prevlaka odstrani u toploj zlatotopki. Brzina kojom se uspostavlja reverzibilni potencijal i točnost kojom se on održava mogu se poboljšati ako se platinirana površina samo djelomično uroni u elektrolit.



Slika 3.11. Izvedbe vodikove elektrode.

Zadovoljavajući reverzibilni potencijali mogu se također postići u alkalnim otopinama (npr. u vodenim otopinama natrijeva ili kalijeva hidroksida), ali se obično ne

dobiva dovoljno dug vijek trajanja elektrode ako se platiniranje ne izvodi na površini na kojoj je prethodno oko pola sata anodno razvijan klor iz koncentrirane klorovodične kiseline. Poslije takve obrade platinska prevlaka prijanja jače, osobito ako se elektroda primjenjuje u toplim elektrolitima. Standardna vodikova elektroda može se također napraviti s drugim metalima, posebno na paladiziranom paladiju, platiniranom zlatu, spužvastom iridiju, pa čak i na fino razdijeljenom crnom niklu.

### 3.4.1.3. Utjecaj pH

Pri konstantnom tlaku plinovitog vodika ( $a_{\text{H}_2} = \text{konst.}$ ) reverzibilni potencijal vodikove elektrode smanjuje se za 0,059 V pri 25 °C za svako deseterostruko smanjenje aktiviteta vodikovih iona. Kako je u prvoj aproksimaciji određena *promjena* aktiviteta jednaka istoj *promjeni* koncentracije, reverzibilni je potencijal vodikove elektrode pri 25 °C u  $10^{-1}$  M HCl za 0,059 V negativniji (manje plemenit) od odgovarajućeg potencijala u 1 M HCl. Slično, reverzibilni potencijal u  $10^{-1}$  M NaOH pozitivniji (plemenitiji) je za 0,059 V nego odgovarajući potencijal u 1 M NaOH. Alternativno, jednačba (3.103) pokazuje da porast pH elektrolita za jednu jedinicu snižava reverzibilni potencijal vodikove elektrode za 0,059 V pri 25 °C. Promjene potencijala koje odgovaraju temperaturama različitim od 25 °C mogu se dobiti iz jednačbe (3.100) pri konstantnom tlaku plinovitog vodika. Primjenom numeričke vrijednosti faktora  $2,303 RT/F$  promjena potencijala od 0,059 V pri 25 °C odgovara promjeni od 0,054 V pri 0 °C, a 0,064 V pri 50 °C ili približno svakih 5 °C pri običnim temperaturama odgovara promjeni od 1 mV. Jednačba (3.103) također pokazuje da pri konstantnoj temperaturi i tlaku promjena pH za 0,001/0,059 jedinica, tj. 0,017, mijenja potencijal standardne vodikove elektrode za 1 mV. Stoga, ako se potencijal primjenjuje za određivanje pH otopine, a temperatura je 20 °C, primjena jednačbe (3.103) uzrokuje pogrešku mjerenog pH koja iznosi gotovo 0,02 jedinice. Zbog toga, a i zbog drugih razloga, kontrola temperature ili, što je uobičajenije, temperaturna kompenzacija uključuje se u mjerenje pH vodikovom i drugim standardnim elektrodama.



#### 3.4.1.4. Utjecaj tlaka

Uz konstantan aktivitet ili koncentraciju vodikovih iona, deseterostruko sniženje parcijalnog tlaka plinovitog vodika daje reverzibilni potencijal vodikove elektrode za 0,030 V pozitivniji pri 25 °C. Opravdana pretpostavka primijenjena u prethodnoj tvrdnji jest da je *aktivitet plinovitog vodika jednak njegovu parcijalnom tlaku*. Ta pretpostavka vrijedi samo ako se vodik pokorava plinskim zakonima, a za najveći broj praktičnih elektrokemijskih svrha plinoviti vodik pokorava se tim zakonima sve do parcijalnog tlaka od više desetaka MPa. Pogodan praktični način za sniženje parcijalnog tlaka vodika, koji osigurava zadržavanje standardnog tlaka u članku, uključuje dodatak dušika vodiku, koji u mjehurićima prolazi kroz elektrolit. Na taj se način pokazalo da vodikova elektroda može još uvijek raditi reverzibilno i pri tlaku od 1/100 standardnog tlaka plinovitog vodika. Uz te uvjete reverzibilni potencijal je za 0,06 V pozitivniji pri 25 °C nego potencijal iste elektrode uz standardni tlak plinovitog vodika. Pri točnom radu s vodikovom elektrodom potrebna je korekcija za parcijalni tlak vodene pare unutar elektrodne posude. Na primjer tlak zasićene vodene pare iznad  $10^{-2}$  M HCl je oko 3066 Pa pri 25 °C, a ako je atmosferski tlak 100000 Pa, tada je parcijalni tlak plinovitog vodika (100000-3066) Pa, tj. 96934 Pa. Da bi se izrazio mjereni elektrodni potencijal na vodikovoj skali, treba izvršiti korekciju za djelovanje porasta parcijalnog tlaka vodika od 96934 Pa na 100000 Pa. Primjenom jednadžbe (3.101) s tlakom vodika izraženim u Pa i s aktivitetom vodikovih iona jednakim  $10^{-2}$  M dobiva se:

kod 100000 Pa:

$$E_H = (0,059) \times (-2) - 0 = -0,118 \text{ V};$$

kod 96934 Pa:

$$E_H = (0,059) \times (-2) - 0,030 \times \log (969434/100000) = -0,118 + 0,0004 = -0,1176 \text{ V}.$$

Vidi se da numerička korekcija za tlak u navedenom slučaju iznosi 0,4 mV, ali kada je atmosferski tlak nizak, korekcija se približava jednom milivoltu.

#### Primjer:

Pod kojim uvjetima reverzibilne vodikove elektrode u  $10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> i  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> elektrolitnoj otopini klorovodične kiseline zauzimaju isti položaj u nizu standardnih potencijala kao metalno olovo u dodiru s ionima Pb<sup>2+</sup> pri 25 °C ?

Standardni elektroodni potencijal  $E^{\circ}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,126 \text{ V}$ . Pretpostavljajući da je ispravno aktivite zamijeniti koncentracijama ako je riječ o vodikovim ionima i primjenjujući jednadžbu (3.101), za  $10^{-1}$  i  $10^{-3} \text{ M HCl}$  dobiva se:

$$-0,126 = (0,059) \times (-1) - 0,030 \log a_{\text{H}_2};$$

$$-0,126 = (0,059) \times (-3) - 0,030 \log a_{\text{H}_2}.$$

Rješavajući te jednadžbe za  $\log a_{\text{H}_2}$ , dobiva se:

za  $10^{-1} \text{ M HCl}$ :

$$\log a_{\text{H}_2} = 2,233, \text{ tj. } a_{\text{H}_2} = 171;$$

i za  $10^{-3} \text{ M HCl}$ :

$$\log a_{\text{H}_2} = -1,700, \text{ tj. } a_{\text{H}_2} = 0,02.$$

Prema tome, da bi vodikove elektrode u  $10^{-1} \text{ M HCl}$  i  $10^{-3} \text{ M HCl}$  zauzele isti položaj kao sustav  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$  u nizu standardnih potencijala (Tablica 3.3), odgovarajući parcijalni tlakovi plinovitog vodika moraju biti  $17,1 \text{ MPa}$  ( $171 \times 100000 \text{ Pa}$ ) i  $2000,0 \text{ Pa}$  ( $0,02 \times 100000 \text{ Pa}$ ). S pogodnim eksperimentalnim uređajima mogu se postaviti obje reverzibilne elektrode.

### 3.4.2. Standardna elektroda srebro – srebrov(I) klorid

Konstrukcija te elektrode koja sjedinjuje jednostavnost izrade i mjerenja prikazana je na sl. 3.12. Srebrna žica djelomično svinuta u spiralu anodnom polarizacijom u elektrolitnoj otopini kalijeva klorida ili klorovodične kiseline prevlači se slojem teško topljivog srebrovog(I) klorida. Druga mogućnost izrade elektrode  $\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}$  nanošenje je paste srebrovog oksida na Pt-spiralu. Oksid se razlaže u fino razdijeljeno srebro grijanjem na zraku na  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , a zatim se dio srebra anodnom obradom prevodi u srebrov(I) klorid. Zbog teško topljive soli na površini elektrode od srebra potencijal odredbeni ioni nisu više ioni  $\text{Ag}^+$ . Potencijal elektrode u vodenoj otopini koja sadrži  $\text{Cl}^-$  ione sada određuju sljedeće ravnoteže:

i) slabo topljiva  $\text{AgCl}$  prevlaka u ravnoteži je sa svojim ionima:



i ii) ravnoteža između srebra i iona  $\text{Ag}^+$ :



Sumarna ravnoteža izražava se kao:



Uzimajući u obzir produkt topljivosti srebrovog(I) klorida, jednadžba (3.79), za ravnotežni potencijal elektrode  $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^-$  dobiva se:

$$E_{\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{pt, AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (3.107)$$

U ovoj je relaciji  $E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{pt, AgCl}}$  standardni potencijal elektrode srebro-srebrov(I) klorid, te se konačno dobiva:

$$E_{\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}} = E_{\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (3.108)$$

Vrijednost  $E_{\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}}^{\circ}$  može se dobiti iz standardnog potencijala redoks-sustava  $\text{Ag}^+ / \text{Ag}$ ,

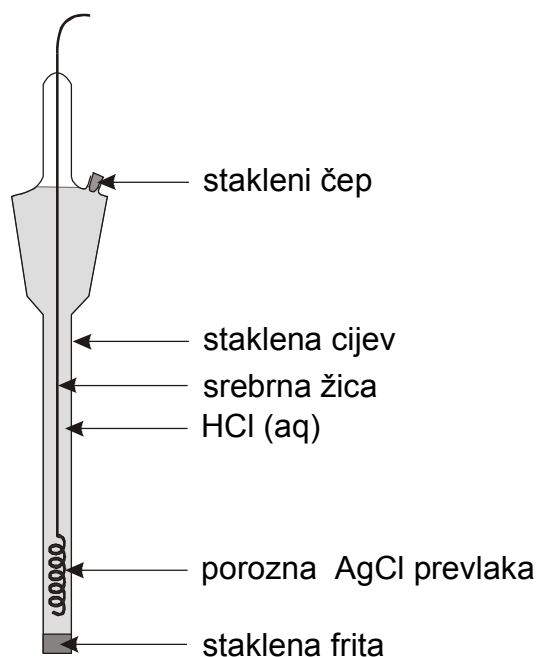
koji iznosi +0,7996 V i produkta topljivosti  $\text{AgCl}$  ( $1,78 \times 10^{-10}$ ):  $E_{\text{Cl}^- / \text{AgCl} / \text{Ag}}^{\circ} = 0,2224$  V prema ZVE. Iz izloženog je jasno da ravnotežni potencijal elektrode srebro-srebrov(I) klorid, kao i ostalih elektroda druge vrste, ovisi o aktivitetu aniona koji tvori teško topljivu sol. Aktivitet aniona, u ovom slučaju  $\text{Cl}^-$  iona, može se kontrolirati dodatkom lako topljive soli, na primjer kalijevog klorida. Kada se upotrebljava otopina  $\text{KCl}$  koncentracije  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  (koja ima  $a < 1$ ), tada ravnotežni potencijal  $\text{Ag} / \text{AgCl}$  elektrode iznosi **0,2368 V pri 25 °C**.

Jednadžba (3.107) kod 25 °C prelazi u jednadžbu:

$$E_{\text{Cl}^- / \text{AgCl} / \text{Ag}} = 0,2224 - 0,059 \log a_{\text{Cl}^-} \quad (3.109)$$

Pri niskim koncentracijama klorovodične kiseline umjesto  $a_{\text{Cl}^-}$  u gornjoj relaciji ispravnije je uzeti srednji koeficijent aktiviteta klorovodične kiseline  $a_{\text{HCl}}$  ( $a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} = a_{\text{HCl}}^2$ ), pa se drugi član u relaciji (3.107) može zamijeniti izrazom: 0,591 pH.

Sl. 3.12. prikazuje konstrukciju elektrode srebro-srebrov klorid koja se često primjenjuje. Izrada je jednostavna i spremna za primjenu odmah nakon sastavljanja, izravnim uranjanjem u elektrokemijsku ćeliju. Zbog ovih pogodnosti elektrokemičari u praksi radije se koriste sekundarnim elektrodama, nego vodikovom elektrodom. Druga uobičajena sekundarna referentna elektroda jest elektroda živa-živin(I)klorid (kalomel).



Slika 3.12. Izvedba Ag/AgCl elektrode.

Primjer:

Standardna elektroda srebro-srebrov(I) klorid i standardna vodikova elektroda nalaze se u vrlo razrijeđenoj otopini klorovodične kiseline pri 25 °C. Pri atmosferskom tlaku od  $10^5$  Pa nađeno je da je prva elektroda pozitivnija za 0,5770 V. Koliki je pH elektrolita?

Potencijal elektrode srebro-srebrov(I)klorid na vodikovoj skali dan je jednadžbom:

$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 0,2224 - 0,0591 \log a_{\text{Cl}^-} .$$

Kako je klorovodična kiselina jako razrijeđena,  $a_{\text{Cl}^-} = a_{\text{H}^+}$ , onda je:

$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 0,2224 - 0,0591 \log a_{\text{H}^+} = 0,2224 + 0,0591 \text{ pH}.$$

Potencijal reverzibilne vodikove elektrode na vodikovoj skali dan je jednadžbom (3.103):

$$E_{\text{H}} = - 0,0591 \text{ pH}.$$

Proizlazi:

$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} - E_{\text{H}} = 0,2224 + 0,1182 \text{ pH}.$$

Zadano je:

$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} - E_{\text{H}} = 0,5770 .$$

Ako se ta vrijednost uvrsti u jednadžbu s pH, proizlazi:

$$\text{pH} = 3,00.$$

### 3.4.3. Standardna elektroda živa-živin(I) klorid (kalomel)

Elektroda živa-živin(I) klorid ima široku primjenu u mjerenjima pH kao standardna elektroda, a sjedinjuje jednostavnost s pouzdanošću. Elektroda se sastoji od mase žive prekrivene slojem živinog(I) klorida (kalomel) u kontaktu s otopinom kalijevog klorida, koja djeluje kao elektrolit. Električni kontakt sa živom postiže se platinskom žicom, koja je utaljena neposredno kroz staklenu stjenku elektrodne posudice. Potencijal elektrode na vodikovoj skali ovisi u stanovitoj mjeri o temperaturi, ali u prvom redu o koncentraciji otopine kalijeva klorida. Najčešće su upotrebljavane koncentracije kalijevog klorida 0,1 M; 1,0 M; 3,5 M i zasićena otopina (oko 5 M kod 25 °C). 0,1 M živa-živin(I) klorid elektroda ima najmanji temperaturni koeficijent i najveću brzinu uspostavljanja nove ravnoteže pri promjeni temperature elektrode, pa joj treba dati prednost pri najtočnijem radu. Zasićena živa-živin(I) klorid elektroda pogodna je za pripremu i ima prednosti ako zahtijevamo da difuzijski potencijali budu niski; međutim, njezin je temperaturni koeficijent potencijala oko 10 puta veći nego 0,1 M živa-živin(I) klorid elektrode.

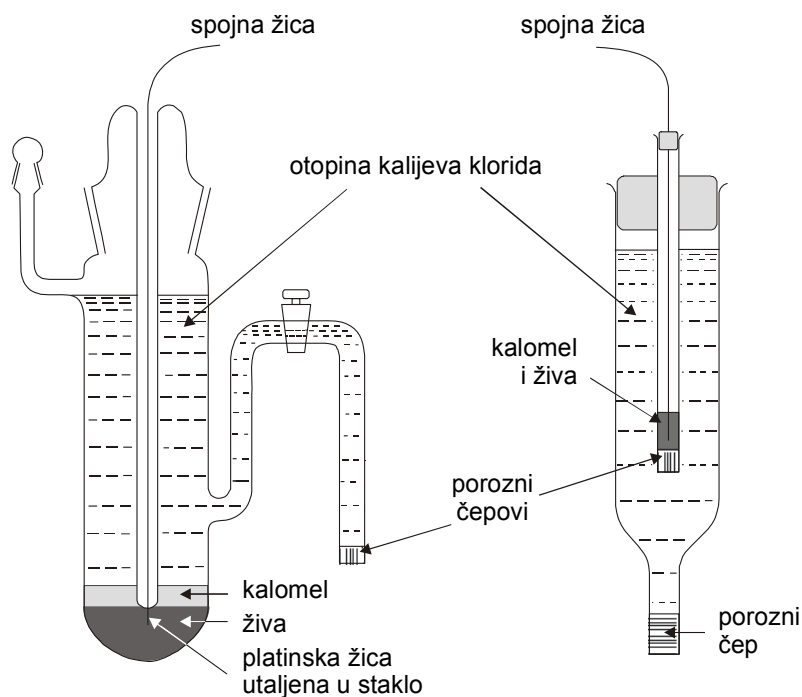
Živa koja se upotrebljava u elektrodi živa-živin(I) klorid mora biti savršeno čista. Živin(I) klorid ne smije sadržavati živin(II) klorid, što se postiže prisustvom žive za čitavo vrijeme trajanja elektrode: živin(I) klorid (kalomel) i nešto žive u tarioniku rastrlja se u pastu uz dodatak otopine kalijeva klorida odgovarajuće koncentracije. Ostatak otopine kalijeva klorida potreban za punjenje elektrodne posudice prethodno se ostavi stajati iznad nešto kalomela da bi se otopina zasitila tom soli. Upotrebljava se velik broj varijanti posudica za elektrodu živa-živin(I) klorid (sl. 3.13) koje se najčešće razlikuju po načinu nadopunjavanja elektrolita i smanjenju međusobne difuzije otopine kalijeva klorida i drugih elektrolita.

Na sličan način kao i kod elektrode srebro-srebrov klorid u elektrodi živa-živin(I)klorid zadovoljene su dvije ravnoteže. Slabo topljiv živin(I) klorid (kalomel) nalazi se u ravnoteži sa svojim ionima u elektrolitu:



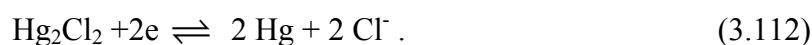
Istovremeno je metalna živa u ravnoteži sa živinim(I) ionima:





Slika 3.13. Izvedbe elektrode živa-živin(I)klorid.

Sumarna ravnoteža izražava se kao:



Koristeći isti pristup kao kod elektrode srebro-srebrov oksid, dobiva se:

$$E_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}} = E_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}}^{\circ} - \left( \frac{RT}{F} \right) \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (3.113)$$

Slijedi:

$$E_{\text{živa-živin(I)klorid}} = 0,2682 - 0,0591 \log a_{\text{Cl}^-} \quad (3.114)$$

Potencijali elektroda živa-živin(I) klorid koje sadrže **0,1 M**, **1 M** i **zasićeni kalijev klorid** na vodikovoj skali mogu se izračunati prema jednadžbi (3.114) primjenjujući aktivitet  $\text{Cl}^-$  iona koji odgovara svakoj pojedinoj otopini kalijeve klorida ili se mjere potencijali tih elektroda prema standardnoj vodikovoj elektrodi uz korekciju za difuzijski potencijal. Potencijali tri navedene elektrode živa-živin(I) klorid pri 25 °C jesu: **+ 0,2807 V**, **+ 0,2445 V** i **+ 0,3337 V prema ZVE**.

S porastom temperature potencijali živa-živin(I) klorid elektroda postaju negativniji: temperaturni koeficijenti koji se primjenjuju u području oko 25 °C jesu: 0,1 M KCl, -0,06 mV/°C; 1,0 M KCl, -0,24 mV/°C; zasićeni KCl, -0,65 mV/°C. Kako se ti koeficijenti stvarno odnose na standardnu reverzibilnu elektrodu, jasno je da pri mjerenju pH, kada

vodikova elektroda upotpunjuje članak, ima prednost upotreba 0,1 M elektrode živa-živin(I) klorid. Temperaturni koeficijent potencijala tada je zanemarivo malen.

### 3.4.4. Standardna elektroda živa-živin(I) sulfat

U određenim okolnostima, na primjer gdje standardna elektroda ne smije sadržavati kloride, upotrebljava se elektroda živa-živin(I) sulfat. Ta se standardna elektroda pripravlja na sličan način kao elektroda živa-živin(I) klorid i može se upotrijebiti isti oblik posudica. Masa žive prekrivena je pastom žive i živinog(I) sulfata i u kontaktu je sa standardnom otopinom kalijevog sulfata. Na temelju sličnih obrazloženja kao i za druge dvije standardne elektrode druge vrste, tj. srebro-srebrov klorid i živa-živin(I) klorid, ravnotežni potencijal elektrode živa-živin(I) sulfat, koji se sastoji od  $\text{SO}_4^{2-} | \text{Hg}_2\text{SO}_4 | \text{Hg}_2$  iskazuje se:

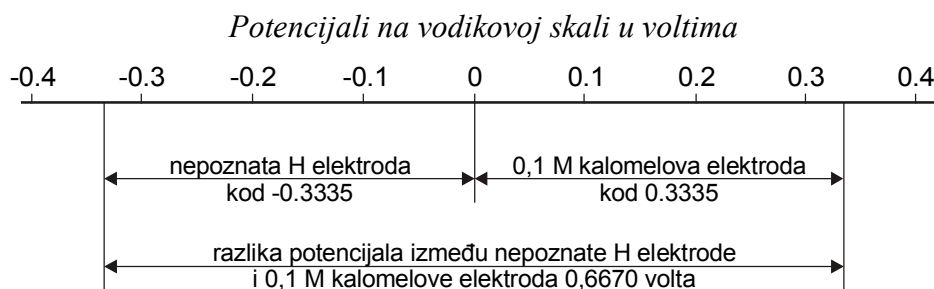
$$E_{\text{živa-živin(I)sulfat}} = 0,6158 - (2,303 RT/2 F) \log a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (3.115)$$

gdje je  $a_{\text{SO}_4^{2-}}$  aktivitet sulfatnih iona, a  $E^{\circ}_{\text{SO}_4^{2-} | \text{Hg}_2\text{SO}_4 | \text{Hg}_2} = +0,6158 \text{ V vs. SVE pri } 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### Primjer:

Postavljena je reverzibilna vodikova elektroda pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $100000 \text{ Pa}$  tlaka plinovitog vodika u otopini nepoznate koncentracije vodikovih iona. Nađeno je da je potencijal jedne 0,1 M elektrode živa-živin(I) klorid prema toj vodikovoj elektrodi dva put veći od potencijala te iste elektrode prema standardnoj vodikovoj elektrodi. Uz pretpostavku da eksperimentalni uređaj isključuje difuzijski potencijal, koliki je pH otopine?

Prihvaćeni potencijal 0,1 M elektrode živa-živin(I) klorid je  $+0,3335 \text{ V}$  na vodikovoj skali. Prema tome, mjereni potencijal te elektrode prema nepoznatoj vodikovoj elektrodi je  $(2 \times 0,3335) \text{ V}$ , tj.  $+0,6670 \text{ V}$ . Proizlazi da potencijal nepoznate vodikove elektrode na vodikovoj skali mora biti  $(+0,3335 - 0,6670) \text{ V} = -0,3335 \text{ V}$ . To se zaključivanje mnogo lakše slijedi ako se razmatra skala na kojoj su položaji elektroda kao što je pokazano:



Uz navedene uvjete temperature i tlaka jednadžba (3.102) daje potencijal reverzibilne vodikove elektrode na vodikovoj skali, tj.  $E_H = 0,059 \log a_{H^+}$ . Nađeno je da je  $E_H = -0,3335$  V, pa je  $\log a_{H^+} = -0,3335/0,059 = -5,65$ .

Kako je  $pH = -\log a_{H^+}$ , nepoznati pH je 5,65 pri 25 °C.

### 3.4.5. Standardna elektroda antimon-antimonov(III) oksid

Oblik standardne elektrode različit od onih već raspravljenih jest onaj u kojem je prilično plemenit metal i njegov netopljivi oksid ili hidroksid u ravnoteži s određenim elektrolitom. Tri takve elektrode temelje se na sustavima živa-živin(II) oksid, srebro-srebrov (II) oksid i antimon-antimonov(III) oksid. Posljednja je našla stanovitu primjenu u onim pH-mjerenjima gdje nije bitna velika točnost. Izrada elektrode vrlo je jednostavna. Antimon u praškastom obliku sipa se u cijev od teško taljivog stakla i tali na plameniku u prisutnosti zraka, tako da se na površini metala stvori mala količina antimonovog(III) oksida,  $Sb_2O_3$ . Nakon skrutnjavanja rastaljenog metala, uklanjanja stakla i lemljenja bakrene žice za spoj s instrumentom elektroda se može upotrebljavati. Bit će pokazano da njen potencijal ovisi samo o koncentraciji vodikovih iona.

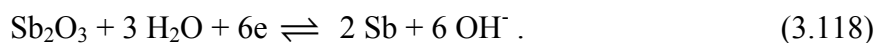
Može se smatrati da je antimonov(III) oksid hidratiziran i da se nalazi u ravnoteži s otopinom:



Metalni antimon je također u ravnoteži sa svojim ionima u otopini:



Sumarna ravnoteža dobiva se zbrajanjem prve ravnoteže i udvostručene druge, tj.:



Uzimajući u obzir da antimon, antimonov(III) oksid i voda imaju jedinične aktivite, slijedi da se ravnotežni potencijal antimonove elektrode može iskazati sljedećom jednadžbom:

$$E_{Sb} = E_{Sb}^0 - (RT/6 F) \ln (a_{OH^-})^6 = E_{Sb}^0 - (2,303 RT/F) \log a_{OH^-} . \quad (3.119)$$

Ako se u jednadžbi (3.119) aktivitet  $OH^-$  iona zamijeni aktivitetom  $H^+$  iona preko konstante ionskog produkta vode ( $a_{OH^-} = K_w / a_{H^+}$ ), dobiva se relacija:

$$E_{Sb} = E^0 + (2,303 RT/F) \log a_{H^+} . \quad (3.120)$$



Budući da pri 25 °C standardni potencijal elektrode Sb/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ima vrijednost 1,445 V vs. SVE jednadžba (3.120) postaje:

$$E_{\text{Sb}} = 1,445 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+} \quad (3.121)$$

ili, budući da je  $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$  :

$$E_{\text{Sb}} = 1,445 - 0,0591 \text{ pH} . \quad (3.122)$$

Jednostavna i robusna priroda antimonove elektrode čini je pogodnom za uzastopna mjerenja pH ne tako velike točnosti. Prije pH mjerenja elektrodu treba standardizirati pomoću otopine poznate pH vrijednosti. Elektroda se može upotrijebiti samo u području pH 2-7, tj. u slabo kiselim ili neutralnim otopinama. Izvan tih granica promjene potencijala s pH odstupaju od onih prema jednadžbi (3.121), vjerojatno zbog povećane ireverzibilnosti ravnotežnih reakcija koje su uzrokovane kemijskim djelovanjima na elektrodu. Elektroda se ne može upotrebljavati u otopinama koje sadrže organske tvari, npr. tartarate, zbog stvaranja kompleksa s antimonovim(III) oksidom.

Elektrode živa-živin(II) oksid i srebro-srebrov(II) oksid ponašaju se kao vodikove elektrode na način analogan elektrodi antimon-antimonov(III) oksid. Na te se elektrode primjenjuje odnos istog oblika kao što je jednadžba (3.121), odnosno (3.122), a odgovarajuće vrijednosti  $E^0$  kod 25 °C jesu +0,098 V i +0,35 V. Obje elektrode nalaze primjenu u mjerenju pH vrijednosti većih od oko 9. Niti jedna od tri spomenute oksidne elektrode ne može se upotrijebiti u prisutnosti sulfida.

#### Primjer:

Treba postaviti reverzibilnu vodikovu elektrodu pri 25 °C, pri nekom vrlo malom tlaku plinovitog vodika. Treba pokazati da se taj zahtjev može ostvariti antimonovom elektrodom u istoj otopini, pri običnim tlakovima.

Elektrodni potencijal reverzibilne vodikove elektrode dan je jednadžbom:

$$E_{\text{H}} = 0,059 \log a_{\text{H}^+} - 0,030 \log a_{\text{H}_2} .$$

Odgovarajući odnos za potencijal antimonove elektrode  $E_{\text{Sb}}$  dan je jednadžbom:

$$E_{\text{Sb}} = 0,1445 + 0,059 \log a_{\text{H}^+}$$

bez člana u toj jednadžbi na kojeg bi znatnije utjecala promjena tlaka. Ako antimonova elektroda služi kao zamjena vodikovoj elektrodi, onda je  $E_{\text{H}} = E_{\text{Sb}}$ , i slijedi:

$$0,1445 = - 0,030 \log a_{\text{H}_2} .$$

Rješavajući jednadžbu za  $\log a_{\text{H}_2}$ , izlazi da je  $a_{\text{H}_2} = 1,52 \times 10^{-5}$ , što odgovara parcijalnom tlaku vodika od 1,52 Pa. Prema tome, pri 25 °C antimonova elektroda djeluje kao reverzibilna vodikova elektroda pod tlakom plinovitog vodika od približno 1,5 Pa; što je otprilike 400 puta manje od najnižeg tlaka vodika pri kojem vodikova elektroda radi reverzibilno.

### 3.4.6. Standardna elektroda kinon - hidrokinon

Kinhidronova elektroda upotrebljava se kao pH senzor gotovo isključivo u kiselom mediju. Primjena elektrode temelji se na reverzibilnoj ravnoteži koja se postiže između kinona i njegova reduciranog oblika hidrokinona. Položaj te ravnoteže ovisi o aktivitetu (koncentraciji) vodikovih iona u elektrolitu na način koji se može izračunati.

Kinhidronova elektroda uspostavlja se uranjanjem nekog plemenitog metala u zasićenu otopinu kinhidrona (ekvimolarni spoj kinona i hidrokinona). Kinhidron je slabo topljiv u vodenim otopinama i dovoljno je dodati djelić grama u elektrolit. Plemeniti metal, npr. komad glatkog platinskog ili zlatnog lima, spojen tankom žicom i utaljen u staklenu cijev, nakon čišćenja površine grijanjem u nesvijetlećem plinskom plamenu, uranja se u elektrolit. Konstrukcija tipične kinhidronove elektrode vidljiva je na sl. 3.14. Reverzibilni ravnotežni potencijal elektrode



brzo se postiže i on ovisi samo o pH elektrolita, kao što se vidi iz sljedećeg razmatranja, u kojem se kinon  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  označava simbolom Q, a hidrokinon  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  kao  $\text{H}_2\text{Q}$ . Sumarna elektrodna ravnoteža i odgovarajući ravnotežni potencijal dani su sljedećim jednadžbama:



$$E_{\text{Q}} = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Q}} \times a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2\text{Q}}} , \quad (3.124)$$

gdje je  $E_{\text{Q}}$  potencijal kinhidronove elektrode,  $E^{\circ}$  konstanta specifična za elektrodu, a aktiviteti sudionika reakcije označeni su indeksom. U otopini ekvimolarni spoj kinhidron disocira u kinon i hidrokinon jednakih koncentracija. Uz prihvatljivu pretpostavku da su aktiviteti, kao i koncentracije kinona i hidrokinona jednaki, odnos  $a_{\text{Q}} / a_{\text{H}_2\text{O}}$  jednak je jedinici. Pri 25 °C

jednadžba (3.124) prelazi u oblik iz kojeg je vidljivo da se potencijal kinhidronove elektrode mijenja s pH na isti način kao potencijal vodikove elektrode:

$$E_Q = 0,899 + 0,0591 \log a_{H^+} \quad (3.125)$$

ili, budući da je  $\text{pH} = -\log a_{H^+}$ :

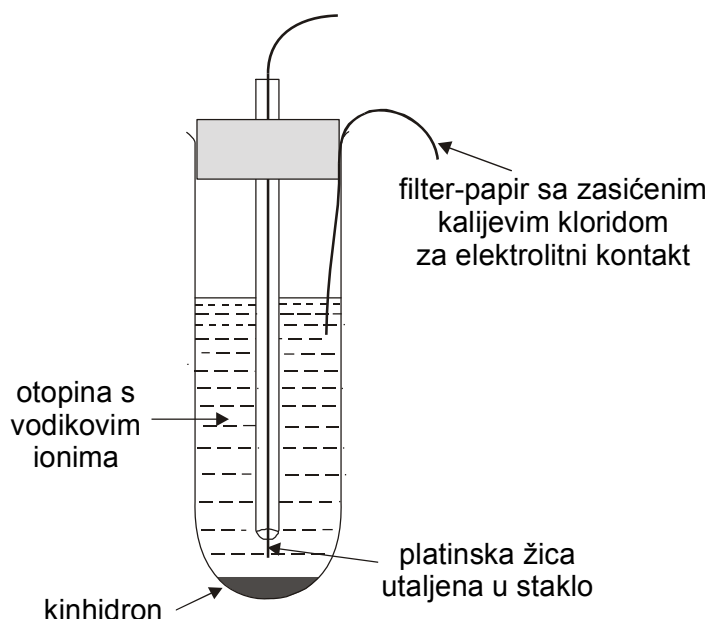
$$E_Q = 0,899 - 0,0591 \text{ pH} , \quad (3.126)$$

gdje je  $E^0 = 0,899 \text{ V}$  prema SVE.

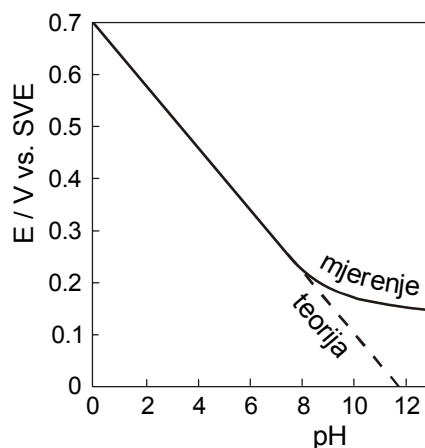
### *Ograničenja kinhidronove elektrode*

Kinhidronova elektroda pogodna je kao senzor samo u kiselim i neutralnim otopinama; u otopinama pH većeg od oko 8 faktor 0,059 u jednadžbi (3.126) postupno opada i približava se nuli kod približno pH 11, vidi sl. 3.15. Netočnost kinhidronove elektrode u alkalnim otopinama djelomično je uzrokovana lakom oksidacijom, koja može dovesti do znatnog odstupanja odnosa aktiviteta  $a_Q / a_{H_2Q}$  od jedinice (vidi jednadžbu (3.125)). Međutim, glavni je razlog što je sam kinhidron slaba kiselina, koja daje vlastitu koncentraciju vodikovih iona. Prema tome, kada je koncentracija vodikovih iona samog elektrolita dovoljno niska, dodatak hidrokinona sustavu tu koncentraciju znatno mijenja. U izrazito alkalnim otopinama ( $\text{pH} > 11$ ) prisutnost hidrokinona čini glavni prinos koncentraciji vodikovih iona.

Sljedeća pogreška koja se može javiti pri radu s kinhidronovom elektrodom, čak i u njezinu radnom području, u vezi je s prestankom važenja pretpostavke da je  $a_Q / a_{H_2Q} = 1$  u elektrolitima koji sadrže znatnije količine ioniziranih soli. Zahvaljujući tom “solnom efektu”, vrijednost  $a_Q / a_{H_2Q}$  može postati veća ili manja od jedan, što ovisi o prirodi otopljenih tvari. Uz koncentracije soli manje od oko 0,1 M “solna” pogreška je zanemariva, ali pri višim koncentracijama pogreška u mjerenju pH može postati znatna. Na primjer, u 5 M otopini soli vrijednost za pH može biti veća za četvrtinu jedinice.



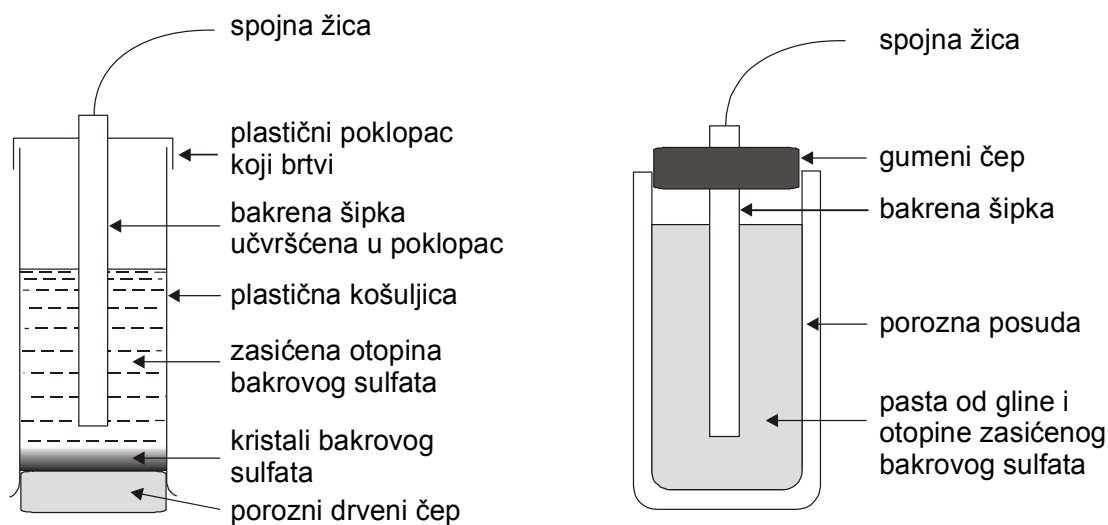
Slika 3.14. Izvedba kinhidronove elektrode.



Slika 3.15. Promjene potencijala kinhidronove elektrode s pH kod 25 °C.

### 3.4.7. Standardna elektroda bakar-bakrov(II) sulfat

U mjerenjima elektrodnog potencijala ukopanog metala prema tlu (*elektrokemijska katodna zaštita metala*) potrebna je standardna elektroda čvrste i ekonomične konstrukcije. U takvu radu dopuštena je točnost niža nego u laboratoriju i pogodno je upotrebljavati elektrodu bakar-bakrov sulfat. Ima više sličnih izvedbi te elektrode (sl. 3.16), ali su bitni dijelovi bakrena šipka uronjena u polučvrstu pastu od gline i zasićenog bakrovog sulfata u poroznoj posudi.



Slika 3.16. Izvedbe standardne elektrode bakar / bakrov (II) sulfat.

Reakcija elektrode jest:



a potencijal elektrode  $E_{\text{Cu}}$  dan je jednažbom:

$$E_{\text{Cu}} = E^{\circ} + \frac{2,303RT}{2F} \log a_{\text{Cu}^{2+}}, \quad (3.127)$$

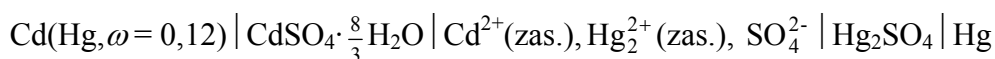
gdje je  $a_{\text{Cu}^{2+}}$  aktivitet bakrovih iona, a  $E^{\circ}$  se odnosi specifično na ovu elektrodnu reakciju i jednak je +0,34 V pri 25 °C .

Zasićena otopina bakrovog sulfata je 1,47 M  $\text{CuSO}_4$  kod 25 °C, a srednji koeficijent aktiviteta iona pri toj koncentraciji iznosi 0,037. Uvrštavanjem u jednažbu (3.127) vrijednosti aktiviteta,  $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1,47 \times 0,037 = 0,051$ , dobiva se da je  $E_{\text{Cu}} = 0,34 - 0,04 = 0,30$  V. Prihvaćena vrijednost potencijala elektrode bakar - zasićeni bakrov sulfat je **+0,318 V** prema SVE kod 25 °C.

### 3.4.8. Standardni Westonov članak

Za elektrokemijska mjerenja i daljnju primjenu njihovih rezultata u termodinamici i drugim područjima znanosti vrlo je značajno imati galvanski članak koji se može relativno jednostavno načiniti, a čiji je ravnotežni napon reproducibilan. Članak tada može služiti kao standard za određivanje jedinice napona i određivanje napona drugih članaka metodom usporedbe. Ove zahtjeve ispunjava galvanski članak složen od dvije referentne elektrode druge vrste čije potencijale kontrolira isti anion, pa je utjecaj promjene aktiviteta sudionika redoks-reakcije vrlo malen na ukupnu  $E_{\text{MS}}$  članka. Osim toga, kada se upotrebljavaju zasićene otopine, temperaturna ovisnost je zanemariva. Primjer takvog galvanskog članka je Westonov galvanski članak, prikazan na sl. 3.17. Westonov članak je kombinacija kadmijeva amalgama sa zasićenom otopinom kadmijeva sulfata  $\text{Cd}(\text{Hg}) \mid \text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ , koji je jedna od elektroda druge vrste (najbolje vrijednosti napona dobivaju se s 0,12 masenih % Cd u amalgamu). Druga elektroda je živa-živin(I)sulfat, u zasićenoj otopini  $\text{CdSO}_4$ .

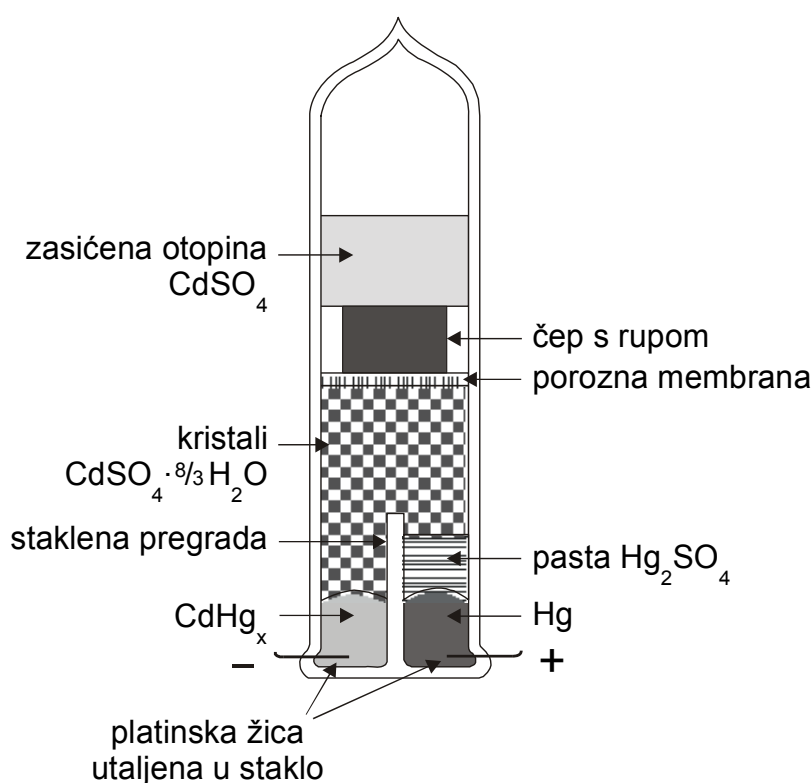
Elektromotorna sila članka:



dana je jednadžbom :

$$E = E_{\text{SO}_4^{2-} \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4 \mid \text{Hg}}^{\circ} - \left( \frac{RT}{2F} \right) \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} - E_{\text{SO}_4^{2-} \mid \text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O} \mid \text{Cd(Hg)}}^{\circ} + \left( \frac{RT}{2F} \right) \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (3.128)$$

$$\equiv E_{\text{SO}_4^{2-} \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4 \mid \text{Hg}}^{\circ} - E_{\text{SO}_4^{2-} \mid \text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O} \mid \text{Cd(Hg)}}^{\circ} \quad (3.129)$$



Slika 3.17. Standardni Westonov članak.

Upotrebljavaju se dva tipa Westonovog članka. **Standardni Westonov članak** sadrži zasićenu otopinu  $\text{CdSO}_4$  i višak čvrste, kristalne, soli u ravnoteži s otopinom i on je usvojen kao standard u električnim mjerenjima s međunarodno utvrđenim **ravnotežnim naponom na 20 °C** u iznosu od **1,01830 V**.

Drugi tip Westonovog članka razlikuje se od prethodnog samo po tome što ne sadrži kristale kadmijeva sulfata u višku, već otopina sadrži kadmijev sulfat u onoj koncentraciji

koja se dobiva zasićenjem otopine na 4 °C. Taj **nezasićeni Westonov članak** ima **ravnotežni napon od 1,0186 V**. S obzirom da je koncentracija kadmijeva sulfata stalna i ne mijenja se s temperaturom zbog promjene topljivosti soli, temperaturni koeficijent tog članka znatno je manji u odnosu na prethodni, pa se za manje precizna mjerenja može primjenjivati u širem temperaturnom intervalu bez korekcije vrijednosti napona.

Tablica 3.8. sadrži standardne potencijale niza referentnih elektroda druge vrste uključujući i one već razmatrane.

**Tablica 3.8.** Standardni potencijali za neke referentne elektrode druge vrste pri 25 °C. Potencijali su dani u odnosu prema SVE.

Elektroda	Uvjeti	Elektrodna reakcija	$E^\circ / V$
Cl <sup>-</sup>   AgCl   Ag (elektroda srebro-srebrov(I) klorid)	$a_{Cl^-} = 1$	$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	+0,2224
	zasićeni KCl		+0,1976
	KCl ( $c = 1 M$ )		+0,2368
	KCl ( $c = 0,1 M$ )		+0,2894
Cl <sup>-</sup>   Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   Hg (elektroda živa-živin(I)klorid)	$a_{Cl^-} = 1$	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + Cl^-$	+0,2682
	zasićeni KCl		+0,2415
	KCl ( $c = 1 M$ )		+0,2807
	KCl ( $c = 0,1 M$ )	+0,3337	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   PbSO <sub>4</sub>   Hg (elektroda olovo-olovni sulfat)	$a_{SO_4^{2-}} = 1$	$PbSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$	-0,276
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   Hg (elektroda živa-živin sulfat)	$a_{SO_4^{2-}} = 1$	$Hg_2SO_4 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + SO_4^{2-}$	+0,6158
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( $c = 0,5 M$ )		+0,682
	zasićeni KCl		+0,650
OH <sup>-</sup>   HgO   Hg (elektroda živa-živin oksid)	$a_{OH^-} = 1$	$HgO + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Hg + 2OH^-$	+0,097
	NaOH ( $c = 1 M$ )		+0,140
	NaOH ( $c = 0,1 M$ )		+0,165

### 3.4.9. Selektivne elektrode

Potencijal selektivnih membranskih elektroda ovisi o aktivitetu samo jedne ionske ili molekulske vrste 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.

Na dodirnoj površini dviju elektrolitnih otopina različitog sastava nastaje **difuzijski potencijal**. On je posljedica razlike u brzini difuzije iona elektrolita kroz graničnu površinu između dviju otopina. Pritom kroz dodirnu površinu difundiraju svi ioni prisutni u jednoj odnosno drugoj otopini. Ako se pretpostavi da su dvije elektrolitne otopine međusobno odijeljene polupropusnom membranom kroz koju može prolaziti samo **jedna vrsta iona**, tada

se, ovisno o aktivitetu tih **aktivnih** iona s jedne odnosno druge strane, na membrani javlja razlika potencijala zbog razdvajanja naboja. Razlika potencijala posljedica je razlike u broju aktivnih iona koji prelaze granicu faza u jednom odnosno drugom smjeru. Veći broj aktivnih iona prelazi iz faze u kojoj imaju veći aktivitet u fazu u kojoj je njihov aktivitet manji, nego obratno. Razlika potencijala koja tako nastaje smanjuje brzinu prijelaza aktivnih iona u jednom smjeru, a ubrzava prijelaz istih iona u suprotnom smjeru. 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**. Pretpostavi li se da je selektivno ponašanje granične površine ostvareno idealnom membranom, razlika potencijala na membrani  $E_m$ , pri kojoj je uspostavljena dinamička ravnoteža na graničnoj površini, definirana je relacijom:

$$E_m = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i}{a_{i,r}}, \quad (3.130)$$

gdje je  $a_i$  aktivitet aktivnih iona na jednoj strani, a  $a_{i,r}$  istih iona na drugoj strani membrane.  $z_i$  je naboj aktivnih iona. Ostali simboli imaju uobičajeno značenje. Nadalje, ako se pretpostavi da je  $a_{i,r}$  konstantan, onda  $E_m$  ovisi samo o  $a_i$  i iskazan je relacijom:

$$E_m = K + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i. \quad (3.131)$$

Vidi se da je potencijal membrane iskazan relacijom istog oblika kao što je Nernstova jednadžba za redoks-sustav  $Me^+/M$ , premda je način uspostavljanja potencijala na membrani različit od načina uspostavljanja potencijala metalne elektrode. Na membrani potencijal nastaje zbog zamjene iona, a na metalnoj elektrodi zbog redoks-reakcije u kojoj sudjeluju i elektroni. Za membranske elektrode kojima se potencijal mijenja u skladu s relacijom (3.131) kaže se da imaju *Nernstov odziv*.

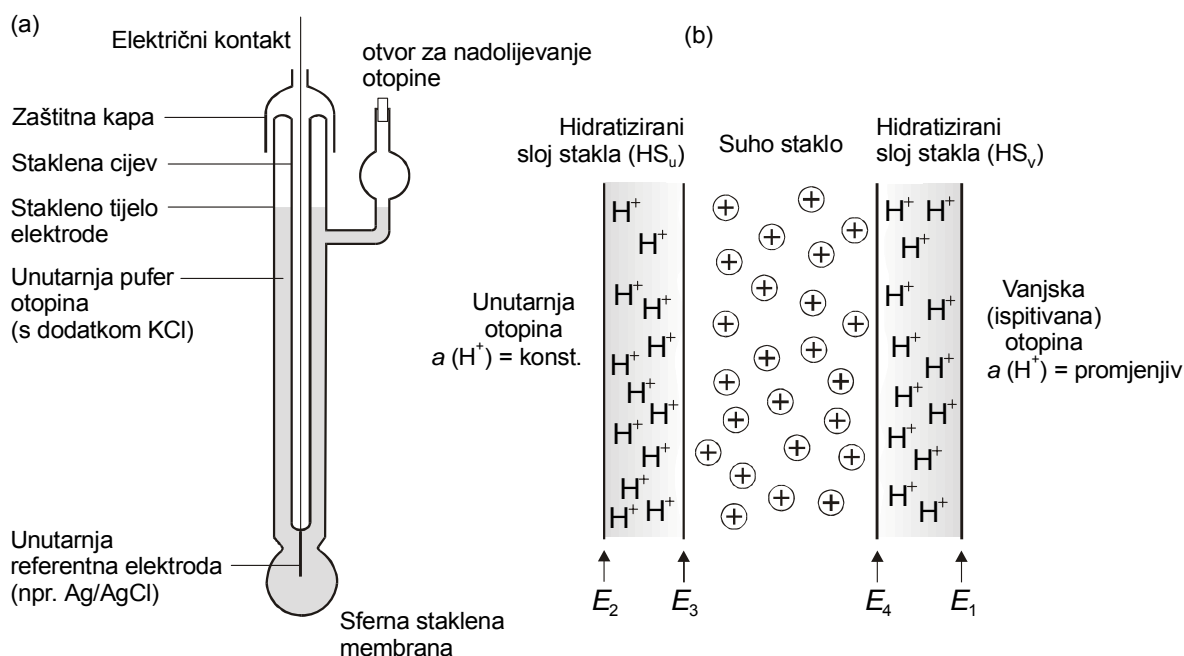
#### 3.4.9.1. Staklena elektroda

Djelovanje ion-izmjenjivačke membrane pokazat će se na primjeru staklene elektrode. To je najpoznatija i najčešće upotrebljavana membranska elektroda. Utvrđeno je da se između dviju otopina odvojenih tankom staklenom membranom pojavljuje razlika potencijala, koja ovisi o razlici aktiviteta  $H^+$  iona u membranom razdvojenim otopinama.

Staklena elektroda u uobičajenom obliku sastoji se od ion-selektivne staklene membrane ispuhane na kraju staklene cijevi (sl. 3.18 (a)). Staklena membrana može imati



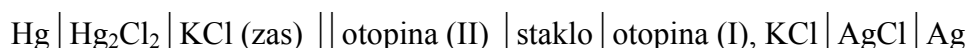
električni otpor od  $10^6$  do  $10^9 \Omega$ , ovisno o vrsti stakla i debljini stijenke membrane. Unutrašnjost membrane ispunjena je pufer otopinom elektrolita (s dodatkom kalijevog klorida) u kojoj je uronjena unutarnja referentna elektroda. Preko oklopljene žice unutarnja referentna elektroda spaja se s voltmetrom, odnosno pH-metrom. Kao unutarnja referentna elektroda najčešće se upotrebljava srebro-srebrov klorid elektroda (sl. 3.18 (a)), a njen potencijal određen je koncentracijom kloridnih iona u unutarnjoj otopini. Rjeđe se kao unutarnja referentna elektroda upotrebljava Thalamid referentna elektroda. U izradi te elektrode upotrebljava se talij-amalgam ( $w = 40 \%$ ) koji je prekriven slojem teško topljivog TlCl. Kao elektrolit služi otopina KCl. Ako je  $c(\text{KCl}) = 1,0 \text{ M}$ , elektroda  $\text{Tl}(\text{Hg}) | \text{TlCl} | \text{Cl}^-$  ima vrijednost standardnog potencijala od  $-0,555 \text{ V}$  prema SVE.



Slika 3.18. Staklena elektroda (a) i presjek kroz staklenu membranu (b).

Unutarnja referentna elektroda, pufer otopina  $\text{pH} = 7$  (I) i staklena membrana čine **staklenu elektrodu**.  $\text{pH}$  neke otopine mjeri se na taj način da se staklena elektroda uroni u otopinu nepoznatog  $\text{pH}$  (II) i mjeri se razlika potencijala između staklene elektrode i vanjske referentne elektrode (npr. elektrode živa-živin(I) klorid) koja je uronjena u istu otopinu (II).

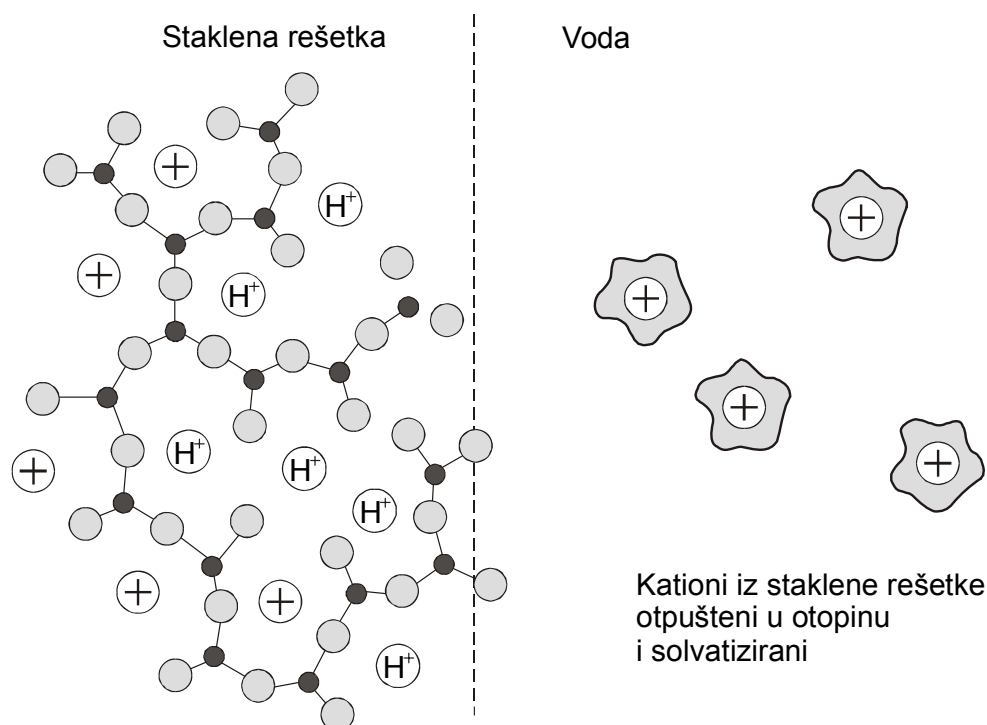
Shematski se to može prikazati sljedećim člankom:



Ako se staklena membrana (npr. sastavljena od  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$  stakla) uroni u vodu, neki od kationa ugrađenih u rešetku  $\text{SiO}_2$  izmjenjuju se s  $\text{H}^+$  ionima u površinskom sloju, čime se površina staklene membrane hidratizira. Eksperimentalno je pokazano da je hidratacija staklene membrane selektivne na  $\text{H}^+$  ion praćena zamjenom kationa stakla s protonima iz vodene otopine:



Ova zamjena iona obuhvaća samo jednovalentne katione stakla jer su di- i tri-valentni kationi jače vezani u silikatnoj strukturi stakla. Ravnoteža reakcije (3.132) pomaknuta je sasvim nadesno pa su praktično svi jednovalentni kationi iz površinskog dijela hidratiziranog sloja staklene membrane zamijenjeni ionima  $\text{H}^+$ . Taj, tzv. proces "bubrenja" (sl. 3.19) završen je nakon 24-48 sati, a rezultirajući vanjski hidratizirani sloj (gel silicijske kiseline) debljine 5-500 nm naziva se Haugaardov sloj ( $\text{HS}_v$ ). Unutarnja stjenka membrane, budući da je stalno u dodiru s unutarnjom otopinom, stalno je hidratizirana, i Haugaardov je sloj ( $\text{HS}_u$ ) stalno prisutan. Presjek hidratizirane staklene membrane pokazan je na sl. 3.18 (b).



**Slika 3.19.** Skica izmjene kationa stakla s protonima elektrolita u površinskom sloju staklene membrane; sivi kružići predstavljaju kisik, crni silicij, a oni s nabojem + predstavljaju nesolvatizirane katione u staklenoj rešetki i solvatizirane u otopini elektrolita.

Ukupna razlika potencijala kroz staklenu membranu zbroj je razlika potencijala na svima graničnim površinama. Na objema dodirnim površinama hidratizirani sloj stakla (HS) - otopina nastaje razlika potencijala kao posljedica razlike aktiviteta  $H^+$  iona u hidratiziranom sloju i otopini. Dakle, ta se površina ponaša kao idealna membrana za  $H^+$  ione. Kroz tijelo membrane prenosioci električnog naboja jesu jednovalentni kationi stakla (poglavito  $Na^+$ ) jer su kationi većeg naboja čvrsto vezani u strukturi stakla i ne mogu se pomicati. Zbog hidratacije stakla na vanjskim površinama, aktivitet monovalentnih kationa u hidratiziranom sloju manji je od aktiviteta tih iona u "suhom staklu". Zato na graničnim površinama hidratizirani sloj - suho staklo nastaje difuzijski potencijal. Pretpostavimo li isti aktivitet  $Na^+$  iona u oba hidratizirana sloja, onda će i difuzijski potencijali  $E_3$  i  $E_4$  (Sl. 3.18 (b)) biti jednaki, ali suprotnog predznaka, pa će se poništiti. Budući da je aktivitet vodikovih iona unutarnje otopine stalan, i potencijal  $E_2$  je konstantan, pa slijedi da promjena potencijala staklene membrane, zapravo ukupna razlika potencijala na staklenoj membrani, ovisi samo o promjeni aktiviteta vodikovih iona u ispitivanoj (vanjskoj) otopini.

Ako se staklena membrana nakon kondicioniranja dovede u kontakt s otopinom koja sadrži  $H^+$  ione, aktiviteti vodikovih iona između unutarnje i vanjske otopine razlikuju se. Zbog te razlike počet će se izmjenjivati ioni  $H^+$  dok se ne izjednače elektrokemijski potencijali u obje faze, tj. dok se ne zadovolji jednažba (3.132).

Potencijal membrane mjeri se preko unutarnje referentne elektrode čiji je potencijal konstantan. Zato je potencijal staklene elektrode iskazan relacijom:

$$E = \text{konst.} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} . \quad (3.133)$$

Za relaciju (3.133) pri 25 °C možemo pisati:

$$E = \text{konst.} + 0,059 \text{ V } \log a_{H^+} , \quad (3.134)$$

gdje je  $a_{H^+}$  aktivitet vodikovih iona u ispitivanoj otopini. U konstanti su sadržane sve stalne vrijednosti razlike potencijala na svim graničnim površinama, od metala unutarnje referentne elektrode do vanjske površine membrane. Vrijednost konstante utvrđuje se kalibriranjem ćelije pomoću standardnih otopina pufera poznatog pH. Staklena elektroda ima Nernstov odziv na  $H^+$  ione. Potencijal staklene elektrode linearno se mijenja s logaritmom aktiviteta vodikovih iona s nagibom od 59 mV za jedinicu pH, odnosno za promjenu aktiviteta  $H^+$  iona za deset puta potencijal se promijeni za 59 mV.

### 3.4.9.2. Ion-selektivne elektrode s čvrstom membranom

Osim stakla, kao aktivni element, 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  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  i  $\text{CN}^-$ .

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:

$$E = \text{konst.} \pm \frac{2,303 RT}{z_A F} \log a_A, \quad (3.135)$$

gdje je  $a_A$  aktivitet aktivnog iona i  $z_A$  njegov naboj. Predznak plus u relaciji (3.135) 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. Tako je membrana izrađena od  $\text{Ag}_2\text{S}$  selektivna za ione  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Hg}_2^{2+}$ , jer ion jednovalentne žive tvori teško topljivi sulfid.

Čvrste homogene membrane izrađuju se kao pločice monokristala ili polikristalne prešane pločice debljine  $\approx 3$  mm. Od pločice monokristala izrađuje se fluorna (pF)-elektroda. Aktivna je tvar membrane monokristal  $\text{LaF}_3$  koji je dopiran s malom količinom  $\text{Eu}^{2+}$  iona. Tako se u kristalnoj strukturi stvaraju fluoridne šupljine i na taj način ostvaruje električna ionska provodnost kroz membranu nužna za rad membranske elektrode. Elektroda ima izvanrednu selektivnost za  $\text{F}^-$  ione. Ostali anioni, osim  $\text{OH}^-$  iona, utječu vrlo slabo na potencijal elektrode. Ta elektroda upotrebljava se i za neizravno određivanje velikog broja kationa koji s fluorid ionom tvore stabilne komplekse ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Th}^{4+}$  i drugi).

Druge homogene čvrste membrane izrađuju se od taloga, odnosno polikristalnog praha  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{AgSCN}$  u obliku prešane pločice. Elektrode se izrađuju cementiranjem pločice membrane u stakleni ili plastični (PVC, epoksi-smola, polipropilen, teflon) nosač elektrode. *Kao i kod staklene elektrode, električni kontakt s*

*unutarnjom stranom membrane ostvaruje se preko elektrolitne otopine u koju se uranja unutarnja referentna elektroda.*

Prije upotrebe te elektrode nije potrebno kondicionirati uranjanjem u otopinu iona za koji su selektivne. Brzi odziv imaju elektrode s fino poliranom površinom membrane. Stoga se oštećene (izgrebene) površine membrane bruse finim brusnim papirom i na kraju poliraju finim dijamantnim ili  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prahom na mekim vlaknastim podlogama.

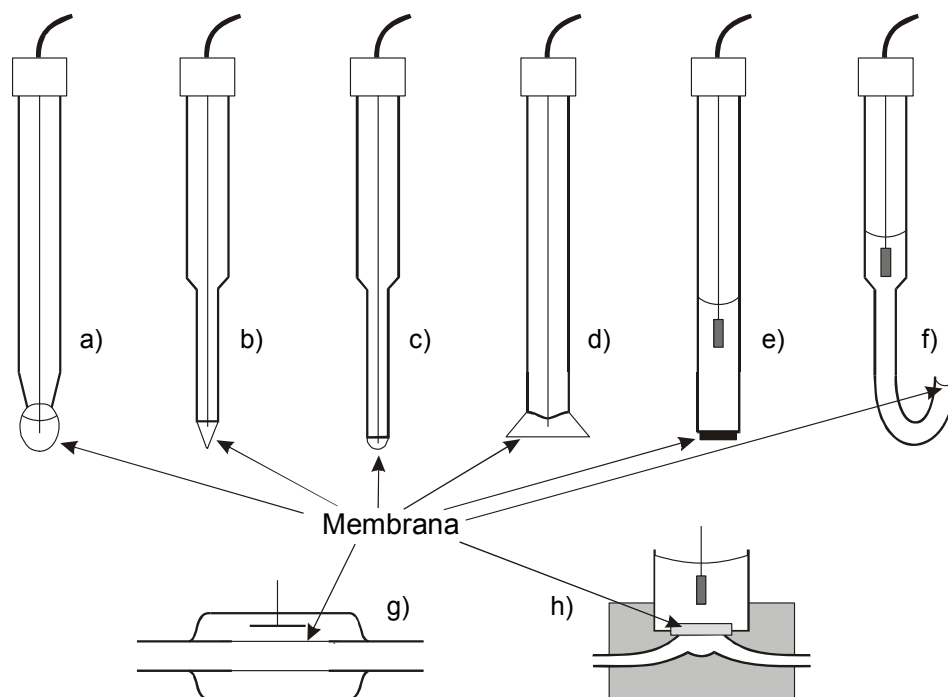
#### *Selektivne elektrode s heterogenom čvrstom membranom*

Kod selektivnih elektroda s heterogenom čvrstom membranom aktivna tvar membrane, tj. kristalna krutina dispergirana je u čvrstom, elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu. Kao nosivi materijal najviše se upotrebljava silikonska guma, koja daje čvrstu i elastičnu membranu, i polimerni materijali na osnovi polietilena, polistirena i dimetilpolisiloksana. Te membrane pripremaju se miješanjem aktivnog materijala sa silikonskom gumom ili drugim nosivim materijalom i zatim prešaju u pločice debljine ~ 0,5 mm. Nakon otvrdnjavanja membrane se lijepe na otvor staklenog ili plastičnog nosača. *Električni kontakt ostvaruje se na isti način kao i u homogenih čvrstih membrana, tj. preko unutarnje elektrolitne otopine i unutarnje referentne elektrode.*

Selektivne elektrode s heterogenom membranom upotrebljavaju se za određivanje iona  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  i  $\text{S}^{2-}$ . Te elektrode moraju se prije upotrebe kondicionirati u 0,1 M otopini iona za koje su selektivne, a pokazani su na sl. 3.20.

#### 3.4.9.3. 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 otopljenu u hidrofobnom otapalu. Hidrofobna tekućina membrane odijeljena je od ispitivane otopine dijafragmom, odnosno poroznom staklenom ili keramičkom pločicom. Na taj način sprečava se mehaničko miješanje nevodene otopine tekuće membrane s ispitivanom vodenom otopinom, ali je istodobno omogućen prijelaz iona iz jedne faze u drugu. Kao aktivne tvari u tekućim membranama upotrebljavaju se stvaraoci 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.

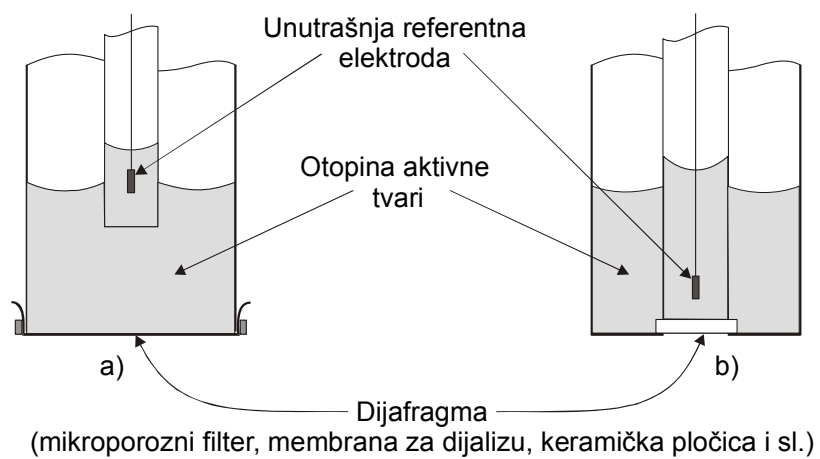


**Slika 3.20.** Izvedbeni oblici elektroda s čvrstom membranom:

- a) uobičajeni kuglasti oblik najčešći kod staklenih elektroda, b) šiljasti oblik za utiskivanje u polutvrde materijale (sir, meso i sl.), 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.

Najpoznatija selektivna elektroda s tekućom membranom jest elektroda selektivna za ione  $\text{Ca}^{2+}$ . Kao hidrofobna otapala za aktivnu tvar upotrebljavaju se različita otapala. Najčešće je to dioktil-fenilfosfonat. Aktivna tvar, tj. stvaralac kompleksa jest natrijeva sol alkil-estera fosfatne kiseline ( $\text{RO}_2\text{PO}_2 \text{Na}^+$ , gdje je R alifatski lanac s 8-18 atoma ugljika). Ako se aktivna tvar otopi u manje polarnom otapalu, kao što je dekanol, tada je selektivnost elektrode za sve divalentne katione praktično ista. Ta elektroda ima jednaku osjetljivost za ione  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  pa se upotrebljava za mjerenje *tvrdooće vode*. Komercijalno se proizvode i elektrode s tekućom membranom za ione  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  i  $\text{Cl}^-$ .

S unutarnje strane pločice nalazi se elektrolitna otopina u koju je uronjena referentna elektroda preko koje se mjeri potencijal elektrode (sl. 3.21 (b)). Tekuća membrana osjetljiva je na onečišćenja tvarima iz ispitivane otopine. Proizvode se i elektrode s aktivnom tvari imobiliziranom u hidrofobnoj polimernoj membrani. Te su elektrode robusnije i imaju bolja svojstva od elektroda s tekućom membranom.



**Slika 3.21.** Selektivne elektrode s tekućom membranom: a) starija izvedba s celuloznom dijafragmom za dijalizu ima velik električni otpor i sporijeg je odziva, b) načelo suvremene izvedbe s keramičkom pločicom kao dijafragmom, manjeg električnog otpora i bržeg odziva.

#### 4. STRUKTURA MEĐUFAZNE GRANICE ČVRSTO-KAPLJEVINA

Područje površine uz čvrstu fazu koja je u kontaktu s kapljevnom i čija se svojstva razlikuju od unutrašnjosti obje faze naziva se međufaza. Na strukturu međufaze utječu elektroni, molekule otapala i ionske i molekulske vrste čija se raspodjela i lokalna koncentracija mijenja s udaljenosti, idući od površine metala prema unutrašnjosti elektrolita. 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.

##### 4.1. Elektrokemijski dvosloj

Kada se dvije vodljive faze, na primjer metal i elektrolitna otopina dovedu u međusobni kontakt, odmah dolazi do prijelaza elektrona s jedne faze na drugu zbog tendencije sustava za uspostavljanjem dinamičke ravnoteže u kojoj se izjednačuju elektrokemijski potencijali između dviju faza u dodiru. Tijekom te izmjene zbog prisutnosti viška naboja na obje strane granice faza, negativnog na jednoj i pozitivnog na drugoj, stvara se međufazno područje dvosloja i uspostavlja se ravnotežni potencijal. S obzirom da struktura i raspodjela naboja u dvosloju utječu na elektrokemijske procese, vrlo je važno poznavanje izgradnje međufazne granice.

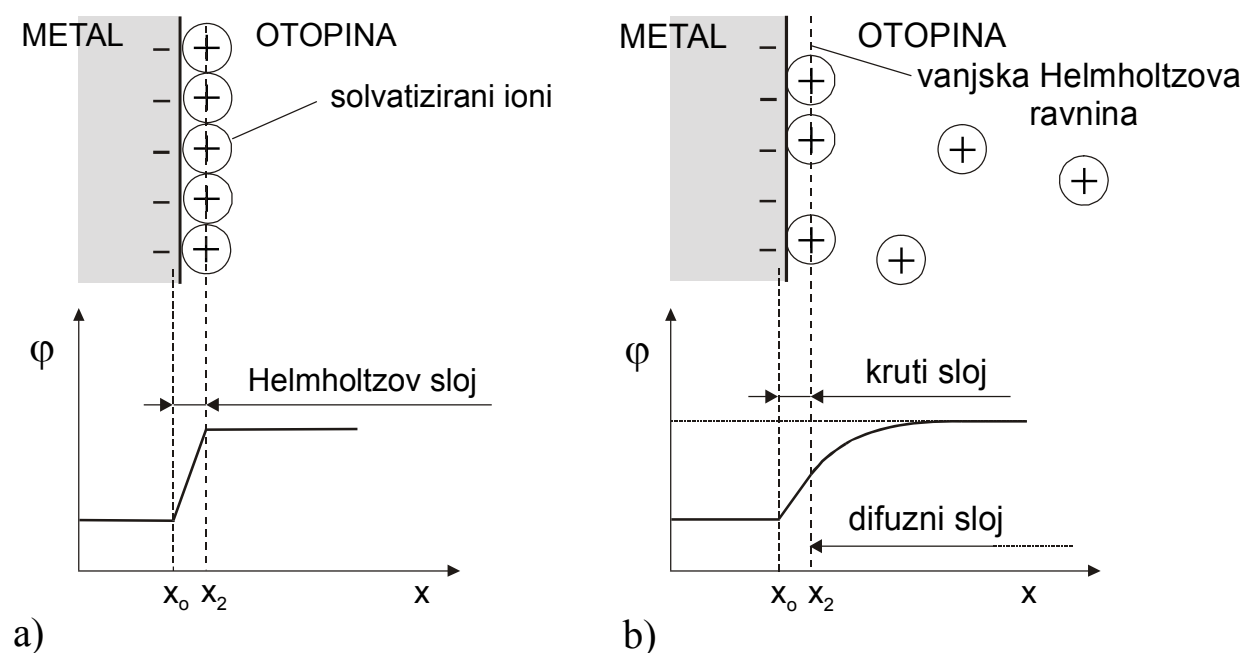
Električna svojstva dvosloja određena su slojem dipola i viškom naboja na obje strane međufazne granice. Na površini metala nalaze se elektroni koji na osnovi svoje kinetičke energije strše malo izvan položaja centara metalnih iona. Takav poredak metalnih iona i elektrona stvara na površini metala sloj dipola, čiji je negativni naboj ( $e^-$ ) usmjeren prema elektrolitu, a pozitivni naboj ( $M^+$ ) prema unutrašnjosti metalne faze. Isto tako, na strani elektrolita slojevi su dipola vode i/ili drugih otapala.



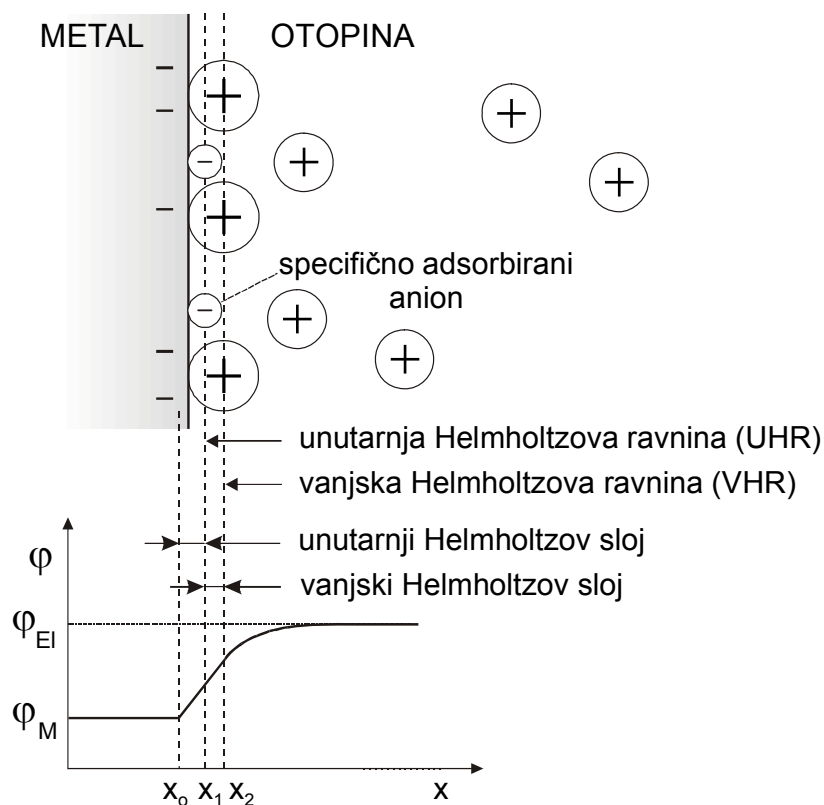
### 4.1.1. Struktura elektrokemijskog dvosloja

Prve predodžbe o izgradnji međufazne granice metal-elektrolit razvio je Helmholtz. Prema njemu, međufazna granica ima svojstva dvosloja koji se sastoji od naboja na površini metala i ekvivalentne količine suprotno nabijenih iona na strani elektrolita (sl. 4.1 (a)). Dvosloj izgrađen prema predodžbama Helmholtza trebao bi pokazivati svojstva električnog pločastog kondenzatora s konstantnim kapacitetom. Međutim, usporedba između teorije i eksperimenata pokazala je mnogobrojna neslaganja; na primjer eksperimentalnu činjenicu da se kapacitet mijenja s promjenom elektrodnog potencijala i koncentracijom iona u otopini, teorija nije mogla objasniti.

Kasnije su Gouy i Chapman proširili Helmholtzovu predodžbu na taj način da su za elektrolitni dio dvosloja pretpostavili prostorno-statističku raspodjelu iona (sl. 4.1 (b)). 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. Prema modelu Gouya i Chapmana izračunati kapaciteti daju, u razrijeđenoj otopini, bolju ovisnost kapaciteta o potencijalu u odnosu na model pločastog kondenzatora; međutim, kvantitativna slaganja nisu bila zadovoljavajuća. Daljnji razvoj teorije dvosloja pokazao je da se oba opisana modela mogu uzeti kao granični slučajevi realne strukture dvosloja. Sternu pripada zasluga da je objedinio obje predodžbe o izgradnji elektrokemijskog dvosloja u jednu teoriju koja u osnovnim crtama vrijedi i danas (sl. 4.1 (b) i 4.2).



Slika 4.1. Izgradnja elektrokemijskog dvosloja: a) prema Helmholtzu, b) prema Gouy-Chapmanu i Sternu.

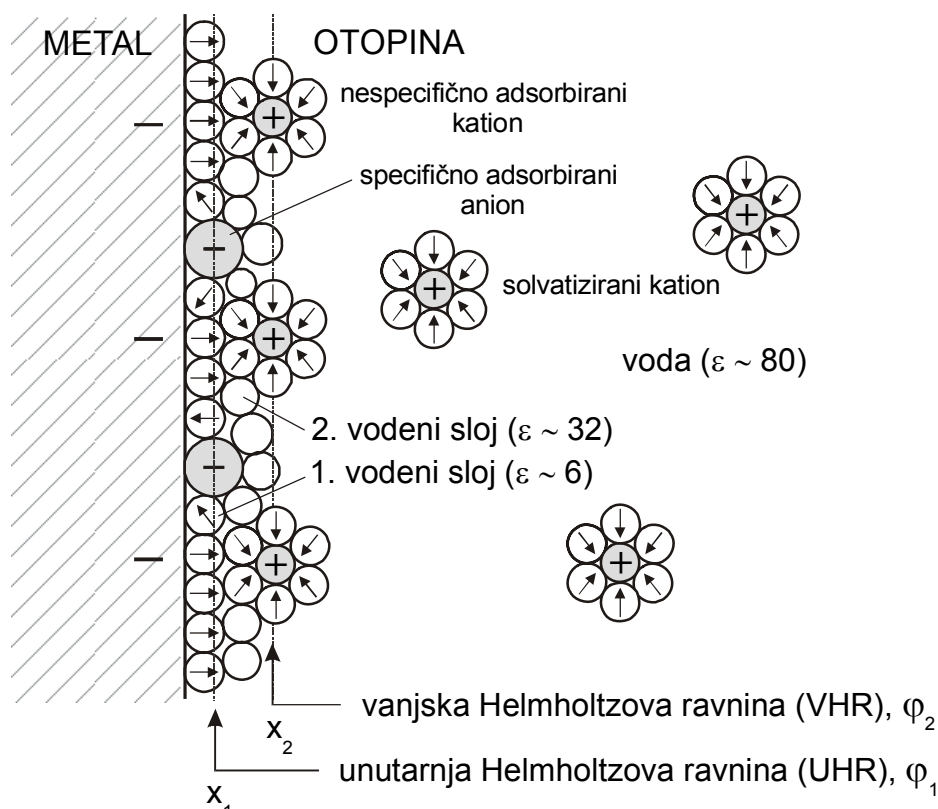


Slika 4.2. Izgradnja elektrokemijskog dvosloja prema Sternu i Grahameu.

Prema toj teoriji, elektrokemijski dvosloj sastoji se od dva dijela:

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

Veoma važna eksperimentalna istraživanja za objašnjenje strukture elektrokemijskog dvosloja proveo je Graham na živinoj elektrodi. Pokazano je da se anioni i kationi u dvosloju ponašaju različito. Anioni su općenito manje hidratizirani i mogu izravno stupiti u uzajamno djelovanje s površinom metala (sl. 4.2. i 4.3).



Slika 4.3. Različito ponašanje aniona i kationa u elektrokemijskom dvosloju.

#### 4.1.2. Elektrokapilarna krivulja i termodinamika elektrificirane granice faza

Pojave na međufaznoj granici najčešće su uvjetovane složenim utjecajima strukture međufaznog područja i svojstvima elektrodnih procesa koji se na njoj događaju. Da bi se mogla istraživati samo struktura, nužno je imati sustave u kojima ne dolazi do Faradayske reakcije, a s obzirom na činjenicu da se struja  $j$  koja teče kroz međufaznu granicu može podijeliti u dvije komponente: Faradaysku gustoću struje  $j_F$  i struju koja se troši za nabijanje dvosloja  $j_{dl}$ , kada se elektrodi narine neki vanjski potencijal:

$$j = j_F + j_{dl} . \quad (4.1)$$

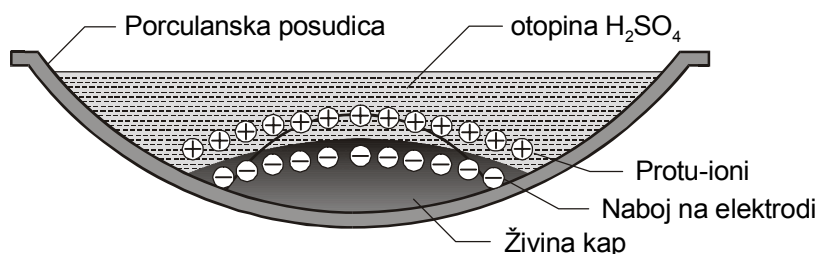
Sustave u kojima je  $j_F = 0$  Grahame i Whithney nazvali su *idealno polarizibilne elektrode*. Idealno polarizibilna elektroda je na primjer metalna živa u dodiru s elektrolitom koji ne sadrži njene ione, na primjer otopinom KCl, NaF ili HCl. Ako se mjeri potencijal Hg-elektrode prema nekoj referentnoj elektrodi, na primjer standardnoj vodikovoj elektrodi, dobiva se članak:



koji pri otvorenom krugu nema napona, što znači da je vodikova elektroda "nametnula" svoj potencijal živi. Ako se izvana narine napon na taj članak, tako da se živa priključi na negativni pol izvora istosmjernog napona, narinuti napon kompenzirat će se tako da će se za odgovarajući iznos promijeniti potencijal žive, stoga kroz članak ne prolazi struja. Ako se polovi obrnu i kada se narine potencijal veći od  $+0,2\text{V}$  vs. SVE, površina žive počinje se oksidirati. Događa se Faradajev proces i živa se prestaje ponašati kao idealno polarizibilna elektroda. Na sličan način, svaki metal može se ponašati kao idealno polarizibilna elektroda ako mu se narine dovoljno negativan potencijal da se ne oksidira, a ipak dovoljno pozitivan da se na njemu ne odvija proces redukcije, na primjer razvijanje vodika. Područje potencijala u kojem su ispunjeni ti uvjeti naziva se *područje dvosloja*.

Promjenom potencijala žive u odnosu na elektrolitnu otopinu mijenja se energija površinskog stanja na međufaznoj granici. Ta promjena izravno se izražava kao promjena *površinske napetosti*  $\sigma$ . Kvantitativni podaci o strukturi dvosloja dobiveni su gotovo isključivo na živinoj elektrodi. Lippman je spoznao da površinska napetost žive ovisi o narinutom potencijalu, odnosno o naboju dovedenom na površinu žive. Elektroda od žive kao metal u tekućem stanju ima prednost u odnosu na krute metale jer se njena površinska napetost može lako mjeriti. Površinska napetost žive je mjera za energiju potrebnu da se nadvladaju privlačne sile koje uvjetuju da kap žive zauzme oblik s najmanjom površinom. Ako na površini ne postoji višak naboja, površinska napetost dostiže maksimum. Dovođenje viška električnog naboja na metalnu površinu, tj. povećanje sadržaja električne energije mora uzrokovati smanjenje površinske napetosti zbog uzajamnog odbijanja tih naboja (sl. 4.4). Što je veći višak naboja na površini, to se jače snižava površinska napetost. Ovo vrijedi kako za pozitivne tako i za negativne površinske naboje. Uzimajući u obzir da iznos kapilarne depresije žive u tankim kapilarama ovisi o površinskoj napetosti, narivavanje potencijala, tj. dovođenje naboja na Hg-elektrodu koja je u dodiru s elektrolitom u nekoj kapilari uzrok je pomicanja meniskusa žive u njoj. Tu pojavu, tzv. *elektrokapilarnost* prvi je kvantitativno proučavao Lippman upotrebljavajući *kapilarni elektrometar*. Pomoću tog uređaja jednostavne izvedbe promjena površinske napetosti u ovisnosti o potencijalu može se izračunati iz promjene visine meniskusa žive u kapilari ili iz promjene visine stupca potrebnog za održavanje meniskusa na određenoj visini tijekom polarizacije Hg-elektrode. Grafički prikaz dobivene ovisnosti površinske napetosti  $\sigma$  o potencijalu  $E$  naziva se *elektrokapilarna krivulja*. Tok ove krivulje za niz razrijeđenih elektrolitnih otopina ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KOH}$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) gotovo je neovisan o ionskoj vrsti i čini simetričnu parabolu prikazanu na sl. 4.5.

Međutim, kada se na površinu žive adsorbiraju površinski aktivni ioni, na primjer  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}^{2+}$  i drugi čija adsorpcija nije elektrostatske prirode i nema izravnu vezu s njihovim nabojem, tok elektrokapilarne krivulje gubi simetričnost, a elektrokapilarni maksimum u pravilu se snižava.

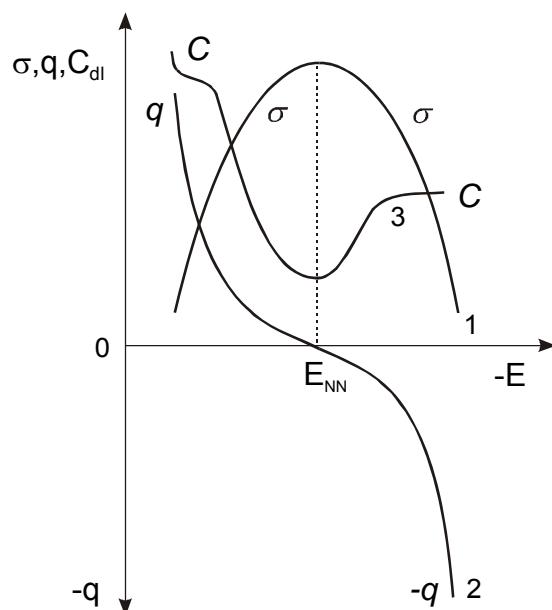


**Slika 4.4.** Smanjenje površinske napetosti (izravnavanje) površine živine kapi tijekom formiranja elektrokemijskog dvosloja – elektrokapilarna depresija.

Uzajamna veza između površinske napetosti, potencijala i viška naboja prisutnih na živinjoj površini može se izvesti iz termodinamičkih razmatranja i taj odnos označava se kao **prva Lippmanova jednadžba**:

$$\left( \frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} \right)_{p, T, \mu} = -q_M = q_{El} \quad (4.2)$$

gdje je:  $\sigma$  površinska napetost žive  $q_M$  višak naboja po jedinici površine metala,  $q_{El}$  višak naboja u otopini (tzv. gustoća naboja), a supskript označava konstantnost uvjeta tlaka, temperature i kemijskih potencijala svih prisutnih vrsta. Prema tome, Lippmanova jednadžba (4.2) je samo specifičan slučaj opće termodinamičke jednadžbe granične površine u kojoj se višak naboja dobiva kao tangenta na elektropilarnu krivulju. (Iz opće termo-dinamičke jednadžbe graničnih površina slijedi da su promjene površinske napetosti proporcionalne promjenama električnog, odnosno termodinamičkog potencijala. Faktori proporcionalnosti predstavljaju višak električnog naboja, odnosno relativne viškove danih vrsta na međufaznoj granici u odnosu na unutrašnjost faze. Ti viškovi se stoga mogu dobiti kao parcijalne derivacije površinske napetosti po električnom naponu.)



**Slika 4.5.** Skicirani prikaz ovisnosti površinske napetosti (1), viška naboja na površini metala (2) i diferencijalnog kapaciteta (3) o potencijalu za sustav Hg-elektrolit.

Kako u sustavu Hg-elektrolit vrijedi zakon o elektroneutralnosti, višak naboja na metalnoj strani međufazne granice mora biti kompenziran suprotnim nabojima na strani otopine. Ako na strani metala prevladavaju negativni naboji, tada će se na strani otopine nalaziti više kationa nego aniona, a obrnuto će biti ako su na metalnoj strani u višku pozitivni naboji.

U maksimumu elektrokapilarne krivulje:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = -q = 0, \quad (4.3)$$

tj. 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**  $E_{NN}$ .

Potencijal nultog naboja čini točku u kojoj se mijenja predznak naboja površine metala u odnosu na otopinu. Ovo ima utjecaja na kinetiku elektrodnog procesa, kao i na adsorpciju iona, adsorpciju neutralnih molekula iz elektrolitne otopine, hidrofilnost površine metala i dr. Stoga je u mnogim slučajevima primjerenije označavati potencijal jedne elektrode u odnosu na njen potencijal nultog naboja, nego u odnosu na potencijal proizvoljno izabrane, na primjer standardne vodikove elektrode (vodikova skala).

Kako je na krutim površinama nemoguće izravno mjeriti površinsku napetost za određivanje  $E_{NN}$ , razvijeno je niz drugih metoda. Najčešće se primjenjuje mjerenje kapaciteta dvosloja u funkciji potencijala metodom impedancije. U pravilu, minimum krivulje ovisnosti kapaciteta o potencijalu odgovara elektrokapilarnom maksimumu, tj. potencijalu nultog naboja. Osim toga, moguće je primjenjivati mjerenje kuta močenja, koji zatvara mjehur plina s površinom metala uz koju je priljubljen, mjerenje tvrdoće metala u funkciji potencijala, mjerenja adsorpcije iona, koja - u ovisnosti o potencijalu - treba pokazati minimum na potencijalu  $E_{NN}$ , ili druge metode koje bi bile ovisne o površinskoj energiji ili o naboju površine. Potencijali nultog naboja za neke metale u različitim elektrolitima prikazani su u tablici 4.1.

**Tablica 4.1.** Potencijali nultog naboja za pojedine metale u različitim vodenim otopinama elektrolita na sobnoj temperaturi.

Metal	$E_{NN}$ / V vs. SVE	Otopina	Metoda
Cd	-0,90	0,005 M KCl	minimum kapaciteta
Pb	- 0,62	0,1 M NaCl	maksimum tvrdoće
Fe	-0,37	0,0005 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	minimum kapaciteta
Hg	-0,19	razne razrijeđene otopine s malom specifičnom adsorpcijom	
Ag	0,05	0,1 M KNO <sub>3</sub>	adsorpcija
Pt	0,15	0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	adsorpcija

Vrijednost  $E_{NN}$  platine mora se smatrati uvjetnom s obzirom da se, prema Frumkinu, platina u vodenim otopinama niti u području dvosloja ne može potpuno osloboditi apsorbiranog vodika ili kisika.

Na potencijalima nultog naboja navedenim u tablici 4.1. na elektrodama se ne događa Faradayska reakcija. Prema tome, niti napon galvanskog članka koji bi bio sastavljen od dvije elektrode na  $E_{NN}$  ne bi bio rezultat postojanja reakcije članka. Slijedi da  $E_{NN}$  pa niti napon ovakvog članka ne ovisi o vrsti i koncentraciji elektrolita. U suštini situacija odgovara onoj kada su dva metala u dodiru i kada se uspostavlja kontaktni potencijal  $U_k$  (vidi poglavlje 1). Ovo se temelji na činjenici da je energija slobodnih elektrona različita u raznim metalima, tj. Fermijeve energije i izlazni radovi za pojedine metale se razlikuju. Stoga mora postojati izravna ovisnost između potencijala nultog naboja  $E_{NN}$  i izlaznog rada elektrona iz metala  $\Phi_M$ .

Ako se narine napon na idealno polarizibilnu elektrodu, tada kroz međufaznu granicu teče struja  $j_{dl}$ , čija je posljedica samo nabijanje dvosloja. Diferencijalni kapacitet dvosloja može se definirati kao odnos:

$$\frac{dq}{d\varphi} = C_d. \quad (4.4)$$

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

$$-\partial\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\varphi}\right)/\partial\varphi = -\frac{d^2\sigma}{d\varphi^2} = \frac{dq}{d\varphi} = C_d. \quad (4.5)$$

Ovaj odnos poznat je kao **druga Lippmanova jednadžba**. Jednadžba (4.5) može se pisati i u obliku iz kojeg se vidi postojanje izravne proporcionalnosti između viška naboja i potencijala. Faktor proporcionalnosti odgovara kapacitetu kondenzatora paralelnih ploča, koji bi zamijenio međufaznu granicu Hg-elektrolit:

$$dq = C_d d\varphi. \quad (4.6)$$

Naboj elektrode  $q$  pri potencijalu  $\varphi$  dobiva se integriranjem diferencijalnog kapaciteta s potencijalom kao integracijskom varijablom polazeći od potencijala nultog naboja:

$$\int_0^q dq = \int_{\varphi_{\max}}^{\varphi} C_d d\varphi \quad (4.7)$$

$$q = C(\varphi - \varphi_{\max}) = -\frac{d\sigma}{d\varphi} \quad (4.8)$$

ili

$$C = \frac{q}{\varphi - \varphi_{\max}}, \quad (4.9)$$

gdje je  $C$  integralni kapacitet dvosloja.

Ako se jednadžba (4.8) integrira još jedanput, dobiva se jednadžba elektrokapilarne krivulje:

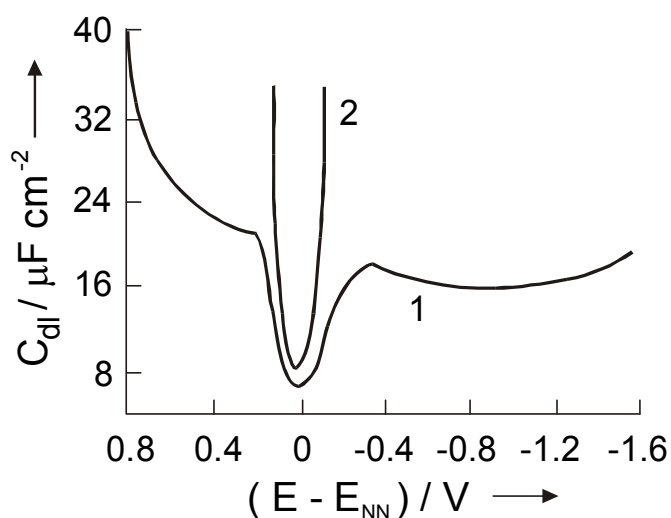
$$\sigma_{\max} - \sigma = \frac{C}{2}(\varphi - \varphi_{\max})^2, \quad (4.10)$$

koja opisuje tok parabole s točkom nultog naboja kao maksimumom.



Krivulje na sl. 4.5. tipične su za otopine elektrolita koje ne sadrže površinski aktivne ione. Slika 4.6. pokazuje tok krivulje kapaciteta za sustav Hg/NaF. Krivulja kapaciteta u ovisnosti o dovedenom naboju ima sljedeći tok: ako se metalnoj površini dovedu pozitivni naboji, tada su zbog izjednačavanja naboja na strani otopine anioni u višku. Kapacitet u pozitivnom dijelu krivulje dostiže vrijednosti do  $40 \mu\text{F cm}^{-2}$ . Smanji li se višak pozitivnog naboja, tada se i kapacitet smanjuje i postiže svoj minimum u točki nultog naboja. Kako na površini metala granični slojevi dipola otapala zadržavaju određenu orijentaciju i u točki nultog naboja, kapacitet elektrokemijskog dvosloja nije nula. Ako se površina metala nabija negativno, tada se kapacitet elektrokemijskog dvosloja povećava i dostiže graničnu vrijednost od  $20 \mu\text{F cm}^{-2}$ . U tom području potencijala na strani elektrolita nalaze se kationi u višku za izjednačavanje viška negativnih naboja na elektrodi.

Mjerenja površinske napetosti kao i mjerenja kapaciteta dvosloja daju suglasne rezultate za potencijal nultog naboja na površini žive. Obiman eksperimentalni materijal Frumkina i njegovih suradnika pokazao je da je potencijal nultog naboja karakteristična konstanta metala, ali na nju mogu utjecati dipoli otapala.



**Slika 4.6.** 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.

### 4.1.3. 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. Za model vrijede sljedeće jednadžbe:

$$q = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\ell} (\varphi_M - \varphi_{El}) \quad (4.11)$$

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\ell}, \quad (4.12)$$

gdje je:  $q$  - gustoća naboja na obje strane fazne granice;  $\ell$  - udaljenost između dviju ravnina naboja,  $C$  - kapacitet po jedinici površine,  $M$  - metal i  $El$  - otopina.

Teorija Gouya i Chapmana uzima u obzir ovisnost kapaciteta dvosloja o koncentraciji, pri čemu se uvodi gustoća naboja iona. Pretpostavlja se da je naboj točkast, a konačne udaljenosti do kojih se proteže utjecaj ionskih naboja zanemaruju se. Teorija uzima u obzir samo elektrostatska uzajamna djelovanja naboja na obje strane međufazne granice, ali ne čini nikakve pretpostavke o specifičnim svojstvima iona i njihovoj diskretnoj raspodjeli naboja, kao niti o svojstvima dielektrika u neposrednoj blizini međufazne granice. Dok na strani otopine elektrostatskom uzajamnom djelovanju naboja sa suprotno nabijenom površinom metala odgovara usmjerena sila, termičko gibanje djeluje joj nasuprot, tako da to rezultira **difuznom raspodjelom** naboja ispred nabijene metalne površine.

Maxwell-Boltzmanov zakon raspodjele daje koncentraciju iona  $c_{\pm}$  u ovisnosti o potencijalu  $\varphi$  u odnosu na neku beskonačno udaljenu točku u unutrašnjosti elektrolita. **Gustoća prostornog naboja**  $\rho$ , u difuznom dijelu dvosloja na idealno polarizibilnoj elektrodi, dobiva se kao suma naboja na svim ionima koji se nalaze u promatranom elementu volumena:

$$\rho = F \sum z_{\pm} c_{\pm el} \exp\left[-\frac{z_{\pm} F (\varphi_x - \varphi_{el})}{RT}\right], \quad (4.13)$$

gdje je  $\varphi_x$  potencijal na nekoj udaljenosti  $x$ ,  $\varphi_{El}$  referentni potencijal u unutrašnjosti elektrolita, a  $c_{\pm}$  množinska koncentracija iona u unutrašnjosti otopine. S druge strane

potencijal i gustoća prostornog naboja povezani su Poissonovom jednađbom u jednodimenzijском obliku:

$$\nabla^2 \varphi = \frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_r \varepsilon_0}, \quad (4.14)$$

Ako se jednađba (4.13) uvrsti u jednađbu (4.14), dobiva se Poisson-Boltzmannova jednađba:

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{F}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \sum z_{\pm} c_{\pm \text{el}} \exp\left[-\frac{z_{\pm} F (\varphi_x - \varphi_{\text{el}})}{RT}\right]. \quad (4.15)$$

Jednađba (4.15) može se integrirati ako se primjenjuje identitet:

$$2 \frac{d^2 \varphi}{dx^2} = \frac{d}{d\varphi} \left( \frac{d\varphi}{dx} \right)^2 \quad (4.16)$$

i uvede rubni uvjet:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \varphi = 0$$

koji proizlazi iz definicije potencijala:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0$$

i koji odražava činjenicu da su na velikim udaljenostima promjene potencijala zanemarivo malene. Integriranjem jednađbe (4.15) 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 (sl. 4.1):

$$\left( \frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=x_2} = \pm \left\{ \frac{2RT}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \sum c_{\pm} \left[ \exp\left( \frac{-z_{\pm} F \varphi_2}{RT} \right) - 1 \right] \right\}^{1/2}. \quad (4.17)$$

Uz pozitivan naboj elektrode  $\varphi > 0$ ,  $\frac{d\varphi}{dx}$  je  $< 0$  i samo negativan predznak u jednađbi (4.17) ima smisla. Jednađba (4.17) iskazuje jakost polja u funkciji potencijala u odnosu na referentni potencijal  $\varphi_{\text{El}}$  u unutrašnjosti elektrolitne otopine i sadrži Sternovu pretpostavku da se ioni mogu približiti samo na udaljenost  $x_2$  od površine metala, tj. do vanjske ravnine Helmholtzovog dijela dvosloja kojoj odgovara potencijal  $\varphi_2$ . Dalje vrijedi Gaussov zakon elektrostatike:

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=x_2} = \frac{q_d}{\varepsilon_r \varepsilon_0}, \quad (4.18)$$

gdje je  $q_d$  gustoća naboja u difuznom dijelu dvosloja. Iz jednadžbi (4.17) i (4.18) slijedi:

$$q_d = -\left\{2RT\varepsilon_r\varepsilon_0 \sum c_{\pm} \left[ \exp\left(-\frac{z_{\pm}F\varphi_2}{RT}\right) - 1 \right]\right\}^{1/2}. \quad (4.19)$$

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

$$q_d = -(8RTc\varepsilon_r\varepsilon_0)^{1/2} \sinh\left(\frac{zF\varphi_2}{2RT}\right). \quad (4.20)$$

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

$$q_d = -q_M, \quad (4.21)$$

gdje je  $q_M$  gustoća naboja na površini metala. Za vodenu otopinu pri 25 °C dobiva se s  $\varphi_{el} = 0$  (4.7):

$$q_d / \mu C \text{cm}^{-2} = -11,72\sqrt{c} \sinh(19,46z\varphi_2) \quad (4.22)$$

( $c$  u mol L<sup>-1</sup>;  $\varphi_2$  u V).

Diferencijalni kapacitet difuznog dijela dvosloja definira se odnosom:

$$C_d = -\frac{dq_d}{d\varphi_2} \quad (4.23)$$

Iz jednadžbi (4.20) i (4.22) slijedi:

$$C_d = \frac{zF}{RT} (2RTc\varepsilon_r\varepsilon_0)^{1/2} \cosh\left(\frac{zF}{2RT}\varphi_2\right) \quad (4.24)$$

odnosno pri 25 °C:

$$C_d = 228,5z\sqrt{c} \cosh(19,46z\varphi_2) \quad (4.25)$$

( $c$  u mol L<sup>-1</sup>;  $\varphi_2$  u V)

Ako vrijedi teorija Gouya i Chapmana, morao bi odnos kapacitet-potencijal zadovoljavati cosh-funkciju, kako je prikazano krivuljom 2 na sl. 4.6. To je samo u razrijeđenim otopinama bez specifične adsorpcije i u blizini točke nultog naboja približno ispunjeno.

Debljina difuznog dijela dvosloja u točki nultog naboja je maksimalna i opada s povećanjem koncentracije elektrolita. Pri velikim ionskim jakostima postoji, u biti, samo još kruti dio dvosloja debljine od  $10^{-7}$  do  $10^{-8}$  cm. 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 za Debyevu duljinu  $L$ :

$$L = \left( \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 kT}{e_0 F \sum c_i z_i^2} \right)^{1/2} . \quad (4.26)$$

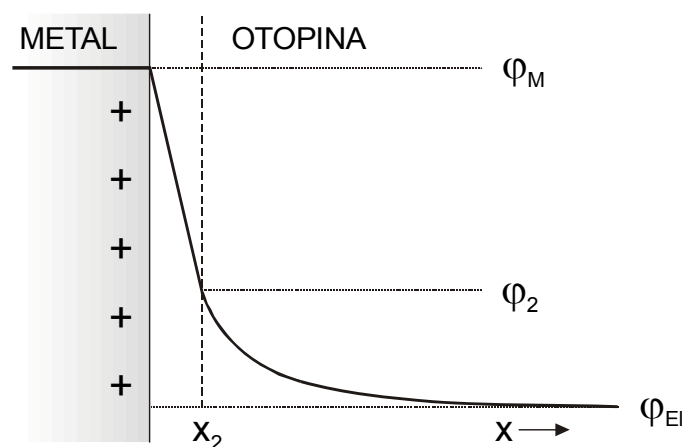
$1/\kappa$ , odnosno  $L$  je udaljenost na kojoj potencijal, pri eksponencijalnom toku, u odnosu na unutrašnjost elektrolitne otopine padne na  $1/e = 0,368$  vrijednosti koju je imao na vanjskoj Helmholtzovoj ravnini  $x_2$ , sl. 4.1 (b) i 4.2. Jednadžba (4.26) vrijedi za male vrijednosti  $\varphi_2 - \varphi_{El}$ .

Pri visokim koncentracijama elektrolita ili gustoćama naboja na metalnoj elektrodi svojstva dvosloja pretežno su određena njegovim krutim dijelom. Iz podjele potencijala na dva dijela (sl. 4.7) slijedi:

$$\frac{d(\varphi_M - \varphi_{el})}{dq_M} = \frac{d(\varphi_M - \varphi_2)}{dq_M} + \frac{d(\varphi_2 - \varphi_{el})}{dq_M} , \quad (4.27)$$

odnosno

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_d} . \quad (4.28)$$



Slika 4.7. Tok potencijala u krutom i difuznom dijelu dvosloja.

Spoznaje o dvosloju potječu pretežno od istraživanja na živinoj elektrodi, kod koje može biti dobiven  $q_M$  i druge veličine iz elektrokapilarne krivulje. Međutim, potvrda modela koji se temelji na jednadžbama (4.20) i (4.28), odnosno (4.24) stvarala je poteškoće jer se kapacitet krutog, Helmholtzovog dijela dvosloja  $C_H$  ne može izravno mjeriti. Graham je odredio  $C_H$  živine elektrode pomoću mjerenja kapaciteta u koncentriranoj otopini NaF kod dovoljne udaljenosti od potencijala nultog naboja. NaF se specifično ne adsorbira. Kapacitet dvosloja,  $C_{dl}$  je u tim mjerenjima uglavnom određen preko kapaciteta krutog dijela dvosloja  $C_H$ . Pomoću izračunatih vrijednosti  $C_d$  prema jednadžbi (4.24) korigirane su mjerene vrijednosti kapaciteta. U novije vrijeme polazi se od jednadžbe (4.28) pri konstantnom naboju i eksperimentalno određena vrijednost  $1/C_{dl}$  nanosi se prema  $1/C_d$  vrijednosti, koja je izračunata u ovisnosti o naboju na osnovi jednadžbe (4.24). Neovisno o koncentraciji i u odsutnosti specifične adsorpcije, odsječak na ordinati ekstrapoliranog pravca daje vrijednost  $1/C_H$ ;  $C_H$  je neovisan o koncentraciji.

Sumarno, može se konstatirati da je opisani model dvosloja s krutim i difuznim dijelom dobra aproksimacija, koja je poslužila i koja će moći služiti kao polazna osnova za daljnja poboljšanja.

#### 4.1.4. 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:

$$q_H = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{r_i} (\varphi_M - \varphi_2) , \quad (4.29)$$

gdje je  $r_i$  radijus hidratiziranog kationa.

Prema Sternovoj predodžbi o izgradnji krutog dijela dvosloja (površina metala - molekule vode - kationi) mogla se očekivati ovisnost kapaciteta dvosloja o ionskom radijusu kationa. Eksperimentom je, naprotiv, utvrđena relativna neovisnost kapaciteta o ionskom radijusu kationa. Za objašnjenje tog rezultata polazi se od pretpostavke da se na površini metala nalazi najprije jedan sloj adsorbiranih molekula vode, čija orijentacija ovisi o veličini i smjeru električnog polja (vidi sl. 4.3). Povećanjem gustoće naboja, a time i rastućom jakosti polja, orijentacija dipola postaje potpunija. To dovodi do izrazitog sniženja dielektrične konstante u prvom sloju molekula vode, za koji je utvrđena vrijednost od  $\epsilon_{r1} = 6$ . Za drugi

sloj molekula vode, koje se razmatraju kao hidratizirane molekule kationa, utvrđena je vrijednost dielektrične konstante od  $\epsilon_{r2} = 30$ . U difuznom području dvosloja može se računati s makroskopskom dielektričnom konstantom vode  $\epsilon_r = 78$ .

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

$$\frac{1}{C_H^i} = \frac{1}{C_{H1}^i} + \frac{1}{C_{H2}^i} = \frac{\ell_1}{\epsilon_{r1} \epsilon_0} + \frac{\ell_2 - \ell_1}{\epsilon_{r2} \epsilon_0}, \quad (4.30)$$

gdje je  $\ell_1$  udaljenost od površine metala do prvog sloja dipola i  $\ell_2$  udaljenost do vanjskog dijela Helmholtzovog dvosloja. Ako je  $\epsilon_{r1} / \epsilon_{r2} \ll 1$ , tada je integralni kapacitet neovisan o  $\ell_2$ , a time i o ionskom radijusu. Ovo omogućava objašnjenje eksperimenta. U blizini potencijala nultog naboja mali utjecaj ionskog radijusa kationa na kapacitet krutog dijela dvosloja uglavnom je određen nabojem površine metala.

Mnoge rasprave izazvala je pojava kapacitetnog maksimuma kod potencijala nešto pozitivnijih od potencijala nultog naboja (vidi poglavlje 4.1.5). Njemu se pripisuje preorijentacija dipola otapala pri promjeni naboja površine metala, i on je - s tim u suglasnosti - pri višim temperaturama manje izražen.

Kod jako pozitivnih potencijala postaju svi anioni specifično adsorbirani. S povećanjem naboja udaljenost između nabijene površine metala i aniona smanjuje se, dok se ne postigne izravni kontakt površina metal - anion. Novija istraživanja pokazala su da se kod jako negativnih potencijala može računati i sa specifičnom adsorpcijom kationa, koji se pod tim uvjetima mogu razmatrati kao djelomično dehidratizirani.

#### 4.1.5. Specifična adsorpcija na površini elektrode

Promjene koncentracije iona na međufaznoj granici metal - elektrolit u odnosu na unutrašnjost elektrolita, koje su rezultat elektrostatskih privlačnih odnosno odbojnih sila između elektrificirane površine metala i iona u elektrolitu, po definiciji su **adsorpcija**. Međutim, ta adsorpcija ima *nespecifičan* karakter. Ona ovisi isključivo o potencijalu elektrode i nabojnom broju iona, a ne ovisi niti o prirodi metala niti o ionskoj vrsti. Na potencijalu nultog naboja  $E_{NN}$  ta vrsta adsorpcije nestaje.

Moguća je i pojava 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  $E_{NN}$ . Takva **specifična adsorpcija** superponira se s **elektrostatskom adsorpcijom**. Zbog specifične adsorpcije iona na površini metala mijenja se potencijal elektrode i struktura difuznog dijela dvosloja. Specifičnom adsorpcijom iona i neutralnih molekula na površinu elektrode mijenja se ne samo brzina reakcije prijelaza, nego kinetika i mehanizam elektrodnih reakcija.

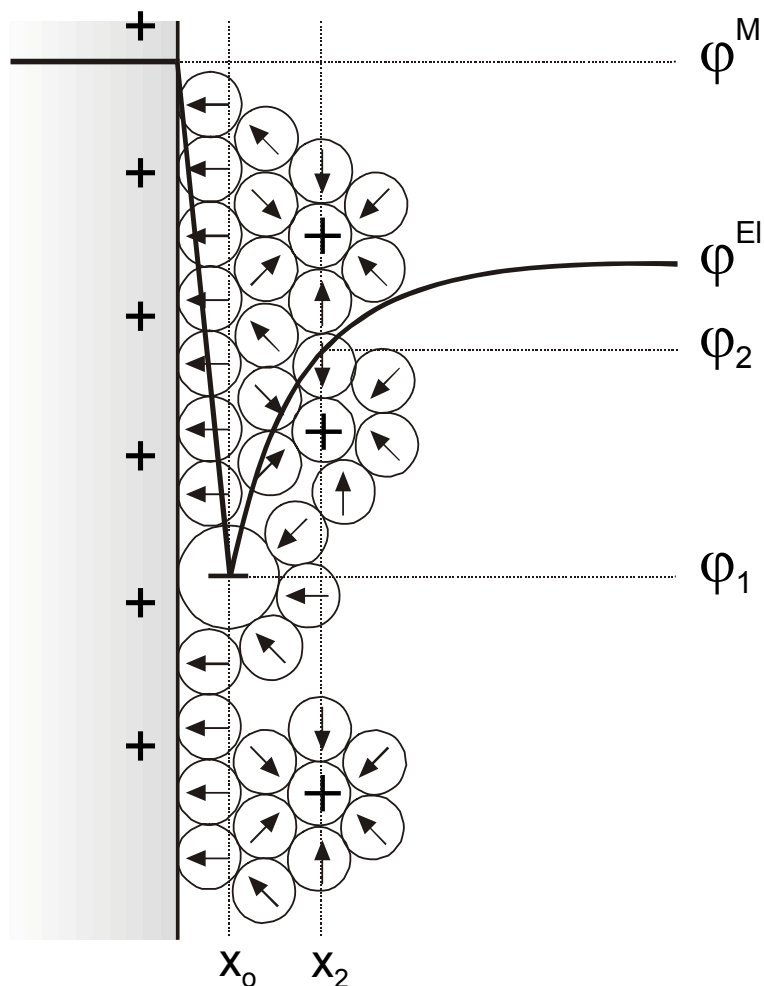
Posebno značenje u organskoj elektrokemiji ima adsorpcija organskih spojeva u reakcijama sinteze. Primjeri u kojima adsorpcija organskih molekula ima važnu ulogu su: procesi elektrodepozicije metala iz vodenih otopina i zaštita metalnih materijala od korozije. Organski spojevi upotrebljavaju se kao dodaci kupeljima za elektrolitnu depoziciju metala da bi se dobila određena svojstva metalne prevlake (sjaj, morfologija) ili kao inhibitori atmosferske i elektrolitne korozije metala i metalnih konstrukcija.

#### 4.1.5.1. Specifična adsorpcija iona

Pri nastajanju elektrokemijskog dvosloja određene ionske vrste odbacuju svoju primarnu solvacijsku sferu i formiraju unutarnji Helmholtzov sloj (UHR). Kada se ioni specifično adsorbiraju, sile koje ih vežu za površinu (kemijske veze) uzrokuju njihovu asimetriju zbog pomicanja molekula u njihovoj solvacijskoj sferi. Ipak, ioni zadržavaju određene realne dimenzije. Stoga se, kao što pokazuje sl. 4.8., središta naboja u ovom adsorbiranom sloju ne nalaze na samoj površini metala (elektrode) nego na udaljenosti  $x_1$ , tj. unutarnjoj Helmholtzovoj ravnini (UHR). Potencijal na toj ravnini  $\varphi_1$  u odnosu na unutrašnjost elektrolita određen je množinom specifično adsorbiranih iona. Njegova vrijednost jednaka je razlici dvaju potencijala, onog u prisutnosti specifično adsorbiranih iona i onog u odsutnosti specifične adsorpcije.

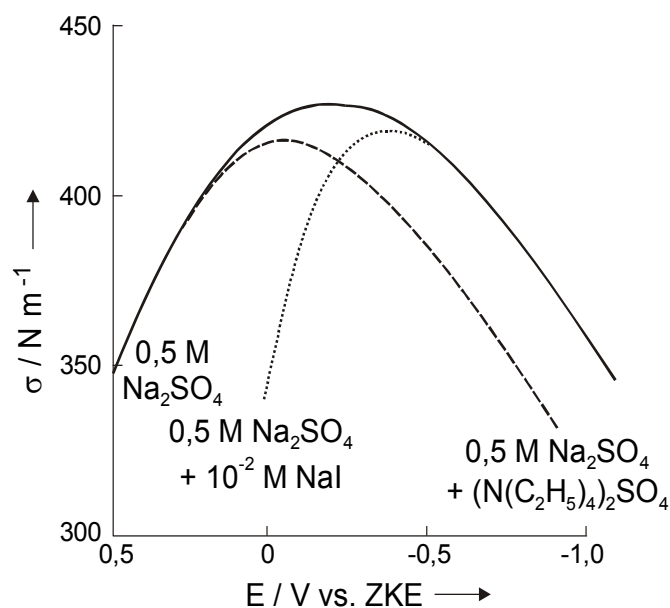
Bitan čimbenik za specifičnu adsorpciju određene ionske vrste jest energija hidratacije iona. Što je manja slobodna entalpija hidratacije neke ionske vrste, to je manji broj molekula vode u primarnoj hidratacijskoj sferi. Smanjenje **hidratacijskog broja** odgovara povećanoj tendenciji iona da se adsorbira. Tako se na primjer sposobnost adsorpcije povećava u očekivanom slijedu:  $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ . Specifična adsorpcija kationa rjeđe se događa. Izuzetci su  $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  i  $Zn^{2+}$  ioni kao i mnogi organski kationi. Utjecaj specifične adsorpcije na tok elektrokapilarne krivulje prikazuje sl. 4.9.



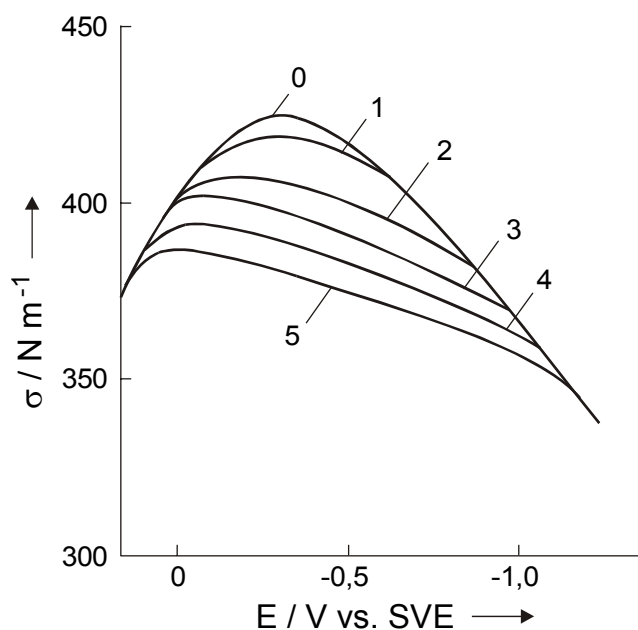


**Slika 4.8.** Skica strukture elektrokemijskog dvosloja u prisutnosti specifične adsorpcije iona i toka potencijala s udaljenosti od elektrode površine.

U čistoj otopini  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dobiva se gotovo simetrična parabola, čiji je maksimum neovisan o koncentraciji. Dodatkom iona, koji se specifično adsorbiraju na živu, maksimum se snižava. Nakon specifične adsorpcije aniona uzlazna grana elektrokapilarne krivulje postaje strmija, a pozitivna grana pomiče se prema negativnim potencijalima. Adsorbirani kationi pomiču elektrokapilarnu krivulju u smjeru pozitivnijih potencijala. Množina adsorbiranih iona povećava se s povećanjem njihove koncentracije. Ako je naboj adsorbiranih aniona veći od naboja metalne površine, tada se na udaljenosti  $x_2$  od površine metala, tj. na vanjskoj Helmholtzovoj ravnini (VHR) stvara sloj kationa, tako da su prisutne tri elektrificirane ravnine. Na vanjskoj Helmholtzovoj ravnini  $x_2$  superponira se utjecaj termičkih gibanja tako da se ne može očekivati strogo svrstavanje naboja u jednoj ravnini, kao što je prikazano na sl. 4.8.



**Slika 4.9.** Utjecaj specifične adsorpcije  $\Gamma$  aniona i  $N(C_2H_5)_4^{2+}$  kationa na tok elektrokapilarne krivulje.



**Slika 4.10.** 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).

#### 4.1.5.2. 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. Povećanjem jakosti polja

molekule vode zbog većeg dipolnog momenta (dielektrik s većom dielektričnom konstantom) počinju istiskivati organske molekule (dielektrik s manjom dielektričnom konstantom) iz dvosloja. Adsorpcija organskih molekula smanjuje površinsku napetost žive, osobito u blizini potencijala nultog naboja (sl. 4.10).

Alifatski spojevi pokazuju karakterističan utjecaj na krivulju kapaciteta u ovisnosti o potencijalu, koji je prikazan na sl. 4.11. Prisutnost adsorbiranih organskih molekula utječe na dielektričnu konstantu dielektrika u Helmholtzovom dvosloju. Adsorpcija stoga utječe i na vrijednost kapaciteta. Adsorbirani butilalkohol, primjerice na potencijalu nultog naboja, jako snižava kapacitet elektrode do vrijednosti 4-5  $\mu\text{F cm}^{-2}$  (široki minimum na  $C_{\text{dl}}$  vs.  $E$  krivulji). 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 (sl. 4.11) vidi kao dva kapacitivna maksimuma. Zanimljivo je primijetiti da dielektrična konstanta dostiže maksimum u uskom području promjene potencijala u kojem dolazi do desorpcije organskog spoja, pa se na tim potencijalima dobivaju vrlo oštri i visoki maksimumi kapaciteta dvosloja. Ta je pojava rezultat činjenice da se u tom području ruši struktura adsorpcijskog sloja ulaskom molekule vode. U trenutku kada molekule vode nisu još potpuno orijentirane i sređene, dolazi do izražaja visoka dielektričnost vode ( $\epsilon_r \approx 30 - 80$ ), vidi sl. 4.3.

Elektrokemijski dvosloj u prisutnosti organske molekule može se prikazati ekvivalentnom skicom dva paralelna pločasta kondenzatora:

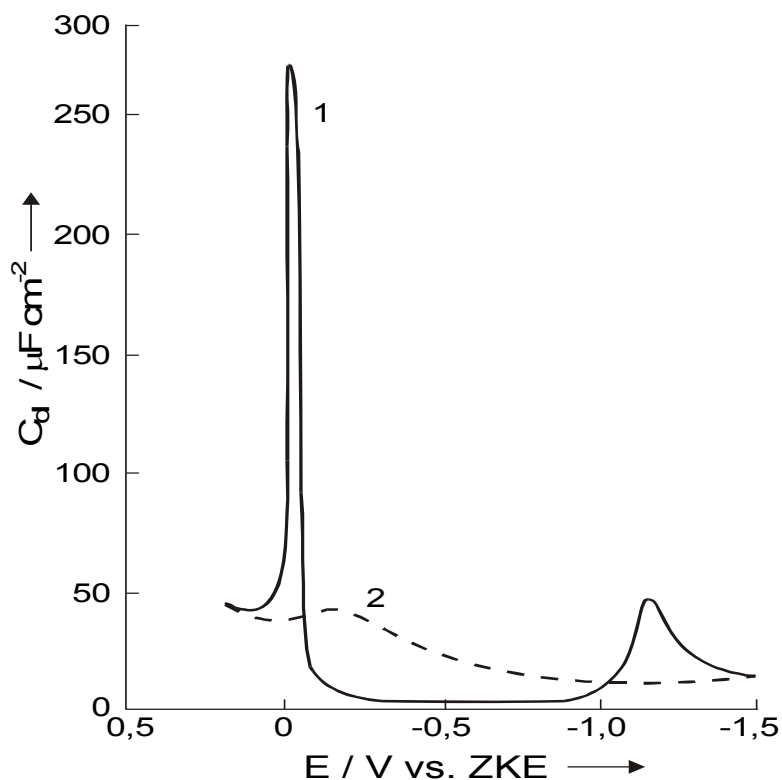
$$C_{\text{dl}}^{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{r,\text{H}_2\text{O}}}{r_1} \quad \text{i} \quad C_{\text{dl}}^{\text{org}} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{r,\text{org}}}{r_2} . \quad (4.31)$$

Kako je  $\epsilon_{r,\text{H}_2\text{O}} > \epsilon_{r,\text{org}}$ , a udaljenost molekule vode od površine metala  $r_1$  manja od udaljenosti organske molekule  $r_2$ , slijedi da je:

$$C_{\text{dl}}^{\text{H}_2\text{O}} > C_{\text{dl}}^{\text{org}}$$

Kao rezultat adsorpcije organskih molekula na elektrodnoj se površini zbog dipolnog momenta organskih molekula stvara razlika potencijala  $\varphi_{\text{dip}}$ , koja se označava kao **adsorpcijski potencijal** i koja je jednaka razlici dvaju potencijala nultog naboja;  $\varphi_{\text{NN}}$  - bez i  $\varphi'_{\text{NN}}$  - u prisutnosti organskih molekula:

$$\varphi_{\text{dip}} = \varphi_{\text{NN}} - \varphi'_{\text{NN}} . \quad (4.32)$$



**Slika 4.11** . Ovisnost kapaciteta dvosloja o potencijalu u prisutnosti organskih spojeva (aditiva). Krivulja 1 snimljena je na elektrodi od žive uz dodatak n-butilalkohola osnovnom elektrolitu (0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Krivulja 2 snimljena je u osnovnom elektrolitu.

Naboj  $q$  na elektrodi sastoji se od naboja  $q_{\text{H}_2\text{O}}$  i  $q_{\text{org}}$ :

$$q = q_{\text{H}_2\text{O}}(1-\theta) + q_{\text{org}} \theta$$

$$= C_{\text{dl}}^{\text{H}_2\text{O}} (\varphi - \varphi'_{\text{NN}}) (1 - \theta) + C_{\text{dl}}^{\text{org}} (\varphi - \varphi'_{\text{NN}}) \theta. \quad (4.33)$$

U gornjoj jednadžbi  $\theta$  je stupanj prekrivenosti elektrodne površine adsorbiranim organskim molekulama i definiran je odnosom stvarne množine tvari po jedinici površine  $\Gamma_i$  (mol cm<sup>-2</sup>) i množine tvari u jednosloju asorbiranih organskih molekula po jedinici površine  $\Gamma_s$  (supskript "s" znači "saturation" – zasićenje, ili "saturate" – zasititi), odnosno kada je  $\theta = 1$ :

$$\theta = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_s}. \quad (4.34)$$

$q_{\text{H}_2\text{O}}$  je naboj metalne površine kada je  $\theta = 0$ , a  $q_{\text{org}}$  naboj kada je  $\theta = 1$ . Povećanjem naboja površine metala prvi član u jednadžbi (4.33) određuje ukupni naboj elektrode  $q$ .  $q_{\text{org}}$  se može odrediti pomoću sljedeće aproksimacije:

$$q_{\text{org}} = C_{\text{dl}}^{\text{org}} (\varphi - \varphi'_{\text{NN}}), \quad (4.35)$$

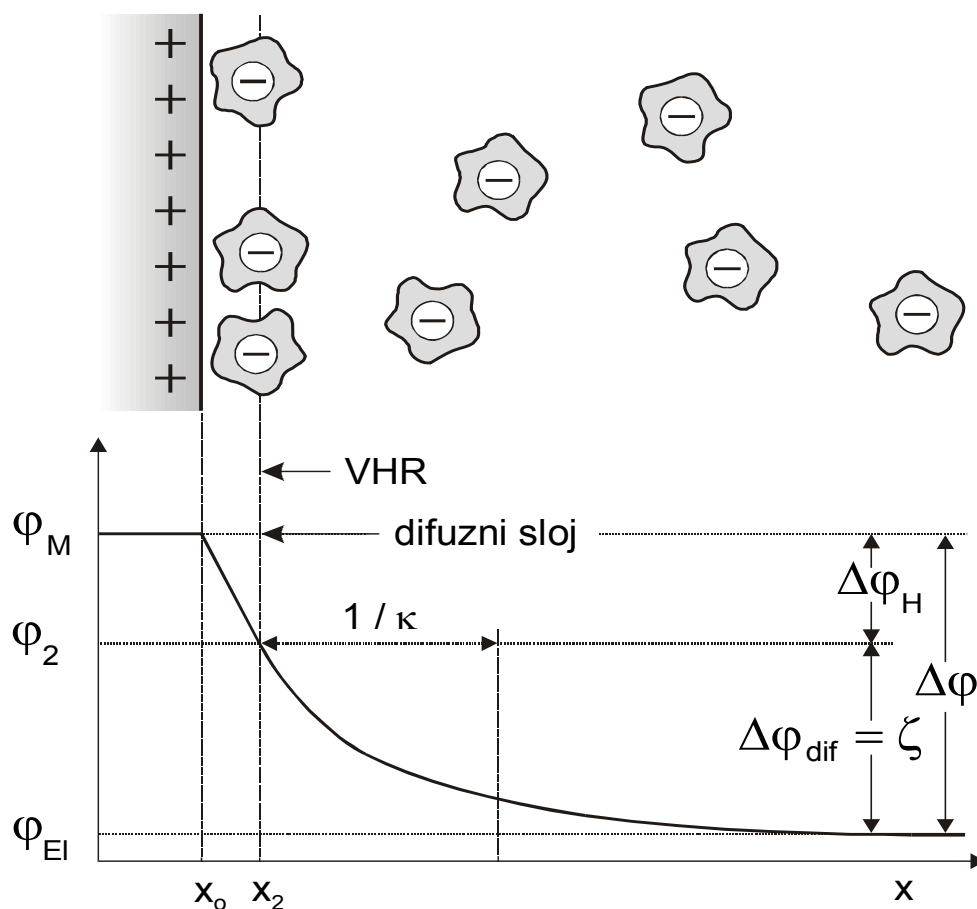
gdje je  $C_{\text{dl}}^{\text{org}}$  kapacitet dvosloja kod  $\theta = 1$ , odnosno na potencijalu nultog naboja.

## 4.2. 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. Kada se na dodiru dviju faza, na primjer metala i elektrolita, formira elektrokemijski dvosloj, s nekom razlikom električnih potencijala u fazama i odgovarajućim viškom naboja u svakoj fazi, dvije faze ponašaju se kao nabijena tijela, te kada se okomito na međufaznu granicu narine električno polje, dolazi do gibanja tekuće faze u odnosu na čvrstu. To kretanje uzrok je niza pojava koje su obuhvaćene zajedničkim pojmom *elektrokinetičke pojave*. To su *elektroosmoza*, *potencijal strujanja*, *elektroforeza* i *Dornov efekt*. Za kvantitativni opis tih pojava značajna je efektivna količina naboja koju nosi svaka faza. Kada bi se granica koja dijeli gibanje u jednom i u drugom smjeru poklapala s graničnom plohom između dviju faza  $x_0$  (vidi sl. 4.1), količina naboja bila bi jednaka ukupnoj količini viška naboja  $q$  na obje strane dvosloja.

Poznato je međutim kada se tekućina giba uz neku čvrstu površinu da brzina njenog gibanja nije svuda jednaka. Približavanjem čvrstoj površini ona opada i na nekoj konačnoj udaljenosti od površine postaje jednaka nuli. Taj nepokretni sloj tekućine naziva se *hidrodinamičkim graničnim slojem*. S gledišta elektrokinetičkog gibanja, dio tekućine u tom sloju djeluje kao dio čvrste faze, i granica koja dijeli gibanje u dva smjera pomaknuta je na granicu između nepokretnog i pokretnog dijela tekućine.

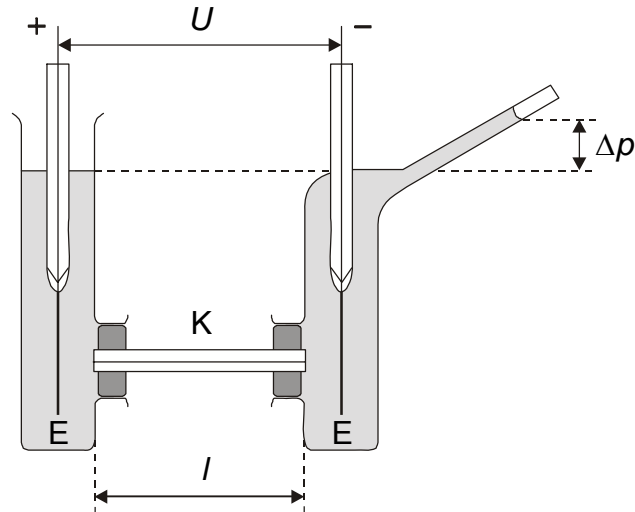
Iskustvo pokazuje da je električno polje u stanju pokrenuti tekućinu sve do same vanjske ravnine Helmholtzovog dijela dvosloja, tj. udaljenosti  $x_2$  (vidi sl. 4.12). Preostali dio, međutim, ostaje nepokretan i ponaša se kao sastavni dio čvrste faze. Stoga i efektivna količina naboja koja pokreće tekuću 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 ovisе elektrokinetičke pojave, tzv. *elektrokinetički* ili *zeta-potencijal*  $\zeta$ , približno je jednak potencijalu  $\varphi_2$  na razmaku  $x_2$  (sl. 4.12). Što je veća vrijednost zeta-potencijala, veća je i pokretačka sila elektrokinetičkog gibanja. Iz prethodnog poglavlja moglo se vidjeti da je elektrokemijski dvosloj najtanji u koncentriranim otopinama te da se njegova debljina  $1/\kappa$  (4.26) povećava s razrjeđenjem. Sukladno se povećava i gustoća viška naboja u difuznom dijelu dvosloja, te samim tim i vrijednost  $\varphi_2$ . Iz toga se može zaključiti da su elektrokinetičke pojave najizraženije u vrlo razrijeđenim otopinama elektrolita i da praktički nestaju u koncentriranim otopinama, kada difuzni dio dvosloja gotovo ne postoji.



**Slika 4.12.** Skica modela dvosloja i raspodjele potencijala. Elektrokinetička ravnina kojoj odgovara zeta potencijal  $\zeta$  - granica između stacionarnog i pokretnog dijela dvosloja - nalazi se na udaljenosti  $x_2$  (VHR).

#### 4.2.1. Elektroosmoza

Elektroosmoza je elektrokinetička pojava gibanja tekućine kroz uske cijevi (kapilare) i porozne sredine pod djelovanjem električnog polja. Elektroosmoza se najbolje može demonstrirati uređajem kakav je prikazan na sl. 4.13, s uskom staklenom kapilaram koja spaja dvije staklene posude, i dvjema elektrodama od platine na koje se može narinuti neki električni napon. Kada se u sustav ulije čista voda, dolazi do izmjene naboja između vode i stijenki kapilare. Površina stakla hidratizira se i ionizira otpuštajući  $\text{H}_3\text{O}^+$  ione u otopinu, a sama ostaje negativno nabijena. Tu situaciju ilustrira sl. 4.14. na kojoj je prikazan detalj (K) sa sl. 4.13. Kada se na elektrode narine napon, pozitivno nabijena tekućina gibat će se prema negativnom polu, tj. u elektroosmotskoj ćeliji doći će do prijelaza tekućine iz jedne posude u drugu.



**Slika 4.13.** Elektroosmotska ćelija: K - kapilara; E - elektrode;  $U$  - narinuti istosmjerni napon;  $\Delta p$  - elektroosmotski tlak;  $l$  - dužina kapilare.

Proces prijelaza tekućine odvijat će se tako dugo dok se u posudi s negativnom elektrodom razina tekućine ne podigne toliko da nakupljeni hidrostatski tlak potiskuje tekućinu u suprotnom smjeru, istom brzinom kojom nastaje zbog elektroosmoze. Taj ravnotežni hidrostatski tlak koji zaustavlja elektroosmotski tok tekućine naziva se **elektroosmotskim tlakom**.

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

$$\eta \left[ \left( \frac{dv}{dx} \right)_{x+dx} - \left( \frac{dv}{dx} \right)_x \right] = \eta \frac{d^2v}{dx^2} . \quad (4.36)$$

U stacionarnom stanju, koje karakterizira konstantna brzina gibanja tekućine, te dvije sile su jednake, tj.:

$$\rho\bar{E} = \eta \frac{d^2v}{dx^2} . \quad (4.37)$$

Uzimajući u obzir ovisnost između gustoće naboja i potencijala, zamjenom  $\rho$  u jednadžbi (4.37) dobiva se:

$$-\frac{d^2v}{dx^2} = \frac{\varepsilon_0 \bar{E}}{\eta} \frac{d^2\varphi}{dx^2} . \quad (4.38)$$

Ova jednadžba može se dva puta integrirati, od ravnine uz elektrodu na kojoj se tekućina počinje gibati, do  $x = \infty$ . Ako se usvoje granični uvjeti:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \varphi = 0; \quad \lim_{x \rightarrow \infty} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) = 0; \quad \lim_{x \rightarrow \infty} \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right) = 0,$$

dobiva se za brzinu elektroosmotskog protoka, tzv. jednadžba **Helmholtz-Smoluchowskog**:

$$v = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta \bar{E}}{\eta}, \quad (4.39)$$

gdje je zeta potencijal  $\zeta$  jednak potencijalu  $\varphi$  na plohi smicanja, u odnosu na referentni potencijal unutrašnjosti tekuće faze. Iz ove linearne brzine gibanja tekućine može se izvesti **elektroosmotski protok** ili **elektroosmotska permeabilnost**, tj. količina tekućine koja protekne u jedinici vremena ako se uzme u obzir površina poprečnog presjeka kapilare:

$$\frac{dV}{dt} = v \pi r^2 = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta r^2 \pi \bar{E}}{\eta}. \quad (4.40)$$

Prema Ohmovom zakonu (vidi poglavlje 2) postoji odnos između jakosti električnog polja, električne provodnosti i struje  $I$  koja prolazi kroz sustav, prema kome je:

$$I = \frac{U}{R} = \frac{\bar{E} l}{l / \kappa r^2 \pi} = \kappa r^2 \pi \bar{E}, \quad (4.41)$$

gdje je  $l$  dužina kapilare, a  $\kappa$  električna provodnost otopine. Ako se  $r^2 \bar{E}$  u jednadžbi (4.40) zamijeni relacijom koja proizlazi iz jednadžbe (4.41), dobiva se izraz za elektroosmotsku permeabilnost:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\eta \kappa} I. \quad (4.42)$$

Jednadžba (4.42) pokazuje da je elektroosmotska permeabilnost proporcionalna struji koja teče kroz sustav i da je neovisna o dimenziji kapilare.

**Elektroosmotski tlak**, koji se dobiva kada se sustav nalazi u stacionarnom stanju, može se izvesti ako se elektroosmotski protok  $dV/dt$  izjednači s protokom tekućine u suprotnom smjeru primjenom Poiseuillevog zakona, prema kojem se protok tekućine u suprotnom smjeru  $dV'/dt$  može iskazati sljedećom relacijom:



$$\frac{dV'}{dt} = \frac{\pi r^4}{8\eta l} \Delta p \quad (4.43)$$

Iz jednadžbi (4.42) i (4.43) dobiva se izraz za elektroosmotski tlak:

$$\Delta p = \frac{8\varepsilon\varepsilon_0\zeta l}{\pi r^4 \kappa} I \quad (4.44)$$

Linearna brzina gibanja tekućine  $v$ , iz koje slijede sve ostale jednadžbe elektroosmoze odnosi se na gibanje tekućine daleko od stijenke kapilare. Približavanjem stijenci brzina gibanja opada i jednadžba (4.39) prestaje vrijediti. Samim tim primjena svih izvedenih jednadžbi ograničena je na kapilare takvog promjera u odnosu na koji je zanemariva debljina sloja tekućine uz stijenke kapilare, koji ima promjenljivu brzinu. Ako se kapilara zamijeni poroznim tijelom, odnosno polupropusnom membranom, sustav obično sadrži velik broj pora, ali tako malog promjera da gornji uvjet više nije zadovoljen. Stoga je za takve sustave bilo potrebno razviti drugu teoriju elektroosmoze. Tako Schmid polazi od pretpostavke da je porozno tijelo, odnosno membrana homogena sredina u kojoj su ravnomjerno raspoređeni nepokretni električni naboji, vezani na neki način za molekulsku mrežu koja tvori čvrstu strukturu membrane. Pored vezanih naboja, u otopini se unutar membrane nalazi odgovarajuća količina pokretnih protuiona, tako da je membrana elektroneutralna. Schmid je pokazao da je u takvom slučaju:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{F\bar{X}r^2}{8\eta\kappa} I \quad (4.45)$$

pri čemu je  $\bar{X}$  koncentracija naboja vezanih u membrani, odnosno  $F\bar{X}$  gustoća naboja vezanog za mrežu membrane. Elektroosmotski tlak dobiva se izjednačavanjem protoka danog jednadžbom (4.45) s hidrodinamičkim protokom ostvarenim pod tim tlakom, tj.:

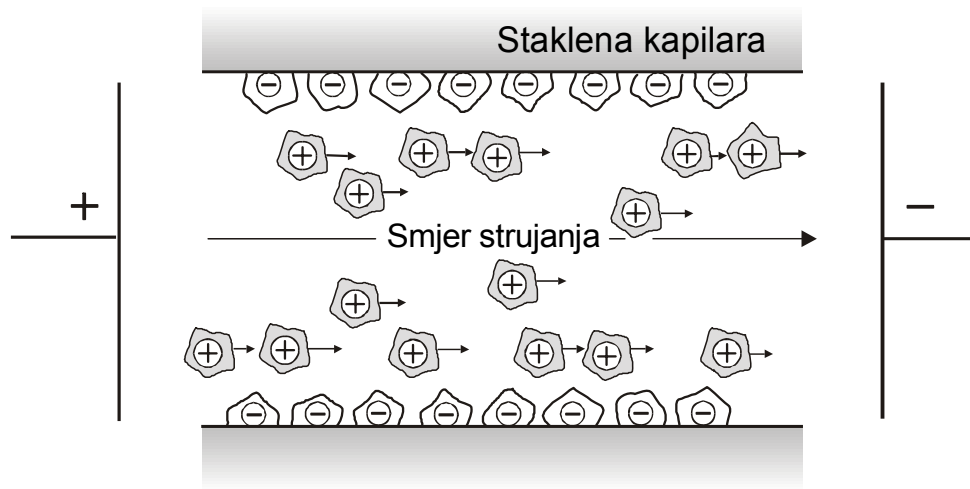
$$\frac{F\bar{X}r^2}{8\eta\kappa} I = D_H \Delta p \quad (4.46)$$

gdje je  $D_H$  hidrodinamička propusnost sredine. Ona je dana kao:

$$D_H = \frac{wr^2}{24 l \eta} \quad (4.47)$$

gdje je  $w$  udio volumena tekućine u membrani u ukupnom volumenu membrane, a  $l$  debljina membrane. Iz jednadžbi (4.43) i (4.44) slijedi za elektroosmotski tlak:

$$\Delta p = \frac{3F\bar{\chi}l}{w\kappa} I \quad (4.48)$$



**Slika 4.14.** Struktura dvosloja na hidratiziranim zidovima staklene kapilare i elektroosmotska struja. Helmholtzov sloj – adsorbirani  $\text{OH}^-$  ioni; difuzni sloj – hidratizirani  $\text{H}^+$  ioni.

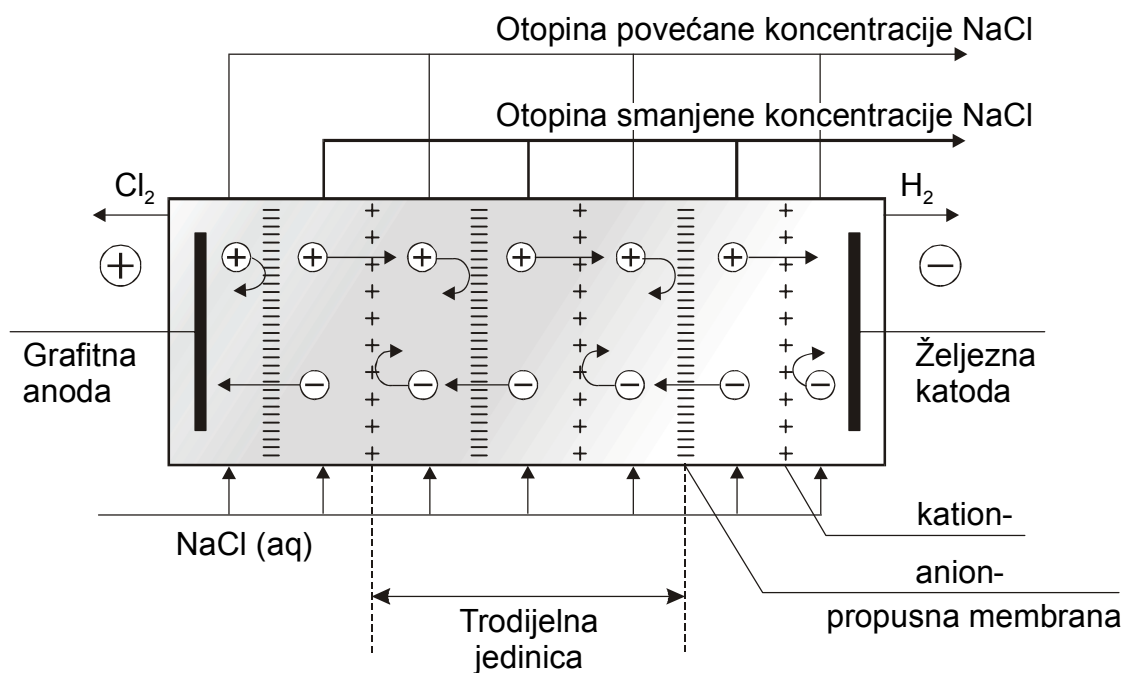
#### 4.2.1.1. Elektrodijaliza

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 sl. 4.15. Za vrijeme elektrolize otopina natrijeva klorida u središnjem dijelu trodijelne jedinice postupno postaje sve manje koncentrirana, a ona u vanjskom dijelu sve više koncentrirana. U praksi, serijski se spaja od 100 do 200 trodijelnih jedinica, a svaka jedinica širine je oko 1 cm. Zbog velike otpornosti membrane ćelije i otopine u središnjem dijelu za pokretanje procesa potreban je velik napon,  $>100 \text{ V}$ .

Vrijednost struje elektrodijalize linearno ovisi o početnoj koncentraciji soli, pa će ovaj proces biti manje ekonomičan od destilacije pri visokim početnim koncentracijama soli, sve do koncentracija soli od oko 1 %, dok morska voda ima koncentraciju soli od oko 3 %. 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 primijenjivati 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). Nadalje se može primjenjivati za pretvaranje 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, stvarajući NaOH te ostavljajući ione sebacinata u anodnom dijelu. Oni dalje reagiraju s protonima nastalim na elektrodi na kojoj se razvija kisik te tvore netopljivu kiselinu.



Slika 4.15. Skica uređaja za elektrodijalizu.

#### 4.2.2. Potencijal strujanja

Potencijal strujanja je pojava suprotna elektroosmozi. Upotrebljava se isti uređaj kao onaj prikazan na sl. 4.13., ali tako da se na elektrode ne narinu napon, već se umjesto izvora istosmjernog napona spoji elektronski voltmetar pa se tekućina primjenom tlaka prisilno

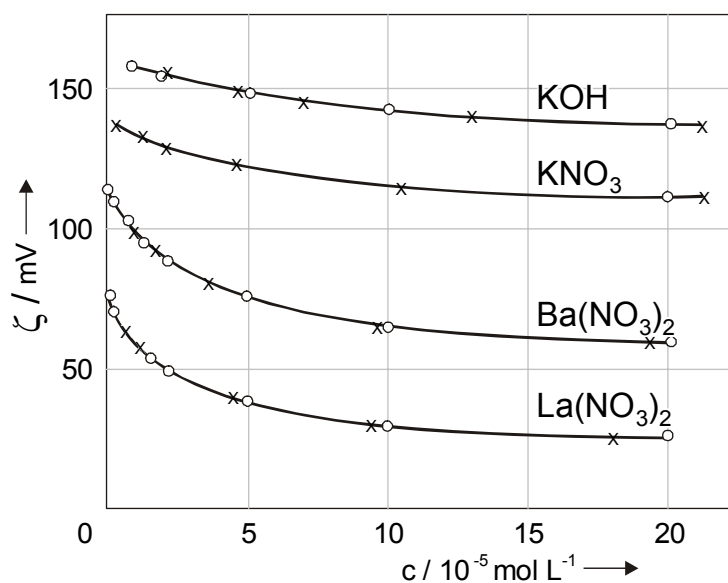
potiskuje kroz kapilaru iz jednog prostora u drugi. Primjenom tlaka u jednom prostoru na voltmetru se može očitati napon koji odgovara razlici električnih potencijala između dviju elektroda. Dobivena je vrijednost **potencijal strujanja**  $E_s$ . Njegova pojava objašnjava se činjenicom da tekućina u svome prisilnom gibanju kroz kapilaru skuplja naboje iz difuznog dijela dvosloja i odvaja ih od suprotnih naboja vezanih za stijenku kapilare. Takvo razdvajanje naboja ima kao posljedicu nastanak električnog polja koje se očituje kao razlika potencijala na elektrodama. Primjenjujući model Smoluchowskog, može se za potencijal strujanja izvesti jednadžba:

$$E_s = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\eta \kappa} \Delta p . \quad (4.49)$$

Dobiveni potencijal strujanja i primijenjeni tlak odnose se kao elektroosmotska permeabilnost i jakost struje (vidi jednadžbu 4.42), odnosno:

$$\frac{dV/dt}{I} = \frac{E_s}{\Delta p} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta I}{\eta \kappa} . \quad (4.50)$$

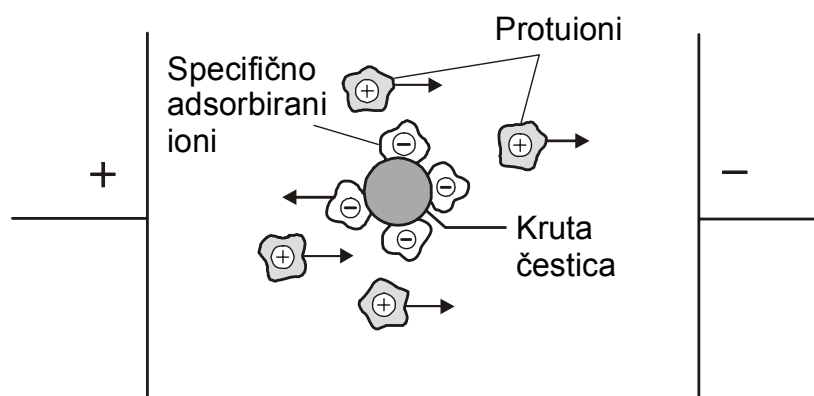
Slika 4.16. prikazuje  $\zeta$  potencijal u ovisnosti o koncentraciji raznih elektrolita; vrijednosti zeta potencijala izračunate su na osnovi elektroosmotskih mjerenja i na osnovi mjerenja potencijala strujanja. Zamjetljivo je odlično slaganje rezultata dobivenih objema metodama, koje potvrđuje jednadžbu (4.50).



**Slika 4.16.** Vrijednosti zeta-potencijala u ovisnosti o koncentraciji raznih elektrolita, dobivene na osnovi elektroosmotskih mjerenja (○) i mjerenja potencijala strujanja (×).

### 4.2.3. Elektroforeza

Elektroforeza je gibanje krutih ili koloidnih čestica suspendiranih u otopini, koje same po sebi nisu ionske vrste, kada se otopina izloži električnom polju. Ta pojava događa se iz istih razloga iz kojih se javlja i elektroosmoza, ali u ovom slučaju otopina predstavlja nepokretnu fazu, a čestice pokretnu (usporediti sl. 4.14. s sl. 4.17). Kako su, relativno promatrano, te dvije vrste gibanja identične, za brzinu elektroforetskog gibanja čestica  $u$  *odnosu na tekućinu* mora biti izravno primjenljiva jednadžba (4.39), ako je debljina difuznog dijela dvosloja  $1/\kappa$  zanemarivo mala u odnosu na promjer čestice. Ako to nije slučaj, može se izvesti izraz za brzinu elektroforeze koji odgovara izrazu za elektroosmotski tok, prema Schmidovoj teoriji.



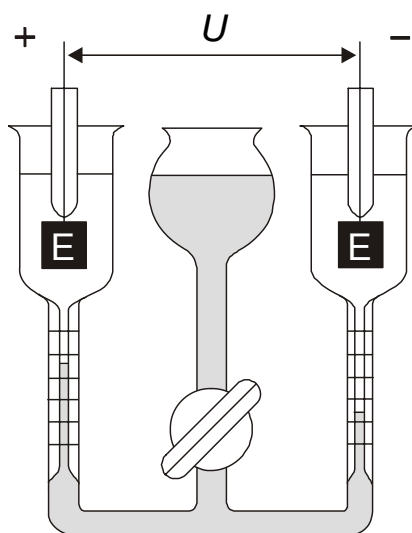
**Slika 4.17.** Struktura dvosloja oko nabijene čestice suspendirane u vodi i migracija tih čestica u električnom polju – elektroforeza.

Električna sila koja djeluje na česticu izjednačava se sa silom trenja da bi se uspostavilo linearno gibanje. Električna sila jednaka je  $\bar{E}\Delta e$ , gdje je  $\Delta e$  efektivni naboj na čestici, tj. višak naboja koji tijekom gibanja nosi ne samo čestica, već i sloj tekućine vezan za nju. Sila trenja za sferne čestice koje se kreću kroz viskoznu sredinu određena je Stokesovim zakonom kao  $6\pi\eta(r+d)v$ , gdje je  $r$  polumjer čestice, a  $d$  debljina sloja tekućine koji se giba zajedno s česticom. Izjednačavanjem tih sila i rješavanjem za brzinu elektroforetskog gibanja  $v$  dobiva se:

$$v = \frac{\Delta e}{6\pi\eta(r+d)} \bar{E} . \quad (4.51)$$

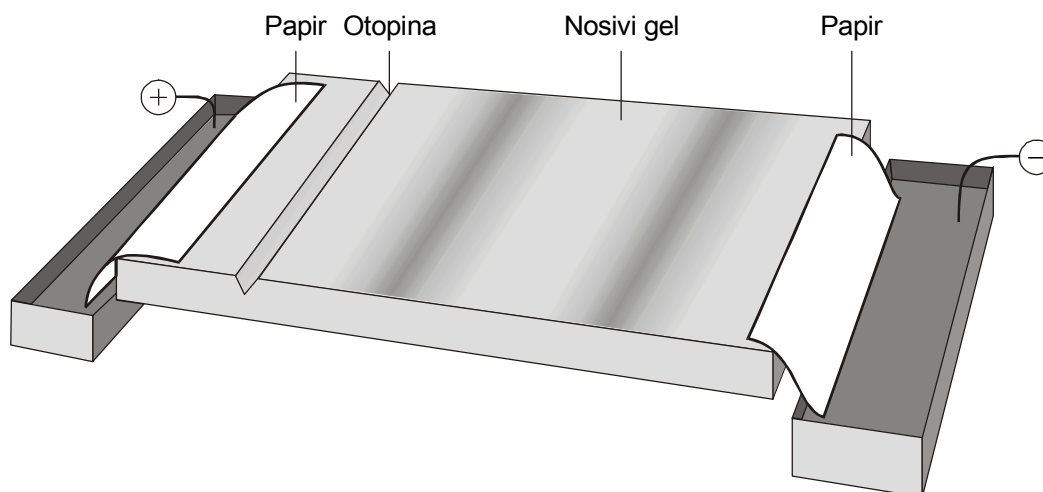
Brzina elektroforeze, tj. brzina elektroforetskog gibanja može se vrlo precizno eksperimentalno mjeriti aparaturom prikazanom na sl. 4.18., praćenjem pomaka granice između suspenzije i čistog otapala s vremenom, pod djelovanjem polja određene jakosti. Eksperimentalni rezultati pokazuju da je izvedena jednadžba samo približno točna, uzimajući u obzir da je zasnovana na nešto pojednostavljenim pretpostavkama.

Iz jednadžbe (4.51) vidljivo je da brzina elektroforetskog gibanja čestica ovisi o njihovim osobinama, kao što su efektivni naboj i promjer. 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.



**Slika 4.18.** Aparatura za praćenje elektroforeze. E - elektrode;  $U$  - istosmjerni napon.

Umjesto ispunjavanja staklene cijevi otopinom, pokazalo se praktičnije da se kao nosilac tekućine upotrijebi papir (*elektroforeza na papiru*) ili tanak sloj gela nanesen na staklenu pločicu (*elektroforeza u tankom sloju*). U takvim slučajevima kap fluida koji se analizira stavlja se u središte nosača, a prati se kretanje sastojaka prema jednom ili drugom polu izvora istosmjernog napona (sl. 4.19).



**Slika 4.19.** Aparatura za elektroforezu na papiru s tankim slojem gela, koja se upotrebljava u analitičke svrhe za odjeljivanje različitih makromolekula. Pod utjecajem električnog polja stvaraju se odijeljene vrpce (zone) na papiru.

#### 4.2.4. Dornov efekt

Ako se u cilindru nalazi suspenzija neke tvari dispergirane u vodi i ako se ona ostavi taložiti, nakon uranjanja metalnih elektroda između vrha i dna stupca tekućine voltmetar će pokazati razliku potencijala. Taj efekt suprotan je 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.

Električna sila koja u takvom polju djeluje na česticu suprotstavlja se gibanju čestice i zaustavlja ga. Veličina električnog polja može se izračunati iz eksperimentalno utvrđene brzine gibanja čestice ako se izvede jednadžba pokretačke sile zemljine teže i suprotstavljenih sila, tj. električne sile i sile trenja. Za sferne čestice tada se dobiva:

$$\frac{4}{3}r^3\pi(\delta_k - \delta)g = \Delta e\bar{E} + 6\pi\eta(r + d)v, \quad (4.52)$$

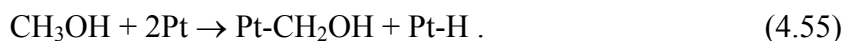
gdje je  $(\delta_k - \delta)$  razlika gustoća između materije čestice i otopine, odnosno:

$$\bar{E} = \frac{\left[ \frac{4}{3}r^3\pi(\delta_k - \delta)g - 6\pi\eta(r + d)v \right]}{\Delta e}. \quad (4.53)$$

### 4.3. Adsorpcija

Adsorpcija je 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. I organske i anorganske specije, kao i ioni i neutralne molekule, mogu se adsorbirati na površinu elektrode. Naravno, i ioni otapala osnovnog elektrolita adsorbirat će se pod određenim uvjetima.

Priroda međudjelovanja elektrodne površine i molekulskih i ionskih vrsta elektrolitne otopine jako se razlikuju. Najjača međudjelovanja rezultat su stvaranja kovalentne veze, tj.:



Međutim, postoji i čitav niz međudjelovanja koja su rezultat elektrostatskih sila. Specije se mogu adsorbirati iz otopine na čvrste površine pri potencijalu otvorenog kruga (nema narinutog vanjskog napona), a raspon efekata zabilježenih zbog adsorpcije na polariziranim elektrodama još je veći jer se površinski naboj mijenja s promjenom elektrodnog potencijala. Pri svakom potencijalu površina elektrode imati će karakterističan naboj, ovisan o materijalu elektrode i sastavu otopine. Taj površinski naboj privlači ione, dipole i  $\pi$  - elektronske sustave. Štoviše, dipoli mogu biti uzrokovani električnim poljem na međufaznoj granici elektroda-otopina. Sve spomenute vrste adsorpcijskih procesa mogu biti reverzibilne (4.54) ili ireverzibilne (4.55). Površinski naboj na elektrodi može se učiniti pozitivnijim ili negativnijim, a gustoća se naboja može mijenjati od niskih do visokih vrijednosti i obratno. Potencijal na kojem se površina mijenja s pozitivne na negativno nabijenu poznat je pod imenom potencijal nultog naboja. Kako se potencijal na površini mijenja, moguće je da se i orijentacija adsorbiranih dipola također mijenja; takvi utjecaji važni su za razumijevanje svojstava međufazne granice.

Udio površine prekrivene adsorbentom tj. adsorbiranom tvari  $\theta$  određuju dva konkurentna procesa koja djeluju istovremeno: (i) natjecanje između površine i otopine za potencijalne adsorbente i (ii) natjecanje za slobodna mjesta na površini elektrode između svih specija u otopini (elektroaktivnih specija, molekula otapala, iona osnovnog elektrolita, nečistoća i aditiva namjerno dodanih u otopinu). Tendencija svih specija da se adsorbiraju izražena je preko slobodne energije adsorpcije  $\Delta G_{\text{ads}}$ , čija vrijednost ovisi o stupnju



solvatacije ili stabilizacije specija nekim drugim međudjelovanjima u otopini, kao i o afinitetu prema površini. Ovo posljednje određuje specifičnost efekata adsorpcije u odnosu na elektrolit te ih čini podložnim utjecaju nečistoća (čvrste površine u elektrolitnim otopinama savršeni su sakupljači nečistoća). Neutralne organske molekule najjače se adsorbiraju na potencijalu nultog naboja, budući da je na tom potencijalu adsorpcija iona i dipola s visokim dipolnim momentom (molekule vode) najmanja, vidi poglavlje 4.1.5.2.

### 4.3.1. Adsorpcijske izoterme

Mnogi adsorpcijski procesi potpuno su reverzibilni, pa je za takve sustave stupanj adsorpcije najjednostavnije opisati preko adsorpcijskih izotermi. **Adsorpcijska izoterma** povezuje površinsku koncentraciju adsorbenta  $\Gamma_i$ , aktivitet adsorbenta u masi elektrolita  $a_i^{El}$  i električno stanje sustava ili višak naboja na površini metala  $q_M$ , kod određene konstantne temperature. Izoterma se izvodi iz uvjeta ravnoteže elektrokemijskih potencijala vrste  $i$  u unutrašnjosti elektrolita i adsorbirane vrste  $i$ :

$$\bar{\mu}_i^{ads} = \bar{\mu}_i^{El}, \quad (4.56)$$

gdje se simboli  $ads$  i  $El$  odnose na odgovarajuće adsorbirane, površinske vrste i vrste u unutrašnjosti elektrolita. Izraz (4.56) može se napisati u proširenom obliku:

$$\bar{\mu}_i^{o,ads} + RT \ln a_i^{ads} = \bar{\mu}_i^{o,El} + RT \ln a_i^{El}, \quad (4.57)$$

gdje je  $\bar{\mu}_i^o$  standardni elektrokemijski potencijal. Standardna slobodna energija adsorpcije  $\Delta\bar{G}_i^o$ , koja je funkcija elektrodnog potencijala definirana je kao:

$$\Delta\bar{G}_i^o = \bar{\mu}_i^{o,ads} - \bar{\mu}_i^{o,El}. \quad (4.58)$$

Prema tome:

$$a_i^{ads} = a_i^{El} \exp(-\Delta\bar{G}_i^o / RT) = \beta_i a_i^{El}, \quad (4.59)$$

gdje je:

$$\beta_i = \exp\left(\frac{-\Delta\bar{G}_i^o}{RT}\right). \quad (4.60)$$

Jednadžba (4.59) je općeniti oblik adsorpcijske izoterme, s  $a_i^{ads} = f(a_i^{El}, \beta_i)$ . Različite specifične izoterme posljedica su različitih pretpostavljenih modela za odnos između  $a_i^{El}$  i  $\Gamma_i$ , gdje je  $\Gamma_i$  površinska koncentracija definirana kao omjer množine odgovarajućeg adsorbenta

$n_i$ , i površine  $A$ :  $\Gamma_i = n_i / A$ . Predložen je velik broj izoterma, a neke od najčešće primjenjivanih opisane su u nastavku teksta.

### *Langmuirova izoterma*

Pretpostavke te izoterme su sljedeće:

- nema međudjelovanja između adsorbiranih specija na površini elektrode,
- nema heterogenosti na površini,
- pri visokim aktivitetima u unutrašnjosti otopine pokrivenost elektrode jednaka je pokrivenosti zasićenja  $\theta = 1$ , tj. množini u monosloju adsorbiranih molekula po jedinici površine  $\Gamma_s$ ,
- slobodna energija adsorpcije neovisna je o pokrivenosti elektrodne površine.

Tada je:

$$\frac{\Gamma_i}{\Gamma_s - \Gamma_i} = \beta_i a_i^{\text{El}}, \quad (4.61)$$

što je primjenjivo na sustave s ograničenim brojem mjesta za adsorpciju. Izoterme je moguće izraziti i preko udjela pokrivenosti površine adsorbentom ( $\theta = \Gamma_i / \Gamma_s$ ), pa tako Langmuirova izoterma izražena preko  $\theta$  ima oblik:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = a \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ads}}^o}{RT}\right) = \beta_i a_i^{\text{El}}. \quad (4.62)$$

### *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 pokrivenosti površine:

$$\beta_i a_i^{\text{El}} = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_s - \Gamma_i} \exp \frac{2g\Gamma_i}{RT}. \quad (4.63)$$

Parametar  $g$  ima jedinicu  $\text{J mol}^{-2} \text{cm}^{-2}$  i izražava način na koji povećanje pokrivenosti površine mijenja adsorpcijsku energiju specije  $i$ . Ako je  $g$  pozitivan, međudjelovanje na površini između dvije specije privlačno je, a ako je negativan, odbojno. Frumkinova izoterma pretpostavlja da do adsorpcije specija teže dolazi s porastom pokrivenosti površine; kvantitativno, slobodna energija adsorpcije linearno se povećava s pokrivenošću, tj.:

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta G_{\text{ads}}^o + g'\theta, \quad (4.64)$$

pa se Frumkinova izoterma može iskazati pomoću  $\theta$  i parametra  $g' = 2g\Gamma_s / RT$ :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = c \exp\left(-\frac{g'\theta}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ads}}^0}{RT}\right). \quad (4.65)$$

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

Izraz za Temkinovu izotermu je:

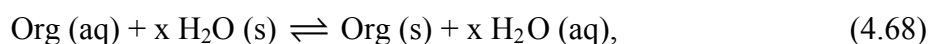
$$\Gamma_i = \frac{RT}{2g} \ln(\beta_i a_i^{\text{El}}) \quad (4.66)$$

za  $0,2 < \theta < 0,8$ , odnosno izražen pomoću prekrivenosti površine  $\theta$ :

$$\beta_i a_i^{\text{El}} = \frac{\exp(g\theta) - 1}{1 - \exp[-g(1-\theta)]}. \quad (4.67)$$

#### *Flory-Hugginsova izoterma*

Flory-Hugginsova izoterma zasnovana je na supstitucijskom modelu, prema kojem jedna molekula organskog adsorbenta koja se adsorbira na površinu elektrode zamijeni određen broj molekula vode:



gdje je  $x$  broj molekula vode zamijenjen jednom molekulom organskog adsorbenta iz otopine prema jednadžbi (4.68). Flory-Hugginsova izoterma ima oblik:

$$\beta_i a_i^{\text{El}} = \frac{\theta}{e^{x-1}(1-\theta)^x} = \frac{1}{C_{\text{otapala}}} \exp(-\Delta G^0 / RT), \quad (4.69)$$

gdje je  $n$  broj mjesta na površini zauzetih s adsorbiranom tvari, a  $C$  kapacitet.

Važno razmišljanje koje se u mnogim pristupima adsorpciji organskih reaktanata zanemaruje jest površinska entropija miješanja (entropija miješanja na elektrodnoj 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 Langmuirskoj 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.

### 4.3.2. Adsorpcija u elektrokemijskim sustavima

Adsorpcija je vrlo važan proces u elektrokemijskim sustavima. Adsorbenti na površini elektrode mogu uzrokovati znatne promjene u brzini reakcija kao i u mehanizmima ili čak produktima reakcija. Ti su efekti od središnje važnosti u teorijskoj i primijenjenoj elektrokemiji.

#### 4.3.2.1. Elektrokataliza

Kataliza je porast brzine reakcije uzrokovan katalizatorom, tj. specijom koja se ne troši u ukupnoj reakciji; a svrha je katalizatora omogućavanje reakcijskog puta s niskom energijom aktivacije za pretvorbu reaktanata u produkte. U elektrokatalizi katalizator je najčešće specija adsorbirana na površini elektrode, a povećanje brzine očituje se: (a) povećanjem gustoće struje pri nepromjenjivom potencijalu ili (b) padom prenapona za vrijeme elektrolize pri nepromjenjivoj gustoći struje.

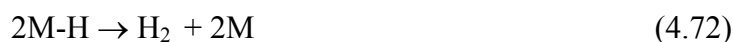
Velik broj reakcija je do sada već detaljno proučen u potrazi za djelotvornim elektrokatalizatorom; uključujući redukciju i razvijanje kisika, razvijanje klora i oksidaciju NADH u  $\text{NAD}^+$ . Nedvojbeno, reakcija o kojoj se trenutno najviše zna jest reakcija razvijanja vodika:



Izravna pretvorba protona u plinoviti vodik inhibira se formiranjem adsorbiranih vodikovih atoma:



koji omogućuju dva nova reakcijska puta:



ili:



Izbor katodnog materijala određuje stupanj prekrivenosti površine adsorbiranim vodikovim atomima te da li će reakcija (4.72) ili (4.73) slijediti reakciju (4.71). Kao rezultat, izbor materijala katode M dat će različite vrijednosti Tafelovih nagiba, prenapona i redova reakcije. Još važnije, brzina razvijanja vodika može se ubrzati za faktor od  $10^{10}$  pažljivim odabirom katodnog materijala. Primjerice kada je M-H veza vrlo slaba, prekrivenost adsorbiranim atomima vodika bit će vrlo niska da bi se materijal katode smatrao dobrim katalizatorom. S druge strane, ako je nastala veza vrlo jaka, teško dolazi do njezinog kidanja prema reakcijama (4.72) i/ili (4.73), pa stoga dolazi do inhibiranja slijednih reakcija (vidi poglavlje 6.2).

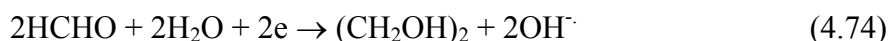
#### 4.3.2.2. Inhibiranje elektronskog prijelaza

Adsorpcija molekula koje ne sudjeluju izravno u elektrodnom procesu može inhibirati reakciju prijelaza elektrona. Ta pojava je ujedno i princip funkcioniranja nekih inhibitora korozije i aditiva koji se primjenjuju u procesima elektropliranja, tj. proizvodnji jednolikih elektrodepozita. Funkcija adsorbenta može se prikazati na dva načina. U prvom se adsorbent natječe s elektroaktivnim specijama za mjesta na površini elektrode, smanjujući tako koncentraciju reaktanta na mjestu elektronskog prijelaza. Alternativno se može pretpostaviti da adsorbent potpuno prekriva elektrodnu površinu i stoga povećava udaljenost između reaktanta i elektrode koju elektron mora preskočiti. Taj se model jasnije razumijeva kada se elektronski prijelaz ispita na molekulskom nivou.

#### 4.3.2.3. Elektrokemijska sinteza

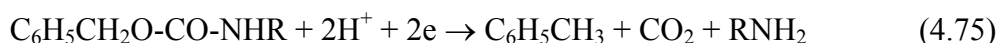
Neke reakcije sinteze potpuno su specifične za jedan ili najviše nekoliko elektrodnih materijala. Dva su primjera:

(a) hidrodimerizacija formaldehida:



Neutralne vodene otopine formaldehida (> 25 %) na 363 K daju značajan prinos etilen glikola samo na određenim grafitnim elektrodama (kada je djelotvornost skoro 100 %) i

(b) raspad benzoksikarbonil skupine iz amino kiselina ili peptida:



koji u slabo kiselom metanolu daju najveći prinos na paladijevoj katodi. Premda nije moguće detaljno objasniti te specifičnosti, one moraju imati svoje korijene u adsorpcijskim pojavama. Razlike u kemiji međuprodukata-radikala mogu se također objasniti stupnjem međudjelovanja radikala i elektrodne površine.

Adsorpcija aditiva ima važnu ulogu u elektrosintezi. Tetraalkilamonijevi ioni upotrebljavali su se u sintezi za suzbijanje sporedne reakcije razvijanja vodika, a u *Monsanto* procesu za hidrodimerizaciju akrilonitrila u adiponitril:



adsorpcija tetraalkilamonijevih iona na katodu potrebna je za usmjeravanje reakcije do željenih produkata. Kada nisu prisutni tetraalkilamonijevi ioni, glavni je produkt najčešće propionitril:



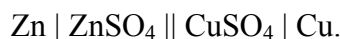
Iscrpna literatura s ovog područja sadrži detaljan prikaz pokušaja da se provedu stereospecifične i asimetrične sinteze, elektrosintezom adsorbiranih, optički aktivnih specija na površini elektrode. Premda su koncepti logični i prilično uspješni, doprinosi do sada nisu bili onoliko visoki kao što se očekivalo.

## 5. TEORIJSKE OSNOVE ELEKTROKEMIJSKE KINETIKE

### 5.1. Elektrokemijski sustavi u neravnotežnim uvjetima

U prethodnim poglavljima razmatrani su elektrokemijski sustavi i pojave u njima pri ravnotežnim uvjetima, tj. kada se uopće ne odvija proces ili je on beskonačno spor. Na te slučajeve moguće je primijeniti sve zaključke elektrokemijske termodinamike, kao i odgovarajuće energijske veličine karakteristične za promatrani sustav i odgovarajuće promjene stanja.

Međutim, svi realni procesi koji se odvijaju određenim, konačnim brzinama, ne ispunjavaju termodinamičke uvjete reverzibilnosti, i stoga se moraju smatrati ireverzibilnim u onoj mjeri u kojoj odstupaju od navedenog uvjeta. Upravo to odstupanje od stanja ravnoteže ovisi o brzinama elektrokemijskih procesa, odnosno o kinetici elektrokemijskih reakcija. Što je specifična brzina reakcije veća, to će za neku određenu konačnu brzinu procesa odstupanje od ravnotežnog stanja biti manje i obrnuto. Stoga će za neku danu struju odstupanje od ravnoteže biti manje što je veća specifična brzina reakcije. Razmotrimo te odnose na primjeru Danijelovog galvanskog članka:



Ako se mjeri razlika potencijala između Cu i Zn elektrode, odnosno napon članka, dobiva se vrijednost reverzibilnog napona članka  $E_{\text{MS}}$ , koja je određena aktivitetima  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  iona u okolini elektroda.  $E_{\text{MS}}$  može biti i izračunata pomoću Nernstove jednadžbe (3.64):

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

Kada se krajevi članka povežu vodičem konačnog električnog otpora, kroz sustav će poteći električna struja, odnosno elektroni će kroz vodič putovati od negativnijeg prema pozitivnijem polu, u ovom slučaju od Zn prema Cu-elektrodi. Ako se mjeri napon članka, kada kroz vodič teče struja  $I$ , utvrdit će se da je on manji od reverzibilnog napona članka, tj. elektromotorne sile:

$$U_I < E_{\text{MS}}.$$

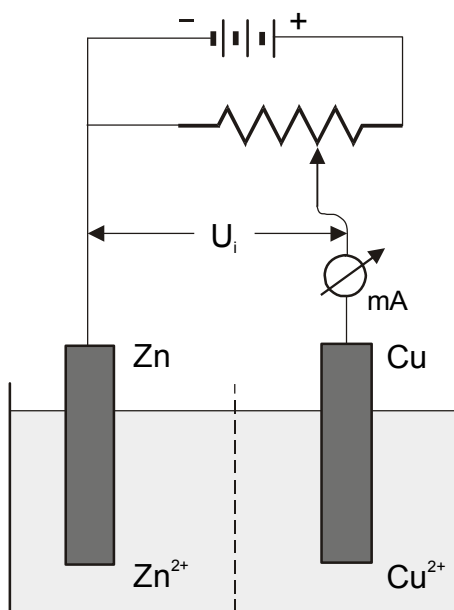
Razlika:

$$\Delta U = E_{\text{MS}} - U_I \quad (5.1)$$

naziva se **polarizacija članka** i predstavlja mjeru odstupanja od reverzibilnosti. **Polarizacija je funkcija jakosti struje** i povećava se s povećanjem struje, odnosno s povećanjem brzine procesa. Polarizacija je složena pojava, i uzroci koji do nje dovode bit će poslije detaljnije razmatrani. S pojavom polarizacije susrećemo se kod svih kemijskih izvora struje, tj. galvanskih članaka kada stvaraju električnu energiju.

Danijelov članak možemo povezati i s nekim izvorom struje preko potenciometra (promjenjivi otpornik), kao što je prikazano na sl. 5.1. Ako je potenciometar podešen tako da je napon na njegovim krajevima manji od reverzibilnog napona članka, sustav će raditi kao kemijski izvor struje i elektroni će putovati kroz potenciometar kao u prije opisanom slučaju, bez obzira na priključeni akumulator. U članku se odvijaju sljedeći procesi :

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



**Slika 5.1.** Skica električnog mjernog sklopa za polarizaciju Danijelova članka.

Ukupna reakcija pri radu galvanskog članka bit će jednaka zbroju pojedinih elektrodnih reakcija, u ovom slučaju:





Pomicanjem klizača na potenciometru povećavat će se napon na članku i postajati sve bliži ravnotežnoj vrijednosti  $E_{MS}$ , ali će i struja na instrumentu postajati sve manja. Pri izjednačenju napona na potenciometru i ravnotežnog napona članka ( $U = E_{MS}$ ) struja na instrumentu pada na nulu, odnosno sustav je u ravnoteži. Pri daljnjem pomicanju klizača potenciometra igla na instrumentu ponovno će početi pokazivati protjecanje struje, ali u suprotnom smjeru. Napon na elektrodama sada je veći od ravnotežnog napona članka:

$$U_1 > E_{MS}.$$

Razlika:

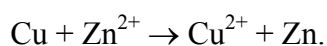
$$\Delta U = U_1 - E_{MS} \quad (5.3)$$

naziva se kao i u prijašnjem slučaju polarizacija. Proces koji se odvija na elektrodi kada joj se dovodi struja iz vanjskog izvora jest proces elektrolize, vidi poglavlje 1.2.3. Da bi se elektroliza mogla odvijati određenom brzinom, mora postojati određena konačna vrijednost polarizacije elektrolize  $\Delta U$ . 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**.

Kako je u navedenom primjeru pri elektrolizi samo promijenjen smjer kretanja elektrona, na elektrodama će se odvijati isti elektrodni procesi kao i prije, ali u suprotnim smjerovima:

- a) na pozitivnijoj elektrodi doći će do reakcije oksidacije:  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e$ ,
- b) kroz električni vodič i izvor struje elektroni će teći od pozitivnije prema negativnijoj elektrodi,
- c) na negativnijoj elektrodi višak elektrona uzrokovat će redukciju:  $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$ ,
- 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:



Usporedbom procesa pri elektrolizi i pri radu sustava kao galvanskog članka vidi se da su i pojedinačni i ukupni elektrodni procesi jednaki, ali suprotnog smjera. Između elektrolizera i galvanskog članka u radu **nema** bitne razlike s kinetičkog stajališta, osim što se mijenja smjer reakcije. S energijskog stajališta razlika je u tome što se procesi pri radu

galvanskog članka odvijaju *spontano*, na račun promjene Gibbsove energije sustava, dok se elektroliza odvija *prisilno* na račun energije vanjskog izvora struje. Energija koju galvanski članak pri radu daje *manja* je od odgovarajuće termodinamičke vrijednosti  $\Delta G$  za produkt  $\Delta UI$ . Ova energija  $\Delta UI$  ostaje u sustavu i pretvara se u toplinu. Isto tako, tijekom elektrolize treba utrošiti energiju veću od  $\Delta G$  za produkt  $\Delta UI$ , pri čemu i ovaj višak energije ostaje u sustavu u obliku topline.

Stoga slijedi da je energija povezana s polarizacijom u stvari izgubljena, “žrtvovana” električna energija kako bi se određeni proces mogao odvijati željenom brzinom. Prema tome, svaki postupak kojim bi se za određenu brzinu reakcije odnosno struju  $I$  smanjila vrijednost polarizacije  $\Delta U$  omogućio bi uštedu električne energije. Ova činjenica može biti ekonomski vrlo važna ako uzmemo u obzir milijune kWh koji se svakodnevno troše u velikim elektrokemijskim industrijama (elektrolizi alkalnih klorida, aluminijske, cinka, elektrorafinaciji bakra i drugim). Poznavanjem procesa na elektrodama moguće je, u određenim granicama, utjecati na smanjenje polarizacije i na taj način ostvariti željene učinke. Ima slučajeva kada je polarizacija i korisna. Na primjer, izostanak pojava koje izazivaju polarizaciju doveo bi do brze atmosferske i elektrolitne korozije čitavog niza metala koji se primjenjuju u korozivnom okolišu. Zahvaljujući polarizaciji oni su u stalnoj uporabi.

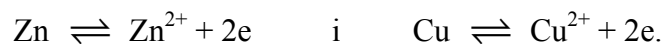
### 5.1.1. Anodni i katodni procesi

Elektrokemijski sustavi sastoje se od najmanje dvije elektrode, međusobno spojene elektrolitnom i električnom vezom (vidi poglavlje 1). U navedenom primjeru Danijelova članka to su elektrode od bakra i cinka uronjene u elektrolitne otopine vlastitih iona. U ravnotežnim uvjetima, odnosno pri otvorenom električnom krugu svaka od elektroda je u ravnoteži s elektrolitom. Kao i svaka druga kemijska ravnoteža i ta je ravnoteža dinamička, a uspostavlja se kada su brzine suprotnih reakcija jednake.

Kako je po Faradayevom zakonu količina izreagirane tvari proporcionalna količini protekle struje, izravno slijedi da je brzina elektrokemijske reakcije proporcionalna jakosti struje. Budući da se upotrebljavaju elektrode različitih veličina, usvojeno je da se pri definiranju uvjeta rada elektrokemijskog sustava ne primjenjuje jakost, već *gustoća struje*,  $j$ , jakost struje po jedinici površine izražena u  $A\ cm^{-2}$ , a u primijenjenoj elektrokemiji i u  $A$

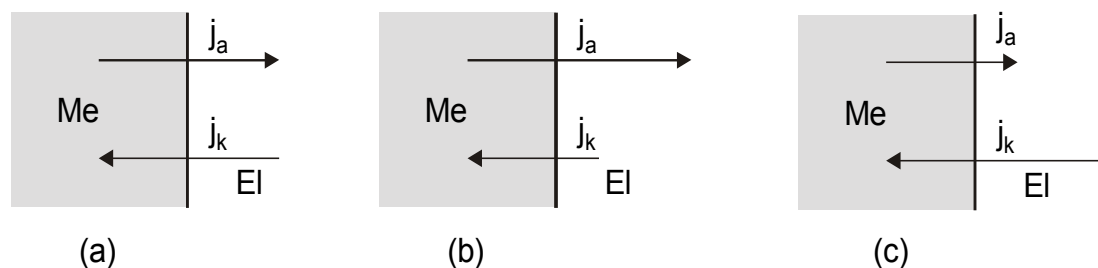
$\text{dm}^{-2}$  ili  $\text{A m}^{-2}$ . Stoga će se u daljnjem tekstu brzine elektrokemijskih reakcija izražavati gustoćama struje.

Vratimo se Danijelovu članku i pretpostavimo da su obje elektrode veličine  $1 \text{ cm}^2$ . Na elektrodama se uspostavljaju ravnoteže dviju elektrokemijskih redoks-reakcija:



Gustoća struje koja na svakoj elektrodi pojedinačno odgovara reakcijama oksidacije je **parcijalna anodna gustoća struje**  $j_a$ , i u stanju ravnoteže jednaka je gustoći struje reakcije redukcije, **parcijalnoj katodnoj gustoći struje**  $j_k$ . Dakle, pod navedenim uvjetima određena količina metala bit će oksidirana do ionskog stanja i s elektrode će prijeći kroz elektrokemijski dvosloj u elektrolit, a ekvivalentna količina iona iz otopine uz elektrodu na elektrodi će se reducirati i istaložiti kao metal. Budući da apsolutna vrijednost tih dviju parcijalnih struja određuje brzinu izmjene tvari između dvije faze u ravnotežnom stanju, naziva se **gustoćom struje izmjene**  $j_0$ . Struja izmjene karakteristična je veličina za svaki elektrodni sustav.

Ako se gustoće struja prikažu strelicama čije su duljine proporcionalne njihovim vrijednostima, elektrokemijska ravnoteža na međufaznoj granici metal - elektrolit može se prikazati skicom (a) na sl. 5.2:  $j_a = j_k = j_0$



**Slika 5.2.** Skica prikaza parcijalnih gustoća struje na elektrodi:  
a) pri ravnotežnom potencijalu; b) za ukupni anodni proces; c) za ukupni katodni proces.

Razmotrimo sada gornji sustav za vrijeme **elektrolize**. Elektroda od bakra otapat će se, tj. na njoj će se odvijati oksidacija. Pod djelovanjem vanjskog izvora struje povećat će se parcijalna anodna struja, a smanjiti katodna, tako da će se na elektrodi uspostaviti stanje prikazano sl. 5.2 (b).

Struja koja će protjecati kroz instrument, bit će jednaka razlici parcijalnih gustoća struje:

$$j = j_{a,Cu} - j_{k,Cu}.$$

Ukupni proces na elektrodi od bakra bit će *proces oksidacije* i njegova brzina proporcionalna je *ukupnoj anodnoj struji*  $j$ . Elektroda na kojoj se odvija proces *oksidacije* naziva se *anoda*. U slučaju elektrolize ona je uvijek *pozitivna* elektroda ćelije.

U isto vrijeme na elektrodi od cinka odvija se ukupna reakcija redukcije iona  $Zn^{2+}$ . Pod djelovanjem vanjskog izvora struje povećava se parcijalna katodna struja, a smanjuje parcijalna anodna struja, kao što je prikazano na sl. 5.2 (c). *Ukupna katodna struja* koja teče kroz međufaznu granicu je:

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

i istovremeno je jednaka ukupnoj anodnoj struji na elektrodi od bakra i struji kroz vanjski električni krug. Elektroda na kojoj se odvija proces *redukcije* naziva se *katoda*. U slučaju elektrolize ona je uvijek *negativna* elektroda ćelije.

Ako se elektrode od bakra i cinka međusobno povežu samo pomoću nekog električnog vodiča, sustav radi kao galvanski članak i, kao što smo već vidjeli, na elektrodama se odvijaju iste reakcije, ali u suprotnim smjerovima. Na elektrodi od bakra kroz međufaznu granicu teći će *ukupna katodna struja* (vidi sl. 5.2 (c):

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

a na elektrodi će se odvijati ukupna reakcija *redukcije*. U isto će se vrijeme i na elektrodi od cinka izmijeniti odnos parcijalnih struja (vidi sl. 5.2 (b) koje odgovaraju procesima na elektrodi od cinka, tako da će kroz nju teći *ukupna anodna struja*:

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

i prema tome, na elektrodi od cinka u ovom slučaju odvija se ukupan proces *oksidacije*.

***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.***

### 5.1.2. Pojam polarizacije i prenapona

Da bi se proces elektrolize mogao odvijati određenom brzinom, nužan je i određeni višak napona  $\Delta U$  u odnosu na  $E_{MS}$ . Kolika će biti vrijednost ukupne polarizacije elektrokemijske ćelije  $\Delta U$ , ovisiti će o čitavom nizu čimbenika. Polarizacija je skupna veličina i nastaje kao posljedica utroška energije za svaki pojedinačni proces koji se u sustavu događa tijekom protjecanja struje.

Na elektrodama u elektrokemijskom sustavu odvijaju se odvojeni elektrokemijski procesi za koje je također potreban određen višak energije da bi tekli određenom brzinom. Mjerenje elektrodnog potencijala  $E_j$ , pri određenoj ukupnoj gustoći struje  $j$ , pokazuje da se i on razlikuje od reverzibilnog potencijala elektrode  $E_r$ . Ta razlika naziva se **prenapon**  $\eta$ :

$$\eta = E_j - E_r . \quad (5.4)$$

Ovisno o tome da li je na promatranoj elektrodi ukupan proces katodni ili anodni, razlikujemo *katodni* i *anodni prenapon*.

Još je 1905. godine Tafel, ispitujući reakciju razvijanja vodika, zamijetio ovisnost između prenapona i gustoće struje koju je iskazao empirijskom jednačinom:

$$\eta = a + b \log j , \quad (5.5)$$

u kojoj su  $a$  i  $b$  specifične konstante i koja je postala poznata kao **Tafelova jednačina**. Kasnijim ispitivanjima pokazano je da taj oblik ovisnosti između prenapona i gustoće struje vrijedi u širokom rasponu gustoća struje i za druge elektrokemijske procese.

Da bi kroz ćeliju mogla proći određena struja, pored prenapona na pojedinim elektrodama potreban je i određeni višak napona zbog mogućeg otpora koji struji pruža elektrolit između elektroda. Prema Ohmovom zakonu, on je jednak produktu otpora elektrolita  $R$  i jakosti struje  $I$  i predstavlja tzv. ohmski pad napona u elektrolitu. Ako s 1 i 2 označimo jednu i drugu elektrodu, ukupna polarizacija ćelije jednaka je:

$$\Delta U = |\eta_1| + |\eta_2| + RI . \quad (5.6)$$

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 nije moguće uspostavljanje pravog ravnotežnog elektrodnog potencijala, već se pri otvorenom električnom krugu na elektrodi uspostavlja miješani, **korozijski ili mirujući elektrodni potencijal** (vidi

poglavlje 6.5), kada su na elektrodi moguća najmanje dva istovremena elektrokemijska procesa. U takvim slučajevima nemoguće je eksperimentalno mjeriti prenapon definiran jednačbom (5.4), već se može mjeriti razlika između potencijala elektrode pri određenoj gustoći struje  $E_j$  i potencijala elektrode pri otvorenom strujnom krugu  $E_{ok}$  ( $E_{kor}$ ), tj. kada je  $j = 0$ :

$$\eta = E_j - E_{ok} . \quad (5.7)$$

Kako bi se istaknula razlika između te veličine i prenapona definiranog jednačbom (5.4), Vetter je predložio da se ta veličina nazove **polarizacijom** elektrode. Prenapon i polarizacija međusobno će biti jednaki samo ako su stacionarni potencijal elektrode  $E_{ok}$  ( $E_{kor}$ ) i ravnotežni potencijal  $E_r$  identični. Među elektrokemičarima termin polarizacija upotrebljava se često s nedovoljno preciznim značenjem, podrazumijevajući pod tim samu pojavu promjene potencijala elektrode pri protjecanju struje ili vrijednost ukupne promjene potencijala elektrode u odnosu na potencijal pri otvorenom krugu, bez obzira čime je on određen. Sukladno, termin depolarizacija upotrebljava se kada se, pri određenoj struji, vrijednost polarizacije smanjuje izmjenom nekih drugih parametara u promatranom sustavu (npr. koncentracija, dodavanje drugih tvari u otopinu i sl.). Vetterova inicijativa za preciznije tumačenje značenja termina prenapona i polarizacije korisna je, stoga ćemo u daljnjem tekstu upotrebljavati definicije ova dva pojma koje je na osnovi Vetterovog razmatranja dopunio Kolotirkin:

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

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

Ova definicija polarizacije je preciznija i korisna je pri analizi pojava i brzina pojedinih reakcija na elektrodama na kojima se istovremeno odvija više elektrokemijskih procesa, na primjer u procesima korozije.

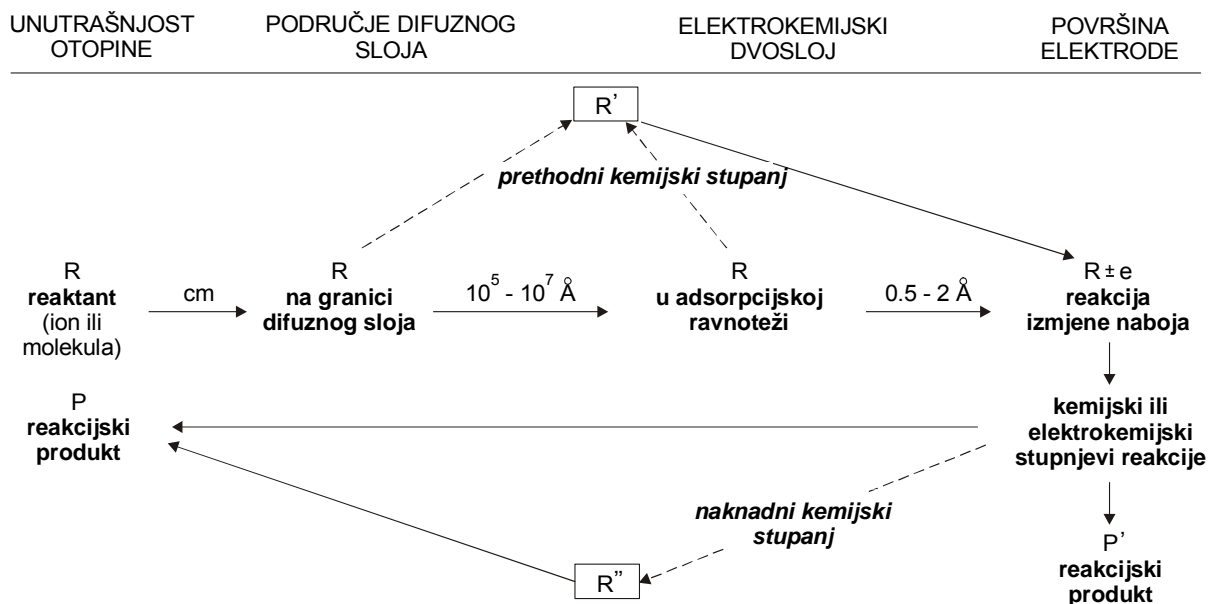
#### 5.1.2.1. Uzroci polarizacije i prenapona

Elektrokemijska reakcija je tipično heterogena reakcija koja se odvija na međufaznoj granici metal-elektrolit, pri 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 do elektrodne površine dolaze difuzijom. Međutim, ako se radi o ionskim vrstama i efekt električne migracije iona pod utjecajem električnog polja koje vlada između elektroda može biti značajan i ne može se zanemariti. 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, pri čemu se ona može javljati u raznim oblicima: kao fizikalna adsorpcija, kemisorpcija ili disocijativna adsorpcija, ako tijekom adsorpcije dolazi do cijepanja adsorbirane tvari.
- 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 vrsta.
- d) Elektroaktivna vrsta koja se već nalazi na međufaznoj granici elektroda - elektrolit, tj. u elektrokemijskom dvosloju, izmjenjuje 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 npr. 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.

Na sl. 5.3. prikazani su mogući reakcijski stupnjevi kroz koje može prolaziti reagirajuća komponenta  $R$  iz otopine na svom putu do krajnjeg produkta  $P$  ako je topljiv ili  $P'$  ako kristalizira kao čvrsta tvar. Za svaki od tih pojedinačnih procesa potrebna je određena energija aktivacije, odnosno, da bi u stacionarnom stanju ukupna reakcija tekla određenom brzinom, potrebna je i određena dodatna energija, zbog čega dolazi do pojave prenapona.



Slika 5.3. Mogući stupnjevi elektrokemijske reakcije.

### 5.1.2.2. Vrste prenapona

Ovisno o uzrocima nastajanja mogu se razlikovati sljedeće vrste prenapona :

- Elektrokemijski prenapon* ili prenapon izmjene naboja  $\eta_e$  povezan je sa samim elektrokemijskim stupnjem reakcije.
- Difuzijski prenapon*  $\eta_d$  nastaje kao posljedica spore difuzije elektroaktivne vrste u elektrokemijski dvosloj i time uzrokovanog smanjenja lokalne koncentracije na elektrodnoj površini.
- Reakcijski prenapon*  $\eta_r$  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.
- Kristalizacijski prenapon*  $\eta_k$  nastaje kod elektrokristalizacije u slučaju spore površinske difuzije adsorbiranih atoma (*adatom*), od mjesta izbivanja do mjesta



ugradnje u kristalnu rešetku, kao i ako je potrebna dodatna energija za stvaranje novih centara kristalizacije - nukleusa.

Još uvijek se u literaturi 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 i 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, s obzirom na različite zakonitosti kojima se oni pokoravaju. 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.

U nekim slučajevima može se dogoditi da je površina metala na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija u dodiru s elektrolitom pokrivena slojem oksida. U tom slučaju struja mora svladati električni otpor oksida, odnosno na oksidnom sloju doći će do pada napona, proporcionalnog otporu sloja i jakosti struje. Pad napona naziva se *ohmska polarizacija*  $\eta_{\Omega}$  i nije karakterističan za elektrodni proces, ali ulazi u skupnu vrijednost elektrodne polarizacije.

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  $\eta$ - $j$  funkcija s eksperimentalno određenim moguće je u ispitivanom sustavu odrediti vrstu prenapona, odnosno karakter sporog stupnja reakcije, koji je najveća prepreka odvijanju reakcije te određuje njenu brzinu (*spori stupanj*).

U teorijskoj analizi elektrodne reakcije najvažnije je razjasniti mehanizam i odrediti konstantu brzine reakcije na međufaznoj granici. Difuzijski i kristalizacijski prenaponi ne

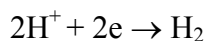
daju o tome informacije, budući da pojave difuzije i kristalizacije u tome ne sudjeluju. Kinetički parametri, koji su važni za analizu mehanizma reakcije na elektrodi, mogu se dobiti samo ispitivanjem elektrokemijskog i reakcijskog prenapona. Stoga se kod ispitivanja kojima je cilj analiza mehanizma reakcije eksperimenti izvode tako da difuzijski prenapon bude zanemariv (velika koncentracija reagirajuće tvari, rotirajuća disk elektroda i sl.) ili se posebnim eksperimentalnim tehnikama odjeljuju i istražuju pojedinačne vrste prenapona.

### 5.1.3. Mehanizam i spori stupanj elektrokemijskih reakcija

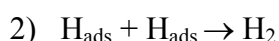
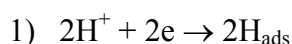
Za potpuno razumijevanje reakcija na elektrodama, kao i kod običnih kemijskih reakcija, veliku važnost ima poznavanje reakcijskog mehanizma, tj. ukupnog reakcijskog puta kojim prolazi reaktant do krajnjeg reakcijskog produkta. U kemijskoj kinetici za eksperimentalnu analizu mehanizma i kinetike reakcije služimo se određivanjem konstante brzine i reda reakcije, a dopunske zaključke možemo izvesti samo promjenom koncentracije reaktanata i/ili temperature. U elektrokemijskoj kinetici imamo, uz gornje mogućnosti, još jednu dodatnu. Budući da su reaktanti ionske vrste, na brzinu elektrokemijske reakcije izravan utjecaj ima i razlika potencijala u elektrokemijskom dvosloju koju određena ionska vrsta mora svladati da bi izmijenila naboj s elektrodom. Ta potencijalna barijera utječe na brzinu reakcije, te se, prema tome, promjenom potencijala elektrode, odnosno prenapona može mijenjati brzina elektrokemijske reakcije. Upravo ta veza između brzine reakcije - struje i potencijala elektrode karakteristična je za određene reakcije i dragocjen je podatak u analizi procesa na elektrodama. Stoga je osnovno u analizi elektrodnih procesa eksperimentalno određivanje *međusobne ovisnosti jakosti, odnosno gustoće struje i elektrodnog potencijala ili prenapona.*

Budući da je ukupna elektrokemijska reakcija složena i prolazi kroz niz slijednih pojedinačnih reakcijskih stupnjeva, i na nju se primjenjuju osnovne pretpostavke koje vrijede za slijedne kemijske reakcije. Brzina ukupne reakcije ovisi o specifičnoj brzini *najsporijeg*

*stupnja\**, odnosno o stupnju s najvećom energijom aktivacije. Ako želimo ubrzati razmatrani proces, potrebno je određenim promjenama u sustavu povećati specifičnu brzinu *sporog stupnja*, dok sve druge promjene koje utječu na povećanje brzine bržih stupnjeva ne utječu na povećanje ukupne brzine reakcije. Primjerice, istraživanja su pokazala da se reakcija razvijanja vodika:



na živi i platini odvija najvjerojatnije kao složena reakcija u dva stupnja:



pri čemu je na živi sporiji prvi stupanj, a na platini drugi. Svaka promjena u sustavu koja utječe na povećanje brzine drugog stupnja na živinoj elektrodi neće ubrzati ukupnu reakciju budući da ona ovisi o prvom stupnju. Ako želimo ubrzati reakciju, dovoljno je ubrzati samo prvi stupanj. Za platinu vrijedi suprotno.

#### 5.1.4. Ovisnost gustoće struje o naponu galvanskog članka i elektrolizera

Gustoća struje - napon karakteristika (krivulja) u elektrokemijskom sustavu tijekom procesa elektrolize ili tijekom odvijanja spontanijih redoks reakcija na elektrodama, kada sustav radi kao galvanski članak, može se eksperimentalno odrediti pomoću aparature prikazane na sl. 5.1. Za navedeni primjer Danijelova članka, odnosno svih članaka s elektrodama u otopinama vlastitih iona, kada se svaka elektroda ponaša kao definirana ravnotežna elektroda i pri otvorenom krugu ima potencijal koji se pokorava Nernstovoj jednadžbi, pomicanjem klizača na potenciometru u određenim intervalima dobivaju se za određene vrijednosti napona odgovarajuće struje na ampermetru. Tako određene eksperimentalne vrijednosti unose se u dijagram, kao što je prikazano na sl. 5.4. Pozitivne vrijednosti gustoće struje označavaju smjer struje pri elektrolizi, dok negativne vrijednosti označavaju suprotan smjer struje, kada ćelija radi kao galvanski članak. Za početak elektrolize, odnosno za protjecanje minimalne struje elektrolize napon ćelije mora biti bar malo veći od ravnotežnog napona  $E_{\text{MS}}$ .

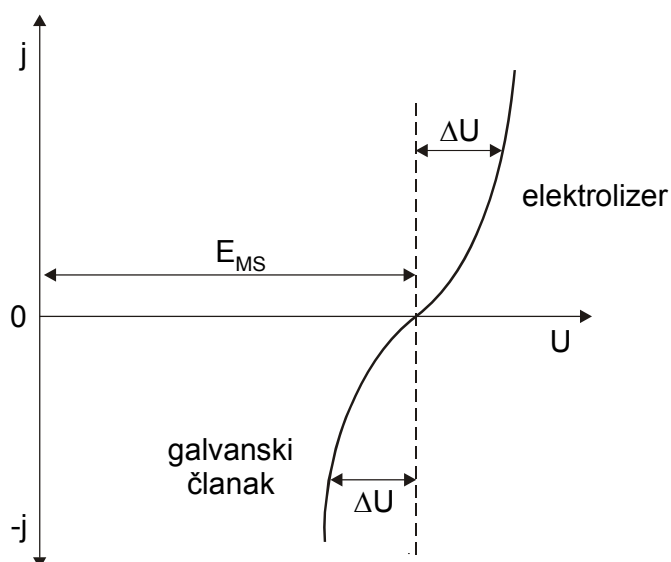
Ako su kod Danijelovog članka aktiviteti  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  iona u otopini jednaki jedinici,

---

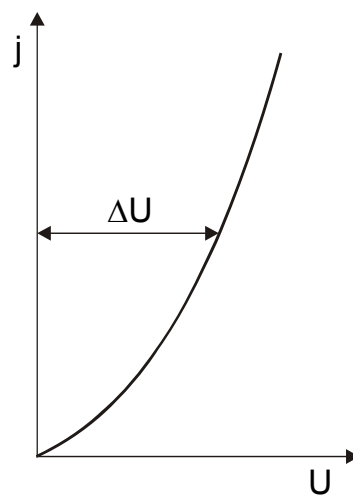
\* Obratiti pažnju na to da se u stacionarnom stanju odvijanja reakcije svi stupnjevi reakcije odvijaju istom ukupnom brzinom kao i spori stupanj.

primjenjujući tablicu standardnih potencijala (tablica 3.2), možemo izračunati da je njegov ravnotežni napon 1,10 V na 25 °C i da će se elektroliza odvijati samo ako je napon elektrolize veći od 1,10 V. Taj minimalni napon elektrolize može se izračunati i za druge vrijednosti aktiviteta iona ili temperature pomoću Nernstove jednadžbe (3.59).

U nekim, za primjenu interesantnim slučajevima elektroliza se provodi u reaktorima s identičnim elektrodama u zajedničkom elektrolitu. Takav je slučaj npr. elektrolitna rafinacija bakra, gdje imamo dvije elektrode od bakra u otopini bakrova sulfata. Tipična krivulja ovisnosti gustoća struje - napon za takav slučaj prikazana je na sl. 5.5. Budući da su elektrode identične, ravnotežni napon je nula, a napon članka pri elektrolizi jednak je ukupnoj polarizaciji članka.

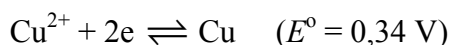


**Slika 5.4.** Tipični oblik krivulje ovisnosti gustoće struje o naponu pri polarizaciji galvanskog članka i elektrolizera.

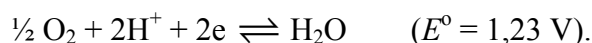


**Slika 5.5.** Tipični oblik krivulje ovisnosti gustoće struje o naponu pri elektrolizi u elektrolizeru s istovrsnim elektrodama u otopini vlastitih iona.

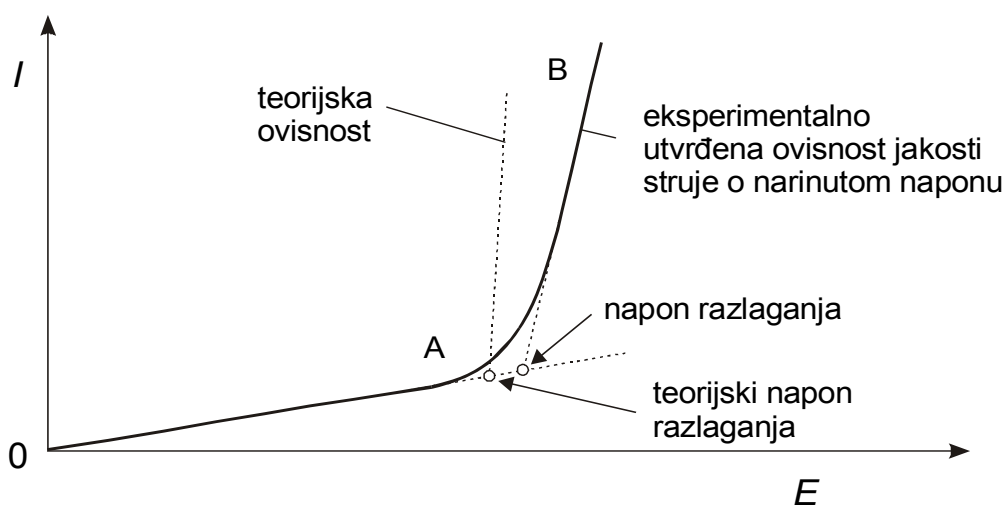
Specifičan je slučaj, i u primjeni najčešći, kada se elektroliza provodi u reaktoru kod kojeg se elektrode ne nalaze pod uvjetima u kojima su potencijali elektroda pri otvorenom krugu definirani Nernstovom jednadžbom. Naprimjer reaktor s dvije platinske elektrode uronjene u kiselu otopinu Cu(II)-soli sadržava  $\text{Cu}^{2+}$  ione koji su oksidirani oblik redoks sustava:



i vodu koja je reducirani oblik redoks-sustava:



Ako se za tu ćeliju odredi ovisnost gustoća struje - napon istom aparaturom kao na sl. 5.1, dobiva se dijagram na sl. 5.6., koji je po obliku nešto drukčiji od dva prethodna. Pri znatnim gustoćama struje, koje odgovaraju strmom dijelu krivulje, na anodi će se razvijati plinoviti produkt elektrolize - kisik, a na katodi bakar. Specifičnost takvih ćelija je da se prije početka elektrolize u okolišu elektroda ne nalaze odgovarajući plinovi, pa se na njima i ne uspostavljaju određene vrijednosti ravnotežnog potencijala. Ako pomicanjem klizača na potenciometru od krajnjeg lijevog položaja u desno dovedemo ćeliji neki mali napon, na ampermetru se zapaža struja koja s vremenom opada na malu, ali konačnu vrijednost. Postupnim povećavanjem napona na potenciometru pomoću klizača ta struja sporo raste, što u grafu na sl. 5.6. odgovara dijelu krivulje OA. Pritom u ćeliji nema vidljive promjene na elektrodama, iako struja teče. Tek kod određenog napona u blizini točke A struja elektrolize naglo poraste. Gotovo vodoravan dio krivulje do početka razvijanja kisika i taloženja bakra tzv. je *predstruja*, i s teorijske i praktične točke gledišta nema posebnog značenja.



**Slika 5.6.** Tipični oblik krivulje gustoća struje - napon pri elektrolizi u ćeliji s neravnotežnim elektrodama. OA - predstruja, AB - efektivna elektroliza.

Zbog narinutog vanjskog napona na jednoj od elektroda izlučuje se elementarni bakar (katoda), a na drugoj elementarni kisik (anoda). Da bi proces izlučivanja bakra na katodi odnosno razvijanja kisika na anodi započeo, potrebna je vrlo mala razlika potencijala između elektroda. To slijedi iz Nernstove jednadžbe (3.59), koja iskazuje ovisnost elektrodnog

potencijala o aktivitetima oksidiranog i reduciranog oblika redoks-sustava. Naime na početku je aktivitet elementarnog bakra na katodi praktično nula, a aktivitet elementarnog kisika nešto viši (ovisno o sadržaju iz zraka otopljenog elementarnog kisika u elektrolitnoj otopini). Izlučivanjem elementarnog bakra na platinskoj elektrodi raste njegov aktivitet. Jedinični aktivitet postiže se kad se cijela uronjena površina platinske elektrode prekrije jednoatomnim slojem bakra. Tada platinska elektroda postaje zapravo *elektroda od bakra*.

Na anodi se razvija plinoviti kisik i njegov parcijalni tlak raste. Parcijalni tlak kisika bit će jednak okolnom tlaku kad se mjehurići kisika počnu oslobađati na površini anode. Da bi se postigao jedinični aktivitet bakra na katodi i kisika na anodi, potrebna je relativno mala količina električnog naboja. Zato je struja kroz ćeliju relativno mala "predstruja" do trenutka dok se na elektrodama nije dostigao jedinični aktivitet bakra i kisika. U tom trenutku vanjski napon, koji je polako povećavan, dostigne vrijednost koja je jednaka razlici standardnih elektrodnih potencijala jednog i drugog redoks-sustava (odnosno razlici ravnotežnih potencijala uz neke druge aktivite  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{H}^+$  u otopini). **Teorijski napon razlaganja** izračunava se prema relaciji:

$$E_{\text{razlaganja}} = E_{\text{katode}} - E_{\text{anode}}, \quad (5.8)$$

gdje su  $E_{\text{anode}}$  i  $E_{\text{katode}}$  ravnotežni potencijali elektroda. U danom primjeru ti ravnotežni potencijali odgovaraju standardnim elektrodnim potencijalima, jer smo pretpostavili jedinični aktivitet  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{H}^+$  iona u otopini, pa će napon razlaganja biti:

$$E_{\text{raz}} = E_{\text{katode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ} = 0,34 \text{ V} - 1,23 \text{ V} = -0,89 \text{ V}. \quad (5.9)$$

Napon razlaganja ima *negativni predznak* jer se odnosi na nespontani proces. Naime, opisani proces elektrolize prikazan ukupnom jednažbom:



ne odvija se sam od sebe s lijeva na desno, nego zbog vanjske prisile, odnosno narinutog vanjskog napona. Negativnom predznaku napona razlaganja odgovara pozitivna promjena Gibbsove energije procesa elektrolize ( $\Delta_r G > 0$ ).

Eksperimentalno utvrđen napon razlaganja uvijek je veći od izračunatog na osnovi teorijskih vrijednosti elektrodnih potencijala. Naime, da bi kroz elektrolitnu ćeliju tekla određena jakost struje, potencijali elektroda moraju biti veći od ravnotežnih potencijala. Vrijednost prenapona ovisi o kinetičkim parametrima elektrodne reakcije (vidi poslije), a ovi

pak o mnogim čimbenicima, pri čemu materijal elektrode igra važnu ulogu.

Osobito velik prenapon potreban je (za zadanu vrijednost jakosti, odnosno točnije, za određenu gustoću struje) za elektrodne procese što se odvijaju na elektrodama *mekih* metala, kao što su kositar, olovo, cink, a posebice velik prenapon pokazuju elektrodni procesi na živinoj elektrodi, osobito kod razvijanja plinova (npr. razvijanje vodika i kisika). Znatno manje prenapone imaju elektrodni procesi izlučivanja metala i redoks-procesi u kojih su oba oblika redoks-sustava u otopini (npr. ako u elektrodnoj reakciji sudjeluje redoks-sustav  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ). Prenapon raste s porastom gustoće struje kroz elektrodu i u pravilu se smanjuje porastom temperature. Velika površina spužvaste platine na površini elektrode smanjuje gustoću struje kroz površinu elektrode, a time i prenapon elektrodne reakcije redoks-sustava  $2\text{H}^+/\text{H}_2$ . Veliki prenapon reakcije razvijanja vodika na živi omogućuje npr. elektrolitsko izlučivanje iz vodenih otopina onih metala kojima je elektrodni potencijal negativniji od elektrodnog potencijala vodika. Tako se iz neutralnih vodenih otopina može izlučivati cink na živinoj elektrodi, premda mu je elektrodni potencijal negativniji od potencijala vodikove elektrode (uz  $c_{\text{H}^+} = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ , elektrodni potencijal vodikove elektrode je  $-0,41 \text{ V}$ ). Široka primjena polarografije, u kojoj se kao radna elektroda upotrebljava kapajuća živina elektroda, temelji se dijelom i na velikom prenaponu reakcije razvijanja vodika na živi.

Drugi čimbenik koji utječe na potreban napon elektrolize jest *ohmski otpor* elektrolitne ćelije. Električnoj struji, odnosno usmjerenom gibanju nosilaca naboja kroz elektrolitnu ćeliju sustav elektroda-elektrolit predstavlja određeni otpor  $R$ , kojeg, da bi zadana jakost struje  $I$  tekla kroz elektrolitnu ćeliju, treba prevladati *viškom napona*. Slijedi da je ukupna razlika potencijala između elektroda, koja omogućava određenu jakost struje elektrolize, tj. radni napon elektrolize jednak:

$$E_{\text{elektrolize}} = (E_{\text{katode}} + \eta_{\text{katode}}) - (E_{\text{anode}} + \eta_{\text{anode}}) - IR, \quad (5.10)$$

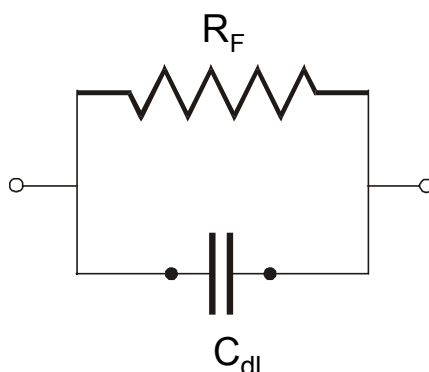
gdje su  $E_{\text{katode}}$  i  $E_{\text{anode}}$  ravnotežni elektrodni potencijali redoks-sustava katode i anode,  $\eta_{\text{katode}}$  i  $\eta_{\text{anode}}$  prenaponi na katodi i anodi koji omogućuju određenu jakost (gustoću) struje kroz katodu odnosno anodu, a  $IR$  višak napona za svladavanje ohmskog otpora elektrolitne ćelije. Negativni predznak pred tim viškom napona ukazuje na nespontani proces toka električne struje kroz elektrolitnu otopinu ćelije, kao što i napon elektrolize ima negativni predznak.

### 5.1.5. Električni analog ćeliji za elektrolizu

Uključena u krug elektrolize, ćelija za elektrolizu mijenja napon s promjenom jakosti struje. Ona se, prema tome, može opisati i kao kombinacija pogodno izabranih i međusobno povezanih električnih otpora. *Električni analog ćelije* zapravo je takva kombinacija električnih elemenata koja u električnom pogledu ima iste osobine kao razmatrana ćelija. Električni analog ćelije, ili samo jedne elektrode, posebno je važan za interpretaciju pojava u ćeliji i analizu mehanizama reakcija na elektrodama.

Na sl. 5.2 vidi se da pri ravnotežnom potencijalu svake ravnotežne elektrode postoji fluks materije u oba smjera, određen gustoćom struje izmjene  $j_0$ . Pri protjecanju neke struje  $j$ , javlja se prenapon, odnosno dolazi do promjene razlike potencijala elektroda-otopina. Granična površina ukazuje na pojavu električnog otpora, pri čemu je, za razliku od običnog otpornika konstantnog otpora, *električni otpor elektrode funkcija potencijala*. Taj električni otpor elektrode naziva se još i Faradayski otpor  $R_F$ .

Kod složenih reakcija Faradayski otpor  $R_F$  može biti kompleksna veličina, sastavljena od ekvivalentnih otpora svih pojedinačnih stupnjeva reakcije koji ulaze u ukupnu elektrokemijsku reakciju: otpora prijelazu naboja  $R_e$  i otpora difuzije  $R_d$ . Ako se podsjetimo (vidi poglavlje 4) da međufazna granična površina, zbog elektrokemijskog dvosloja, ima i osobine električnog kondenzatora specifičnog kapaciteta, neposredno slijedi da se električne osobine elektrode mogu prikazati ekvivalentnim električnim krugom, odnosno električnim analogom (vidi sl. 5.7), sastavljenim od paralelno povezanog kondenzatora, koji ima kapacitet elektrokemijskog dvosloja i specifičnog otpornika koji ima osobine Faradayskog otpora reakcije.



**Slika 5.7.** Ekvivalentni električni analog međufazne granice elektroda - elektrolit.



Na sl. 5.8. prikazan je ekvivalentni električni analog ćelije sastavljene npr., od elektrode od bakra i kisikove elektrode, o kojoj je već bilo riječi. U ekvivalentnoj shemi  $R_{r1}$  i  $R_{r2}$  su odgovarajući reakcijski (Faradayski) otpori izlučivanja bakra i razvijanja kisika,  $C_{dl1}$  i  $C_{dl2}$  kapaciteti dvosloja tih elektroda i  $R_{d1}$  i  $R_{d2}$  ekvivalentni otpori difuzijskih slojeva uz elektrode, ako dolazi do pojave difuzijskog prenapona (pri većim gustoćama struje).  $R_{\Omega}$  je otpor elektrolita u ćeliji između elektroda i jedina otporna veličina koja je konstantna i ne ovisi o jakosti struje. Samo se na nju može izravno primijeniti Ohmov zakon.

Pri dnu sl. 5.8. prikazana je približna raspodjela potencijala u takvoj ćeliji, za slučaj kada je vanjski krug otvoren i ne teče struja (puna linija) i kada teče neka struja elektrolize (isprekidana linija). Kao nula potencijala ovdje je uzet unutrašnji potencijal (vidi poglavlje 3) elektrolitne otopine na sredini razmaka između elektroda. Budući da su značajne samo razlike potencijala, može se proizvoljno uzeti i neka druga vrijednost za nulu.  $\Delta\varphi_1$  i  $\Delta\varphi_2$  su razlike unutarnjih potencijala metala i otopina u elektrokemijskom dvosloju na obje elektrode, a njihova je razlika ( $\Delta\varphi_1$  je ovdje negativan) vrijednost ravnotežnog napona ćelije:

$$E_{MS} = \Delta\varphi_2 - \Delta\varphi_1 . \quad (5.11)$$

Pri protjecanju struje kroz ćeliju mijenja se razlika potencijala između otopina i metala elektrode u  $\Delta\varphi_1'$  i  $\Delta\varphi_2'$ , pri čemu je ovo povećanje jednako vrijednostima elektrokemijskih prenapona:

$$\eta_{e,1} = \Delta\varphi_1' - \Delta\varphi_1 \quad \text{i} \quad \eta_{e,2} = \Delta\varphi_2' - \Delta\varphi_2 . \quad (5.12)$$

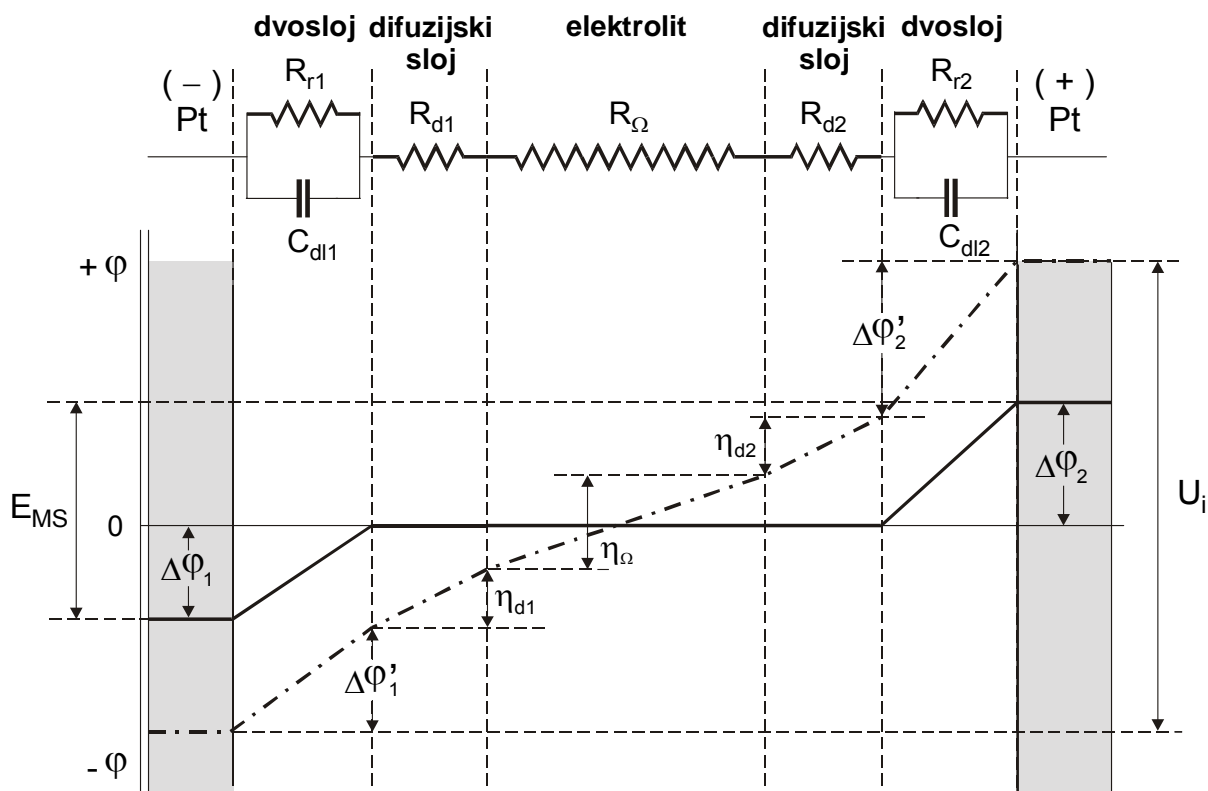
Također, dolazi do pada napona u difuzijskim slojevima, javljaju se difuzijski prenaponi  $\eta_{d1}$  i  $\eta_{d2}$ , kao i ohmski pad napona u elektrolitu  $\eta_{\Omega}$ . Razlika potencijala anode i katode je napon elektrolize  $U_j$  pri gustoći struje  $j$  i predstavlja sumu svih apsolutnih vrijednosti razlika potencijala u cijelom ekvivalentnom električnom krugu:

$$U_j = |\Delta\varphi_1'| + |\eta_{d,1}| + |\eta_o| + |\eta_{d,2}| + |\Delta\varphi_2'| . \quad (5.13)$$

Uzimajući u obzir jednadžbe (5.11) i (5.12), jednadžba (5.13) svodi se na jednadžbu (5.6), koja se može iskazati relacijom:

$$\Delta U = U_j - E_{MS} = \sum_{i=1}^k |\eta_j| , \quad (5.14)$$

**tj. ukupna polarizacija elektrolize jednaka je zbroju apsolutnih vrijednosti svih pojedinačnih polarizacija ili prenapona koji se javljaju u sustavu.**



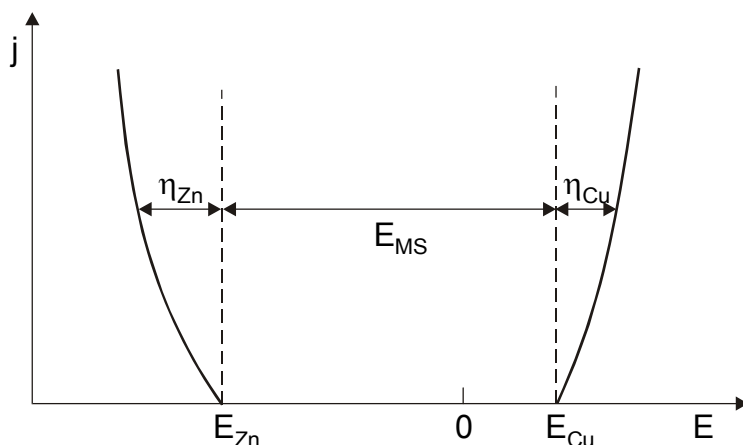
**Slika 5.8.** Ekvivalentni električni analog ćelije sa skiciranim prikazom raspodjele potencijala pri otvorenom krugu (puna crta) i pri elektrolizi (isprekidana crta).

### 5.1.6. Mjerenje potencijala anode i katode

Napon elektrolize i polarizacija ćelije složene su veličine, i određivanje ovisnosti gustoća struje - napon ćelije može dati samo ograničene informacije o procesima u elektrokemijskom sustavu. Znatno bolji uvid u kinetiku pojedinačnih elektrodnih procesa može se dobiti određivanjem ovisnosti potencijala elektroda ili prenapona o gustoći struje (ili obrnuto). Potencijal elektrode koju ispitujeemo mjeri se tako da se uz površinu ove elektrode na udaljenosti 2-3 mm stavi vrh tzv. Lugginove kapilare koja je preko posudice i/ili odgovarajućih elektrolitnih mostova povezana s nekom referentnom elektrodom RE s kojom tvori posebni članak. Uz pomoć poznate vrijednosti potencijala referentne elektrode i izmjerenog napona članka izračunava se potencijal elektrode.

Tipične krivulje, koje se dobivaju određivanjem potencijala katode i anode pri elektrolizi Daniyelovog članka prikazane su na sl. 5.9. Iz struja-potencijal dijagrama zamjetljive su vrijednosti prenapona pojedinih elektroda i njihova specifična ovisnost o struji, dok se mjerenjem napona ćelije te vrijednosti ne mogu razdvojiti (slika 5.4).

Napon ćelije može se izračunati iz ovih dijagrama, ako se razlici potencijala anode i katode za određenu struju doda i odgovarajući pad napona zbog otpora elektrolita između elektroda. Ako se mjerenja izvode s Lugginovom kapilarom, on je gotovo potpuno izbjegnuto.



**Slika 5.9.** Krivulje ovisnosti gustoće struje o elektrodnom potencijalu pri elektrolizi Daniyelova članka.

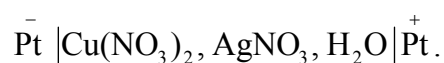
### 5.1.7. Elektroliza višekomponentnih sustava

Svaka vodena elektrolitna otopina sadrži veći broj različitih iona i molekula koji pri elektrolizi mogu elektrokemijski reagirati na elektrodama. Na primjer u vodenoj otopini klorovodične kiseline sadržani su ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  i molekule  $\text{H}_2\text{O}$ . Svi oni, u principu, mogu reagirati na elektrodama, pri čemu ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{H}_2\text{O}$  na katodi stvaraju vodik, dok se  $\text{Cl}^-$  i  $\text{OH}^-$  ioni ne mogu dalje reducirati; ioni  $\text{Cl}^-$  na anodi se oksidiraju u klor, a ioni  $\text{OH}^-$  i  $\text{H}_2\text{O}$  oksidiraju se do kisika, dok se  $\text{H}_3\text{O}^+$  ioni ne mogu dalje oksidirati.

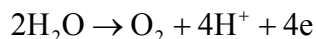
Posebno je važno poznavati kriterije kojima se može odrediti koji će se proces pod danim uvjetima odvijati na elektrodama. Iz poznate relacije  $\Delta G = -zFE_{\text{MS}}$  neposredno slijedi da bi se pri elektrolizi trebali odvijati oni procesi kojima odgovaraju najmanje vrijednosti ravnotežnih napona  $E_{\text{MS}}$ , budući da je za njih potreban najmanji utrošak energije. Kako je napon ćelije jednak razlici elektrodnih potencijala, neposredno slijedi da će - ako mijenjamo potencijale elektrode povećavanjem napona - na katodi prvo početi ona reakcija koja ima najpozitivniji električni potencijal, a na anodi ona koja ima najnegativniji. Na osnovi toga možemo usvojiti kao pravilo:

- a) Ako u otopini imamo više vrsta iona ili molekula koje mogu reagirati na katodi, pri elektrolizi će prvo doći do reakcije onih vrsta čiji je ravnotežni potencijal najpozitivniji.
- b) Ako u otopini imamo više vrsta iona ili molekula koje mogu reagirati na anodi ili se sama anoda može otapati, pri elektrolizi će prvo doći do one reakcije čiji je ravnotežni potencijal najnegativniji.

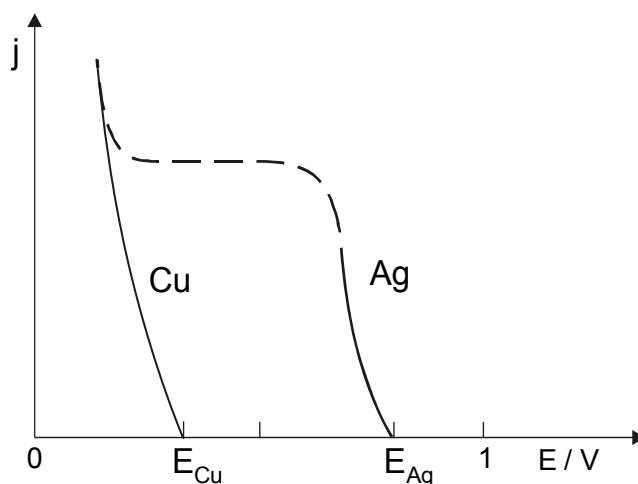
Za grubu procjenu redoslijeda reakcija pojedinih ionskih ili molekulskih vrsta u tim slučajevima može poslužiti tablica standardnih potencijala (vidi tablicu 3.3), pri čemu treba voditi računa da, u praktičnim slučajevima elektrolize, aktiviteti promatranih elektroaktivnih vrsta gotovo nikad nisu jedinični i da se pravi ravnotežni potencijal u skladu s tim mijenja. Posebno se na to mora obratiti pažnja kada se vrijednosti standardnih potencijala ne razlikuju za više od 0,2 V. Kao primjer može se uzeti elektroliza smjese, otopine  $\text{AgNO}_3$  i  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  s netopljivim elektrodama. Takvu jednu elektrokemijsku ćeliju možemo prikazati na sljedeći način:



Budući da se ni  $\text{NO}_3^-$  ion a niti  $\text{Ag}^+$  ili  $\text{Cu}^{2+}$  ioni ne mogu dalje oksidirati na anodi, anodna reakcija je samo razvijanje kisika:



Suštinsko pitanje je koji će se od dva prisutna kationa,  $\text{Ag}^+$  ili  $\text{Cu}^{2+}$ , elektrodeponirati na katodi. Odgovor daje analiza ovisnosti gustoće struje o potencijalu elektrode. Svaki od tih katodnih procesa ima određeni prenapon specifičan za svaku reakciju. Na sl. 5.10. skicom su prikazane struja - potencijal krivulje za elektrode od bakra i srebra. Principi vrijede i za slučaj smjese obje otopine. Ako ovdje primijenimo prije navedeno pravilo da, kada povećavamo napon ćelije, odnosno činimo potencijal katode negativnijim, prvo nastupa elektrodepozicija metala s pozitivnijim ravnotežnim potencijalom, slijedi da će prvo doći do taloženja srebra jer je  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 \text{ V}$ , dok je  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337 \text{ V}$  prema standardnoj vodikovoj elektrodi.



**Slika 5.10.** Struja – potencijal karakteristike snimljene na katodi tijekom elektrolize  $\text{Ag}^+$  i  $\text{Cu}^{2+}$  - iona. Potencijali se odnose na SVE.

Uzimajući u obzir relativno brz, proces taloženja srebra, odnosno mali prenapon izlučivanja srebra, krivulja je vrlo strma i za ovaj slučaj se niti pri vrlo velikim gustoćama struje, ne postiže potencijal izlučivanja bakra. Prema tome, potencijal katode u smjesi iona  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Ag}^+$  ovisit će samo o procesu izlučivanja srebra i na slici je prikazan punom linijom. Prisutnost  $\text{Cu}^{2+}$  iona nema bitnu ulogu.

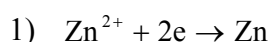
Takvi odnosi vrijede za ćeliju na početku elektrolize ili pod uvjetom da se odgovarajuće koncentracije iona održavaju nepromijenjenima (na primjer ekvivalentnim otapanjem srebrne anode). Ako se koncentracija iona  $\text{Ag}^+$  tijekom elektrolize smanjuje zbog izlučivanja metalnog srebra na katodi, doći će i do promjene vrijednosti ravnotežnog

potencijala srebra, koji će postati negativniji. Krivulja ovisnosti gustoće struje za elektrodu od srebra pomicat će se prema negativnijim potencijalima, a dvije krivulje međusobno približavati, i pri vrlo maloj koncentraciji iona  $\text{Ag}^+$  mogu se i preklopiti. Tek tada može doći do istovremenog izlučivanja srebra i bakra na katodi. Pri većim gustoćama struje do izlučivanja može doći i prije, zbog difuzije i granične difuzijske struje (isprekidana krivulja na sl. 5.10).

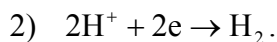
Primjenjujući navedenu pravilnost o redosljedu izlučivanja pojedinih iona iz smjese na elektrodama tijekom elektrolize, može se očekivati da se iz kiselih vodenih otopina iona svih metala koji su elektronegativniji od vodika (većina metala je elektronegativnija, vidi tablicu 3.3) neće na katodi izlučivati odgovarajući metal, već samo plinoviti vodik. Pored navedene pravilnosti o redosljedu izlučivanja, koja je čisto termodinamička, vrlo je važna i kinetika razmatranih reakcija. Kao primjer može se uzeti ćelija u kojoj se odvija elektroliza kisele otopine  $\text{ZnSO}_4$ :



Ako se promatra proces na katodi, vidi se da su moguće dvije reakcije:



i:

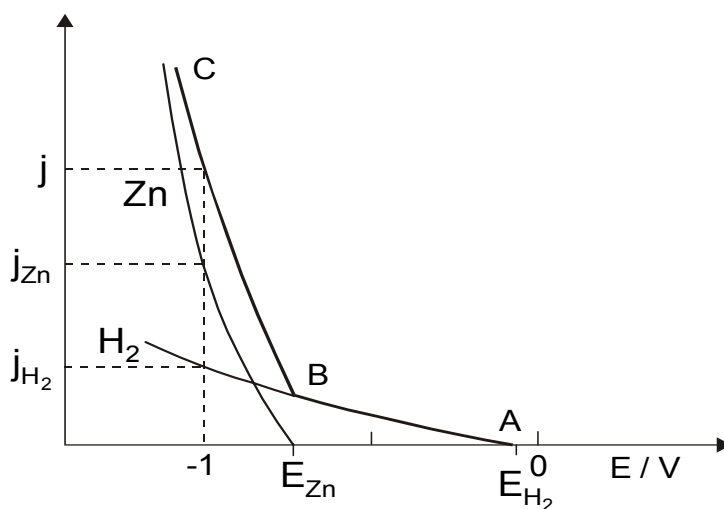


Ravnotežni potencijal prve reakcije jednak je standardnom potencijalu  $E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = -0,763 \text{ V}$  prema SVE. Ravnotežni potencijal vodika za  $\text{pH} = 1$  može se lako izračunati pomoću Nernstove jednadžbe i iznosi  $E_{\text{H}_2/\text{H}^+} = -0,059 \text{ V}$ .

Ako se promatraju potencijali katode, slično situaciji prikazanoj na sl. 5.10. za smjesu iona  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Ag}^+$ , dobit će se dijagram vidljiv na sl. 5.11. Na dijagramu su ucrtane dvije krivulje za pojedinačne procese, kada se odvijaju neovisno: strmija za Zn i blaže nagnuta za  $\text{H}_2$ . Mali nagib krivulje za  $\text{H}_2$  posljedica je manje brzine razvijanja vodika, odnosno potrebe za većim prenaponom razvijanja vodika za određenu gustoću struje u odnosu na prenapon taloženja cinka.

Kada se povećava napon ćelije, odnosno potencijal katode pomiče u negativnom smjeru, čim se dostigne ravnotežni potencijal vodika  $-0,059 \text{ V}$ , počinje razvijanje vodika, a daljim pomicanjem potencijala u negativnom smjeru struja će se povećati uzduž krivulje AB. Pri tome se razvija samo vodik, sve do točke koja odgovara ravnotežnom potencijalu cinka.

Pri daljem pomicanju potencijala katode prema negativnim vrijednostima nastupit će i taloženje Zn, prema krivulji za Zn.



**Slika 5.11.** Struja – potencijal karakteristike snimljene na katodi tijekom elektrolize smjese  $H^+$  i  $Zn^{2+}$  iona. Potencijali se odnose na SVE.

Ukupna struja elektrolize jednaka je *zbroju* svih pojedinačnih struja, pa se kod elektrolize smjese  $Zn^{2+}$  i  $H^+$  iona, kao stvarna ovisnost gustoće struje - potencijal, dobiva krivulja ABC.

Slijedi da se u ovakvim slučajevima taloženje metala odvija *uvijek uz razvijanje vodika* i da je iskorištenje struje za taloženje metala uvijek manje od 100 %. S dijagrama na sl. 5.11. može se za određenu vrijednost potencijala katode odrediti i iskorištenje struje\*, pri čemu je iskorištenje za cink:  $\eta_j = (j_{Zn} / j) \times 100 \%$ , a za vodik:  $\eta_j = (j_{H_2} / j) \times 100 \%$ . Pogodnim prilagođavanjem uvjeta rada u takvim slučajevima može se smanjiti brzina razvijanja vodika (krivulja za  $H_2$  postaje vodoravna), tako da se pri radu s velikim gustoćama struje može ipak postići gotovo 100 %-no iskorištenje struje.

Drugi značajan primjer potpuno analogne situacije slučaj je razvijanja klora na anodi iz otopine klorovodične kiseline ili klorida. Klor će se razvijati na potencijalima anode pozitivnijim od +1,358 V, ako je aktivitet kiseline jednak jedinici. Međutim, iz tablice standardnih potencijala (3.3) može se vidjeti da je potencijal kisikove elektrode u takvim uvjetima +1,23 V. Na osnovi prije spomenute pravilnosti o redoslijedu izlučivanja, neposredno slijedi da se mora prvo razvijati kisik pa tek onda klor. Zapravo, samo zahvaljujući činjenici da je proces razvijanja kisika znatno sporiji od razvijanja klora i zbog relativne blizine vrijednosti njihovih ravnotežnih potencijala, pri ovoj elektrolizi se izlučuje

klor, ali u smjesi s vrlo malom količinom kisika (dijagram odgovarajućih krivulja gustoća struje - potencijal bio bi u principu isti kao na sl. 5.11., samo obrnut, zbog suprotnog znaka anode). Kada bi se smanjila koncentracija klorovodične kiseline, ravnotežni potencijal kisika postao bi negativniji (zbog smanjene koncentracije  $H^+$  iona), a potencijal klora pozitivniji (zbog smanjenja koncentracije  $Cl^-$  iona), tako da bi se povećala razlika ravnotežnih potencijala. U tom slučaju se povećava iskorištenje struje za kisik, i to toliko da se u razrijeđenim otopinama klorovodične kiseline i klorida na anodi odvija samo razvijanje kisika, sve do relativno visokih gustoća struje.

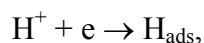
---

\* Uobičajeno je da se za koeficijent iskorištenja koristi oznaka  $\eta_i$  i ne treba ju miješati s oznakom za prenapon.



## 5.2. Elektrokemijski prenapon

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



dali su i prve teorijske proračune kinetike toga procesa. Stoga se ta reakcija često zove Volmerova reakcija. Suvremena teorija temelji se na radovima Horiutia, Polanyia i Butlera, koji su na taj proces primijenili teoriju prijelaznog stanja Eyringa i suradnika. Sve elektrokemijske reakcije na međufaznoj graničnoj površini elektroda - elektrolit mogu se podijeliti u dvije grupe:

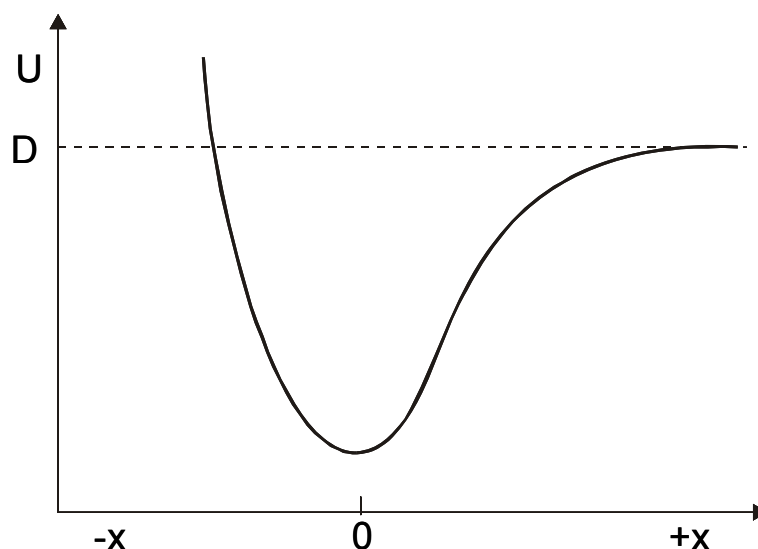
- a) reakcije kod kojih pri izmjeni naboja između ionskih vrsta i elektrode ionska vrsta prolazi kroz elektrokemijski dvosloj (razvijanje plinova, taloženje i otapanje metala),
- b) reakcije kod kojih ionske vrste iz otopine izmjenjuju elektrone s elektrodom, mijenjajući samo svoje valentno stanje, pri čemu elektroni prolaze kroz međufaznu granicu (oksidacijsko-redukcijske reakcije).

Osnovni teorijski izvodi vrijede za oba ta slučaja.

U elektrokemijskoj reakciji na metalnoj elektrodi, kod koje je reakcija:



elementarni stupanj (atom reagira istovremeno oslobađajući  $z$  elektrona)  $z$  može ali i ne mora biti jednak broju elektrona koji se izmijeni tijekom ukupne elektrokemijske reakcije, ako je reakcija složena, a prijelaz naboja odvija se postupno. Ioni metala nalaze se u otopini u obliku kompleksa, pri čemu se sam ion nalazi u središtu kompleksa, a okružen je molekulama otapala (npr. hidratizirani ion  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_x^{2+}$ ). Taj ion oscilira unutar svoje hidratacijske sfere zbog termičke energije. Ako se njegova potencijalna energija promatra u funkciji udaljenosti od ravnotežnog položaja, dobiva se krivulja slična onoj koju je Morse izveo za potencijalnu energiju molekula bromovodika, koja je prikazana na sl. 5.12.



**Slika 5.12.** Morseova krivulja ovisnosti potencijalne energije sustava o udaljenosti od ravnotežnog položaja.  $D$  - energija razlaganja (disocijacije) molekule.

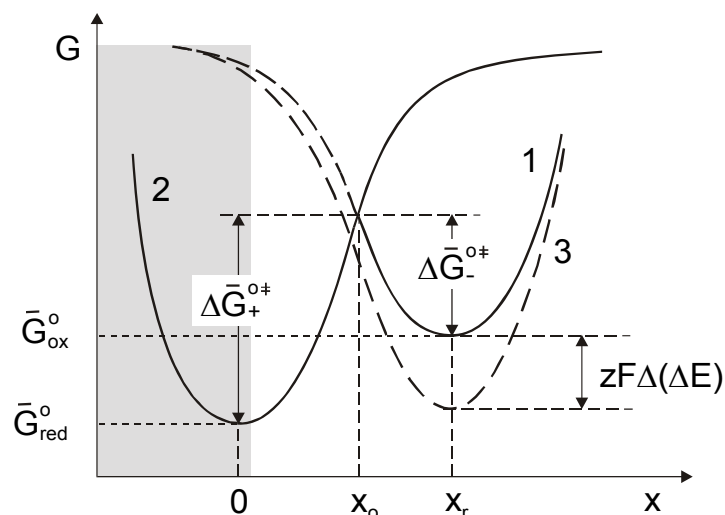
Pozitivna grana ove krivulje ukazuje na mogućnost da ion koji posjeduje dovoljno energije probije svoj put izvan hidratacijske sfere, tj. da kompleks (ion-hidratacijska sfera) disocira, jer je energijski sadržaj iona dostigao iznos  $D$ , koji predstavlja energiju disocijacije kompleksa. Druga grana krivulje, koja predstavlja približavanje iona molekuli vode, ako je ion hidratiziran, pokazuje da s tim približavanjem rastu odbojne sile i energijska barijera koja se na taj način stvara sprečava da ove specije prodru jedna u drugu. Matematički izraz koji predstavlja tu funkciju je tzv. Morseova jednadžba:

$$U = D(1 - e^{-ax})^2, \quad (5.15)$$

gdje je:  $U$  - unutarnja energija,  $D$  - energija disocijacije,  $x$  - udaljenost od ravnotežnog položaja i  $a$  - specifična konstanta. Daljnje izlaganje zadržat će se samo na kvalitativnom aspektu te funkcije, budući da u tekućinama zasada nije moguće odrediti brojčanu vrijednost konstante  $a$ .

Potencijalna energija je svakako jedan oblik energije potpuno pretvoriv u druge oblike, pa se može smatrati da je  $U$  ekvivalentno i standardnoj elektrokemijskoj Gibbsovoj energiji iona  $\bar{G}^\circ$ , ako se pod tim podrazumijeva onaj član elektrokemijske Gibbsove energije koji ne ovisi o aktivitetima iona. S obzirom da su energije disocijacije hidratiziranih ionskih kompleksa vrlo visoke (reda veličine  $400 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), a drugih kompleksa još više, u otopini će se praktično svi ioni zadržati sa svojim oscilacijama unutar hidratacijske sfere. Ako se, međutim, hidratizirani ion približi elektrodnoj površini, na njega može utjecati energijsko

stanje površine koja će stimulirati njegov izlazak iz hidratacijske sfere. Na sl. 5.13. krivuljom 1 prikazana je Morseova krivulja za ion u vanjskoj ravni krutog - Helmholtzovog dijela dvosloja (vidi poglavlje 4.1. i Sl. 4.1-3), pretpostavljajući da je  $x_r$  ravnotežna udaljenost centra hidratiziranog iona od centara atoma prvog atomskog sloja u metalu ( $x_r = x_2$ ) i pretpostavljajući da je umjesto metala vakuum. Minimum krivulje označava standardnu elektrokemijsku Gibbsovu energiju iona u otopini  $\bar{G}_{ox}^o$  u odnosu na vakuum.



**Slika 5.13.** Energijska barijera koja se suprotstavlja procesu izmjene naboja između elektrode i iona u otopini.

Slično se može promatrati ion metala u prvom sloju kristalne rešetke koji je okružen drugim ionima i slobodnim elektronima u metalu. Krivulja 2 predstavlja odgovarajuću Morseovu krivulju za osciliranje tog iona oko svog ravnotežnog položaja, opet pretpostavljajući da nema druge faze, sada otopine, već da je na njenom mjestu vakuum. Minimum krivulje označava standardnu elektrokemijsku Gibbsovu energiju iona u metalu  $\bar{G}_{red}^o$ , u odnosu na vakuum.

Vidljivo je da se ove dvije potencijalne krivulje, pri određenim vrijednostima udaljenosti  $x$  između dva krajnja stabilna položaja, mogu prekriti. U takvom slučaju ion u otopini ne mora više imati energiju jednaku energiji disocijacije da bi izašao iz svoje sfere niti ion u metalu mora imati puni iznos energije koji mu je prije bio potreban za izlazak iz kristalne rešetke. I jedan i drugi ion moraju sada imati samo toliko energije koliko je potrebno da oscilirajući dostignu udaljenost  $x_o$  presjeka dviju krivulja, odnosno vrha nove potencijalne barijere (puna linija). Pri tome dolaze pod utjecaj sila suprotnog stanja i, slikovito rečeno, upadaju u "potencijalni lonac" suprotnog stanja. Najmanji iznos energije iznad prosječne

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

Kod tih razmatranja energije su u standardnim stanjima budući da se, prema teoriji prijelaznog stanja, konstanta brzine reakcije može povezati sa standardnim veličinama stanja aktiviranog kompleksa.

U realnim sustavima minimumi potencijalnih krivulja imaju druge položaje, pri čemu su u elektrokemijskoj ravnoteži elektrokemijske Gibbsove energije uvijek međusobno jednake (to je i uvjet ravnoteže). Iz relacije koja povezuje Gibbsovu energiju i aktivitet odgovarajuće tvari slijedi:

$$\Delta\bar{G} = \Delta\bar{G}^o + RT \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}, \quad (5.16)$$

gdje je  $\Delta\bar{G}$  razlika elektrokemijskih Gibbsovih energija iona u dva stanja, a  $a_{\text{ox}}$  i  $a_{\text{red}}$  aktiviteti iona u ova dva stanja (više i niže valencije). U elektrokemijskoj ravnoteži je  $\Delta\bar{G} = 0$ , pa je:

$$\bar{G}_{\text{ox}}^o - \bar{G}_{\text{red}}^o = \Delta\bar{G}^o = -RT \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}. \quad (5.17)$$

Prema tome, očito se i energije aktivacije procesa, koje određuju elektrodni potencijal nalaze u odnosu:

$$\Delta\bar{G}_+^{o\neq} = \Delta\bar{G}_-^{o\neq} + \Delta\bar{G}^o = \Delta\bar{G}_-^{o\neq} - RT \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}. \quad (5.18)$$

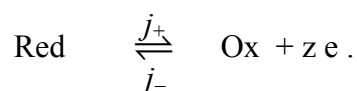
U slučaju polarizacije elektrode na neku vrijednost potencijala  $\Delta(\Delta\varphi)$  ( $\Delta\varphi$  je ravnotežni potencijal, a prema definiciji prenapona:  $\Delta(\Delta\varphi) = \eta$ ), međusobni položaj minimuma te dvije krivulje izmijenit će se za iznos električne energije  $zF\Delta(\Delta\varphi)$ . Ako polarizaciju izvodimo tako da uz pomoć vanjskog izvora struje odvodimo elektrone iz metala (anodna polarizacija,  $\eta$  je pozitivan), mijenjat će se elektrokemijska Gibbsova energija metalnih iona u kristalnoj rešetki metala  $\bar{G}_{\text{red}}^o$  za vrijednost odgovarajućeg električnog rada  $zF\Delta(\Delta\varphi)$ , i prema tome nova će vrijednost  $\bar{G}_{\text{red}}^{\prime o}$  biti za toliko veća. Na dijagramu na sl. 5.13. to bi značilo da će se minimum krivulje 2 dignuti za tu vrijednost. Budući da je za razmatranje brzina reakcija važan samo relativni odnos energije početnog i krajnjeg stanja, a ne apsolutna vrijednost, ta promjena je ekvivalentna spužtanju krivulje 1 za isti iznos

energije, kao što je prikazano krivuljom 3. Kako je taj drugi način prikazivanja utjecaja polarizacije na energijske odnose u dvosloju donekle praktičniji, mi ćemo ga usvojiti u daljem razmatranju. Ukoliko bi elektroda bila katodno polarizirana ( $\eta$  je negativan), minimum krivulje 1 pomaknuo bi se prema višim energijama za odgovarajuću vrijednost. Međutim, promjenom položaja potencijalnih krivulja mijenja se položaj točke presjeka, a time i iznosi odgovarajućih energija aktivacije. Upravo na taj način, tj. promjenom vrijednosti energije aktivacije potencijal elektrode utječe na brzinu procesa. Anodnom polarizacijom smanjuje se aktivacijska barijera za anodni proces, a povećava za katodni. Pri katodnoj polarizaciji efekt je obrnut: smanjuje se barijera za katodni proces, a povećava za anodni.

Prikazivanje odnosa izmjene naboja na međufaznoj granici elektroda-elektrolit, tijekom elektrokemijske reakcije, kao na sl. 5.13, svakako predstavlja idealizirani model, jer Morseove krivulje nikad nisu bile eksperimentalno potvrđene za slučaj hidratiziranih iona u otopini. Stoga nije nevjerojatno da one imaju nešto drukčiji oblik, koji se ne može iskazati Morseovom jednačinom. Međutim, zbog pozitivnih posljedica koje taj tretman ima u elektrodnoj kinetici može se zaključiti da se taj model u najvažnijim elementima približava stvarnosti. U novije vrijeme postavlja se pitanje detaljnog mehanizma kontakta između elektrona i reagirajućeg iona iz otopine. Postoje indicije da je model primjenjiv na problem utjecaja osciliranja iona unutar hidratacijske sfere na brzinu procesa, te da se prijenos elektrona odvija tako da elektron preskoči iz metala na ion u trenutku kada se on u svom osciliranju nađe na udaljenosti određenoj položajem maksimuma energijske barijere.

### 5.2.1. Brzina reakcije izmjene naboja

Reakcija prijelaza naboja neke redoks elektrode može se opisati sljedećom ravnotežom:



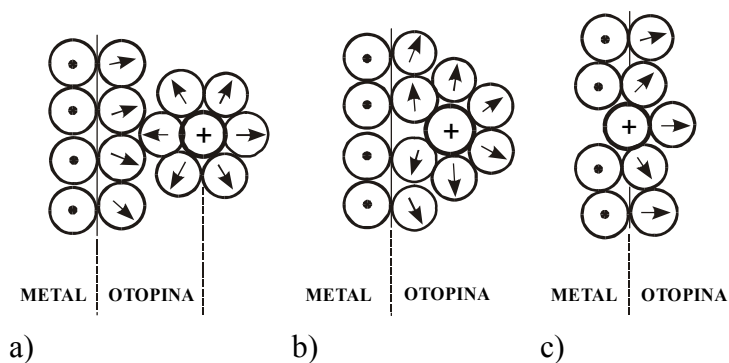
Brzine oba suprotna elektrodna procesa jednake su. Prema definiciji, anodna struja je pozitivna. Usvojiti ćemo statističko-termodinamički način promatranja elementarnih procesa pri prijelazu naboja. Teorija polazi od prijelaznog stanja čije je vrijeme postojanja dovoljno dugo da dođe u termičku ravnotežu sa svojom okolinom. Za molekule koje se nalaze na vanjskoj ravnini Helmholtzovog sloja vjerojatnost izmjene elektrona s elektrodom veoma je mala jer je udaljenost među njima još uvijek prevelika (sl. 5.14). Vjerojatnost prijelaza elektrona bit će dosegnuta tek pri daljnjem približavanju, kada molekule izgube dio

solvatacijske sfere i nađu se unutar krutog Helmholtzovog sloja. To je nužan, ali još uvijek ne i dovoljan uvjet. Termičke fluktuacije moraju dovesti molekulu u stanje prijelaznog kompleksa koje ima višu energiju. U redoks sustavu tada dolazi do prestrukturiranja solvatacijske sfere. To prijelazno stanje zahtijeva energiju aktivacije. Iz poznatog odnosa između konstante brzine reakcije i energije aktivacije na osnovi Arrheniusove teorije prijelaznog stanja, uzimajući u obzir da se ovdje radi o standardnoj elektrokemijskoj Gibbsovoj energiji aktivacije, brzine redukcije i oksidacije iona mogu se izraziti sljedećim jednadžbama:

$$v = -\frac{dn_{\text{ox}}}{dt} = k'_- a_{\text{ox}} \exp\left(-\frac{\Delta\bar{G}_-^{0\neq}}{RT}\right), \quad (5.19)$$

$$v = -\frac{dn_{\text{red}}}{dt} = k'_+ a_{\text{red}} \exp\left(-\frac{\Delta\bar{G}_+^{0\neq}}{RT}\right), \quad (5.20)$$

gdje su  $a_{\text{ox}}$  i  $a_{\text{red}}$  aktiviteti oksidirane i reducirane komponente, a  $\Delta\bar{G}_-^{0\neq}$  i  $\Delta\bar{G}_+^{0\neq}$  odgovarajuće Gibbsove energije aktivacije za direktnu i povratnu reakciju, ako je pad potencijala u krutom dijelu dvosloja nula. One se mogu dobiti iz razlike standardnih Gibbsovih energija polaznih tvari i Gibbsove energije prijelaznog kompleksa (vidi sl. 5.15).



**Slika 5.14.** Izbijanje hidratiziranog kationa: a) dostizanje vanjskog Helmholtzovog sloja, b) gubitak solvatacijske sfere, c) prijelaz kroz međufaznu granicu.

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

$$\Delta\bar{G}_-^{0\neq} = \Delta G_-^{0\neq} + zF(\varphi_{x_0} - \varphi_2), \quad (5.21)$$

pri čemu je  $\varphi_{x_0} - \varphi_2$  razlika unutarnjih potencijala između točke na vrhu energijske barijere i

točke na udaljenosti najvećeg približenja iona  $x_2$  (udaljenost koja odgovara minimumu potencijalne krivulje u vanjskoj Helmholtzovoj ravnini), a  $z$  je naboj aktiviranog kompleksa. Razlika  $\varphi_{x_0} - \varphi_2$  koja utječe na energiju aktivacije predstavlja jedan dio od ukupnog pada potencijala u Helmholtzovom dvosloju:

$$\varphi_{x_0} - \varphi_2 = \alpha (\varphi_M - \varphi_2) = \alpha \Delta\varphi . \quad (5.22)$$

Jednadžba (5.21) može se napisati kao:

$$\Delta\bar{G}_-^{0\neq} = \Delta G_-^{0\neq} + \alpha zF\Delta\varphi . \quad (5.23)$$

Iz toga se može zaključiti da na energijsko stanje aktiviranog kompleksa, a preko njega i na brzinu elektrokemijske reakcije neposredno utječe samo pad potencijala u Helmholtzovom dijelu dvosloja, dok pad potencijala u difuznom dijelu dvosloja nema utjecaja na brzinu reakcije. Pošto 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  $\alpha$  može se iskazati kao **koeficijent iskorištenja energije**. Međutim, u literaturi je uobičajen naziv **koeficijent** ili **faktor simetrije**, s obzirom da se u interpretaciji tih pojava primjenjuje model potencijalnih Morseovih krivulja koji na određen način odražava simetričnost potencijalne barijere u odnosu na os koja prolazi kroz njen maksimum.

Razlika potencijala  $\Delta\varphi$  djeluje na prijelaz naboja tako da ga olakšava u jednom smjeru i koči u drugom. Dio električnog rada  $zF\Delta\varphi$  pri prijelazu naboja mora se uzeti u obzir. Na prijelaz naboja u jednom smjeru djeluje samo dio pada potencijala u Helmholtzovom sloju. Suma oba dijela iznosi 1:

$$\alpha zF\Delta\varphi + (1-\alpha)zF\Delta\varphi = zF\Delta\varphi . \quad (5.24)$$

$(1-\alpha)$  je anodni, a  $\alpha$  katodni koeficijent prijelaza; njih su u elektrokemijsku kinetiku uveli Volmer i Erday-Gruz. Ako se pri anodnoj reakciji prijelaza Gibbsova energija  $\Delta G_+^{0\neq}$  smanji za udio  $(1-\alpha) z F\Delta\varphi$ , tada će se pri istom potencijalu Gibbsova energija  $\Delta G_-^{0\neq}$  povećati za iznos  $\alpha zF\Delta\varphi$ .

Iz praktičnih razloga brzina reakcije izražava se kao gustoća struje:

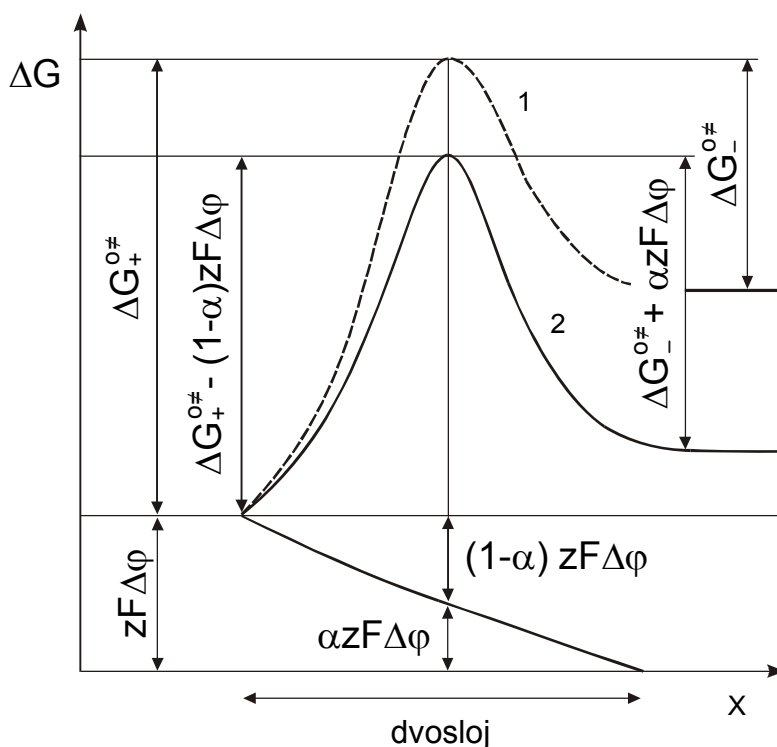
$$j = z F \nu , \quad (5.25)$$

gdje je  $\nu$  brzina kemijske reakcije. Ako se za brzinu reakcije uvrste jednadžbe (5.19) i (5.20), dobivaju se relacije koje povezuju gustoću struje i potencijal elektrode:

$$j_+ = zFk'_+ a_{\text{red}} \exp\left[-\frac{\Delta G_+^{0\neq} - (1-\alpha)zF\Delta\varphi}{RT}\right], \quad (5.26)$$

$$j_- = zFk'_- a_{\text{ox}} \exp\left[-\frac{\Delta G_-^{0\neq} + \alpha zF\Delta\varphi}{RT}\right]. \quad (5.27)$$

To znači da je anodna parcijalna gustoća struje ( $j_+$ ) proporcionalna aktivitetu reducirane komponente  $a_{\text{red}}$ , a katodna parcijalna gustoća struje ( $j_-$ ) aktivitetu oksidirane komponente  $a_{\text{ox}}$ .



**Slika 5.15.** Utjecaj pada potencijala u krutom dijelu dvosloja na Gibbsovu energiju aktivacije za direktnu i povratnu reakciju. Pri elektrokemijskoj reakciji prijelaza superponiraju se kemijska energija aktivacije (crtkana krivulja 1) i pad potencijala u krutom dijelu dvosloja (donji dio slike), tako da se dobiva krivulja 2.

### 5.2.2. Struja izmjene i osnovna jednadžba elektrokemijske kinetike

U elektrokemijskoj kinetici ravnotežno stanje uzima se kao polazna točka, a ono je definirano sljedećim uvjetom:

$$j_+ = |j_-| = j_0 \quad \text{pri } E_r. \quad (5.28)$$

Na ravnotežnom potencijalu  $E_r$  struje suprotnih predznaka jednake su i označavaju se kao gustoće struje izmjene. Kod čisto kemijskih reakcija gustoća struje izmjene teško je mjerljiva (npr. pomoću radioaktivnih izotopa), dok se u elektrokemiji može odrediti pomoću relativno



jednostavnih mjerenja. Jedna od prednosti elektrokemijske u odnosu na kemijsku kinetiku u tome je da se električne struje mogu mjeriti vrlo točno i jednostavno. Ipak, činjenica da se te struje moraju svesti na površinu čija stvarna veličina nije poznata zbog hrapavosti, ograničava točnost mjerenja gustoća struje.

Parcijalne gustoće struje na ravnotežnom potencijalu mogu se prikazati pomoću jednadžbi (5.26) i (5.27) kao gustoće struje izmjene:

$$j_o = zFk'_+ a_{\text{red}} \exp\left[-\frac{\Delta G_+^{\text{oz}} - (1-\alpha)zF\Delta\varphi_r}{RT}\right], \quad (5.29)$$

$$j_o = zFk'_- a_{\text{ox}} \exp\left[-\frac{\Delta G_-^{\text{oz}} + \alpha zF\Delta\varphi_r}{RT}\right]. \quad (5.30)$$

Ako se podijeli jednadžba (5.26) odnosno (5.27) s (5.29) odnosno (5.30), dobivaju se sljedeći izrazi za parcijalne gustoće struje:

$$j_+ = j_o \exp\left[\frac{(1-\alpha)zF(\Delta\varphi - \Delta\varphi_r)}{RT}\right], \quad (5.31)$$

$$|j_-| = j_o \exp\left[-\frac{\alpha zF(\Delta\varphi - \Delta\varphi_r)}{RT}\right]. \quad (5.32)$$

U jednadžbama (5.31) i (5.32) sadržane su razlike Galvanijevih potencijala  $\Delta\varphi$  i  $\Delta\varphi_r$ , koje prelaze u mjerljivu veličinu elektrokemijskog (aktivacijskog) prenapona:

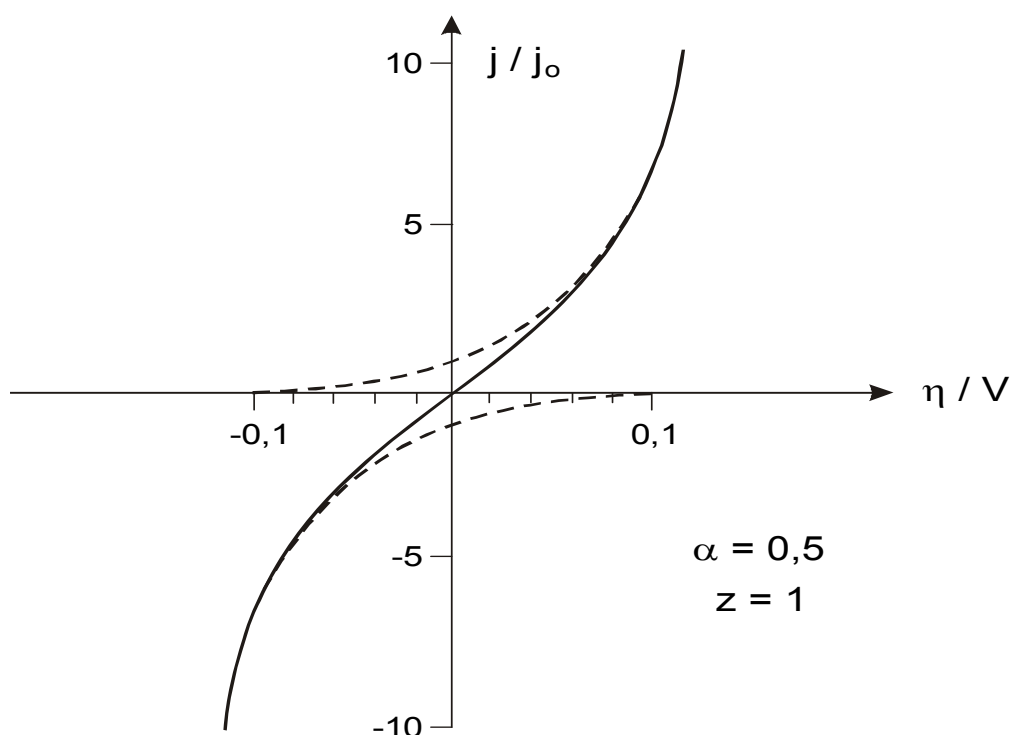
$$\Delta\varphi - \Delta\varphi_r = E_j - E_r = \eta_e. \quad (5.33)$$

Ukupna gustoća struje  $j$ , koja je jednaka razlici anodne i katodne gustoće struje, dobiva se iz jednadžbi (5.31) i (5.32):

$$j = j_+ - |j_-| = j_o \left\{ \exp\left[\frac{(1-\alpha)zF\eta_e}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{\alpha zF\eta_e}{RT}\right] \right\}. \quad (5.34)$$

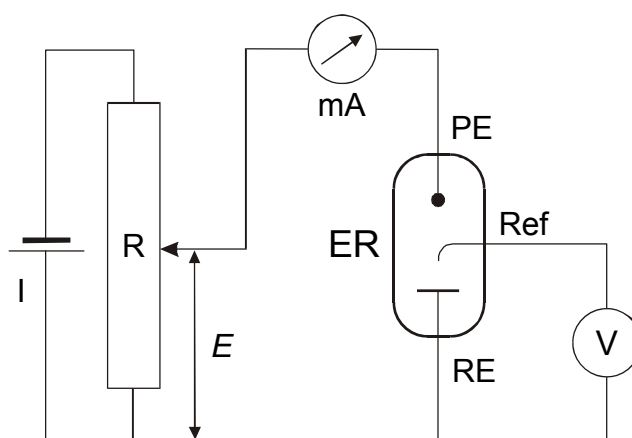
To je **osnovna jednadžba elektrokemijske kinetike** poznata kao **Butler - Volmerova jednadžba**, koja daje vezu između ukupne struje koja teče kroz vanjski električni krug i elektrokemijskog (aktivacijskog) prenapona. Butler-Volmerova jednadžba sadrži karakteristične kinetičke parametre reakcije prijelaza:  $j_o$ ,  $\eta_e$ ,  $\alpha$  i u širokom području potencijala opisuje tok gustoća struje - potencijal krivulje za elektrokemijski (aktivacijski) prenapon. Ona

vrijedi za metal-ionske kao i za redoks elektrode. Za  $\alpha = 0,5$  tok krivulje gustoća struje - potencijal simetričan je (sl. 5.16).

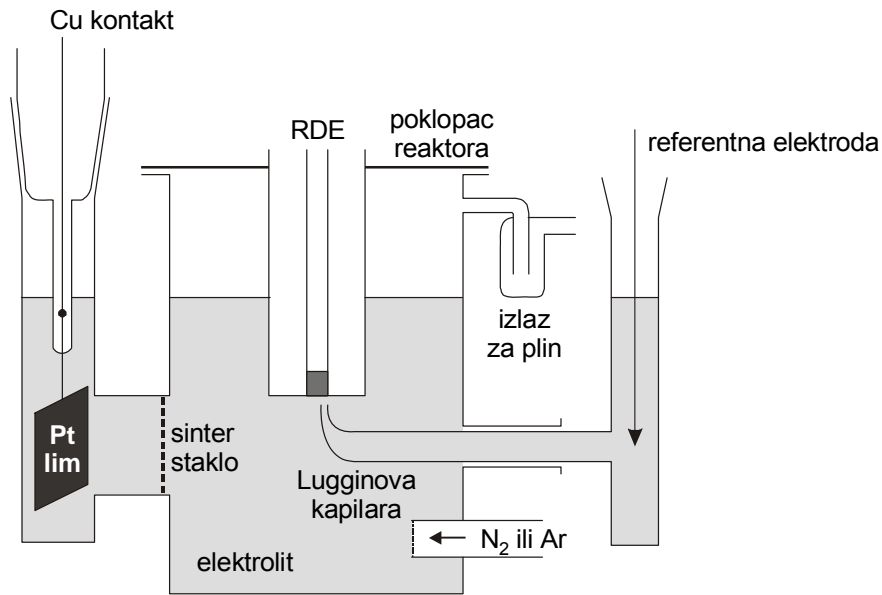


**Slika 5.16.** Reducirana gustoća struje  $j / j_0$  kao funkcija prenapona za reakciju izmjene naboja.  
*Isprekidane linije* - parcijalna anodna i katodna reducirana gustoća struje.  
*Puna linija* - rezultirajuća struja-potencijal (prenapon) karakteristika koju opisuje Butler-Volmerova jednađba.

Principijelna skica električnog kruga za snimanje karakteristike struja-potencijal prikazana je na sl. 5.17., u jednoj od mogućih izvedbi **elektrokemijskog reaktora troelektrodnog tipa**, koji je prikazan na sl. 5.18.



**Slika 5.17.** Principijelna skica električnog kruga za snimanje karakteristike struja-potencijal.



**Slika 5.18.** Skica elektrokemijskog reaktora *troelektrodnog* tipa za snimanje karakteristike struja-potencijal na rotirajućoj (RDE) ili mirujućoj elektrodi.

Na ravnotežnom potencijalu neke redoks elektrode vrijedi sljedeći odnos:

$$j_+ = |j_-| = j_0 = zFk_+ a_{red} \exp\left[\frac{(1-\alpha)zFE_r}{RT}\right] \quad (5.35)$$

$$= zFk_- a_{ox} \exp\left(-\frac{\alpha zFE_r}{RT}\right) . \quad (5.36)$$

Na standardnom potencijalu  $E_r^\theta$ :

$$k^\theta = k_+ \exp\left[\frac{(1-\alpha)zFE_r^\theta}{RT}\right] = \quad (5.37)$$

$$k_- \exp\left(-\frac{\alpha zFE_r^\theta}{RT}\right) \quad (5.38)$$

$k^\theta$  je heterogena standardna konstanta brzine reakcije u kojoj je sadržan standardni potencijal i koja povezuje i druge standardne uvjete ( $a_{ox} = a_{red} = 1$ ; 25 °C; 10<sup>5</sup> Pa). Njoj odgovara standardna struja izmjene:

$$j_0^\theta = zFk^\theta . \quad (5.39)$$

Da bi se izračunale standardne veličine iz eksperimentalnih rezultata koji nisu izvođeni pod standardnim uvjetima, mora biti poznata ovisnost struje izmjene  $j_0$  o aktivitetima sudionika elektrokemijske reakcije. Uz pretpostavku npr. da je  $a_{ox} = 1$ , jednačba (5.35) prelazi u :

$$\ln j_0 = \ln(zFk_+) + \ln a_{red} + \frac{(1-\alpha)zFE_r}{RT} \quad (5.40)$$

i slijedi:

$$\frac{\partial \ln j_0}{\partial \ln a_{red}} = 1 + \frac{(1-\alpha)zF}{RT} \frac{\partial E_r}{\partial \ln a_{red}} \quad (5.41)$$

Primjena Nernstove jednadžbe uz pojednostavljenje  $n = z = 1$ :

$$E_r = E_r^\theta + \frac{RT}{nF} \ln a_{ox} - \frac{RT}{nF} \ln a_{red} \quad (5.42)$$

omogućuje da se parcijalni diferencijalni kvocijent na desnoj strani jednadžbe (5.41) izrazi kao:

$$\frac{\partial E_r}{\partial \ln a_{red}} = -\frac{RT}{F} \quad (5.43)$$

Nakon toga jednadžba (5.41) prelazi u:

$$\frac{\partial \ln j_0}{\partial \ln a_{red}} = \alpha \quad (5.44)$$

Integriranjem gornjeg izraza:

$$\int_{j_0^\theta}^{j_0} d \ln j_0 = \alpha \int_1 d \ln a_{red} \quad (5.45)$$

dobiva se:

$$\ln \frac{j_0}{j_0^\theta} = \ln a_{red}^\alpha \quad (5.46)$$

Ako se računaska procedura ponovi sada uz pretpostavku da je  $a_{red} = 1$ , dobiva se da je gustoća struje izmjene definirana kao:

$$j_0 = j_0^\theta a_{ox}^{(1-\alpha)} a_{red}^\alpha = zFk^\theta a_{ox}^{(1-\alpha)} a_{red}^\alpha \quad (5.47)$$

Tablica 5.1. sadrži niz standardnih gustoća struje izmjene za sustave metal-metalni ion, koje su određene upotrebom amalgamskih elektroda. Primjenom jednadžbe (5.39) mogu se izračunati vrijednosti **heterogene standardne konstante brzine reakcije**  $k^\theta$ , koje se izražavaju u jedinicama  $\text{cm s}^{-1}$ .

**Tablica 5.1.** Standardne gustoće struje izmjene izmjerene na 25 °C.

<b>Amalgami (M-Hg/M<sup>n+</sup>)</b>	<b>Elektroliti</b>	<b><math>j_0^\theta / \text{A cm}^{-2}</math></b>
Bi-Hg/Bi <sup>3+</sup>	2 M HClO <sub>4</sub>	$1 \times 10^{-2}$
Na-Hg/Na <sup>+</sup>	1 M NaOH, $10^{-3}$ M N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> OH	$4 \times 10^{-2}$
Pb-Hg/Pb <sup>2+</sup>	1 M HClO <sub>4</sub>	0,3
Zn-Hg/Zn <sup>2+</sup>	1 M HClO <sub>4</sub>	0,73
Cd-Hg/Cd <sup>2+</sup>	1 M HClO <sub>4</sub>	90
K-Hg/K <sup>+</sup>	1 M KCl	> 100
Cu-Hg/Cu <sup>2+</sup>	1 M KNO <sub>3</sub>	> 100
Hg/Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1 M HClO <sub>4</sub>	> 100
Ag/Ag <sup>+</sup>	0.1 M Ag <sup>+</sup> , 1 M KNO <sub>3</sub> , 5 M NH <sub>3</sub>	0.3
Cu/Cu <sup>2+</sup>	0.05 M Cu <sup>2+</sup> , 1 M KCl, 2 M NH <sub>3</sub>	0,06
Cu/Cu <sup>2+</sup>	0.01 M CuSO <sub>4</sub> , 1 M KNO <sub>3</sub> , 0.05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.3
Pb/Pb <sup>2+</sup>	1 M KNO <sub>3</sub> , 0.05 M Pb <sup>2+</sup>	0.1

Tablica 5.2. sadrži neke vrijednosti  $k^\theta$  koje kao i vrijednosti  $j_0^\theta$  jako ovise o stanju elektrodne površine i stoga o načinu pripreme površine i mjernoj tehnici. U literaturi se mogu naći vrlo različiti podaci za istu reakciju. 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  $k^\theta$  između tih granica predstavlja vrlo nepreciznu podjelu.

**Tablica 5.2.** Heterogene standardne konstante brzina reakcije određenih redoks sustava na 25 °C.

<b>Redoks sustav</b>	<b>Elektrolit</b>	<b><math>k^\theta / \text{cm s}^{-1}</math></b>
(Pt)Ce <sup>3+</sup> /Ce <sup>4+</sup>	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$3,7 \times 10^{-4}$
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	1 M NH <sub>4</sub> Cl, 7 N NH <sub>3</sub>	$5,3 \times 10^{-4}$
(Hg)Eu <sup>2+</sup> /Eu <sup>3+</sup>	1 M KSCN	$3 \times 10^{-2}$
(Hg)V <sup>2+</sup> /V <sup>3+</sup>	1 M HClO <sub>4</sub>	$4 \times 10^{-3}$
(Pt)Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	0,1 M HClO <sub>4</sub>	$7,6 \times 10^{-3}$
(Pt)[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> /[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	1 M KNO <sub>3</sub>	$6,6 \times 10^{-2}$
Kapajuća živina elektroda Cr <sup>3+</sup> /Cr <sup>2+</sup>	0,05 M Cr(III), 0,5 M Cr(II)	$1,7 \times 10^{-2}$
Au/MnO <sup>4-</sup> /MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1 M KOH	$0,8 \times 10^{-2} *$
Pt/MnO <sup>4-</sup> /MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1 M KOH	$1,2 \times 10^{-2} *$
Grafit/MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1 M KOH	$2,1 \times 10^{-2} *$

\*pri 20 °C.

Iz termodinamičkih odnosa ne mogu se izvesti kinetički, dok se, suprotno, kinetičke zakonitosti moraju odnositi na dinamičke ravnoteže. Iz tog razloga jednačba (5.35) može se pisati u sljedećem obliku:

$$\ln(zFk_+) + \ln a_{red} + \frac{(1-\alpha)zFE_r}{RT} = \ln(zFk_-) + \ln a_{ox} - \frac{\alpha zFE_r}{RT} \quad (5.48)$$

Rješavajući jednadžbu po  $E_r$ , dolazi se odmah do rješenja:

$$E_r = \frac{RT}{zF} \ln \frac{k_-}{k_+} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E^\theta + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}, \quad (5.49)$$

tj. mora vrijediti da je  $n = z$ , gdje je  $n$  elektrokemijska valencija definirana kao produkt  $\nu_+ z_+ = \nu_- |z_-| = n$ ;  $\nu$  je stehiometrijski broj, a  $z$  broj izmijenjenih elektrona ( $z = |\nu|$ ).

Vrijednosti  $n$  i  $z$  također se moraju podudarati i zbog međusobne ovisnosti  $E_r$  i  $E^\theta$ :

$$E^\theta = \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_-}{k_+} \quad (5.50)$$

### 5.2.3. Određivanje gustoće struje izmjene i koeficijenta prijelaza

Za određivanje elektrokemijskih kinetičkih parametara  $j_o$  i  $\alpha$  postoji niz metoda. Polazeći od ravnotežnog potencijala, mogu se razlikovati sljedeća područja na strujapotencijal krivulji (vidi sl. 5.19):

- područje u blizini ravnotežnog potencijala ( $\eta = 1 \dots 10$  mV),
- srednje područje potencijala ( $\eta = 10 \dots 120$  mV),
- Tafelovo područje ( $\eta > 120$  mV).

Na Tafelovo područje nastavlja se obično područje difuzijskih graničnih struja, koje za kinetička istraživanja nema značenja.

- a) U blizini ravnotežnog potencijala, u području niskih prenapona ( $\eta = 1 \dots 10$  mV), ovisnost između anodne i katodne parcijalne struje i prenapona linearna je. Eksponecijalna funkcija (5.34) može se linearizirati, tj. sa zadovoljavajućom točnosti izvesti linearna aproksimacija ako se eksponencijalni članovi razviju u niz i ako se uzmu samo prva dva člana oba niza:

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots; \quad e^{-x} = 1 - x + \frac{1}{2}x^2 + \dots \quad (5.51)$$

$$j = \left( j_o \frac{zF}{RT} \right) \eta_e \quad (5.52)$$

Faktor proporcionalnosti u zagradi jednadžbe (5.25) ima jedinicu električne vodljivosti i izražava veličinu struje kod malih prenapona. Recipročna vrijednost tog faktora naziva se *otpor prijelazu naboja*  $R_e$ . Važnost jednadžbe (5.25) sastoji se u tome da se iz linearne ovisnosti između gustoće struje i prenapona (aproksimacije Butler-Volmerove jednadžbe) može izračunati gustoća struje izmjene. Nagib krivulje struja-potencijal u točki ravnotežnog potencijala  $E_r$  ( $\eta = 0$ ) izvodi se iz jednadžbe (5.52):

$$\left( \frac{\partial \eta}{\partial j} \right)_{\eta \rightarrow 0} = \frac{RT}{zF} \frac{1}{j_0} = R_e, \quad (5.53)$$

gdje je  $R_e$  otpor prijelazu naboja. Jednadžbe (5.52) i (5.53) primjenjuju se za ispitivanje redoks sustava koji imaju visoku struju izmjene. Pri tome se primjenjuju metode istosmjernog i izmjeničnog napona.

- b) U srednjem području potencijala krivulje struja-potencijal ( $\eta = 10 \dots 120$  mV) obje parcijalne gustoće struje su različite veličine. To komplicira matematičku obradu i zato se ovo područje samo u iznimnim slučajevima upotrebljava za određivanje kinetičkih parametara.
- c) Tafelovo područje je obilježeno time da se pri  $\eta > 120$  mV suprotna parcijalna gustoća struje može zanemariti. Mjerena gustoća struje u vanjskom krugu  $j$  jednaka je parcijalnoj gustoći struje za reakciju prijelaza u jednom smjeru, tj.  $j = j_+$  odnosno  $j = j_-$ . Iz osnovne jednadžbe elektrokemijske kinetike (5.34) dobiva se za parcijalne gustoće struje:

$$\ln j_+ = \ln j_0 + \frac{(1-\alpha)zF\eta_e}{RT} \quad (5.54)$$

$$\ln j_- = \ln j_0 - \frac{\alpha zF\eta_e}{RT} . \quad (5.55)$$

Tu logaritamsku ovisnost između gustoće struje i prenapona dobio je Tafel empirijski u formi ovisnosti:

$$\eta_e = a \pm b \ln j . \quad (5.56)$$

Preuređenjem jednadžbi (5.54) i (5.55) dobiva se izraz koji u stvari predstavlja jedan oblik **Tafelove jednadžbe** (5.56) za katodni i anodni proces:

$$\eta = \frac{2,3RT}{\alpha zF} \log j_0 - \frac{2,3RT}{\alpha zF} \log j_- . \quad (5.57)$$

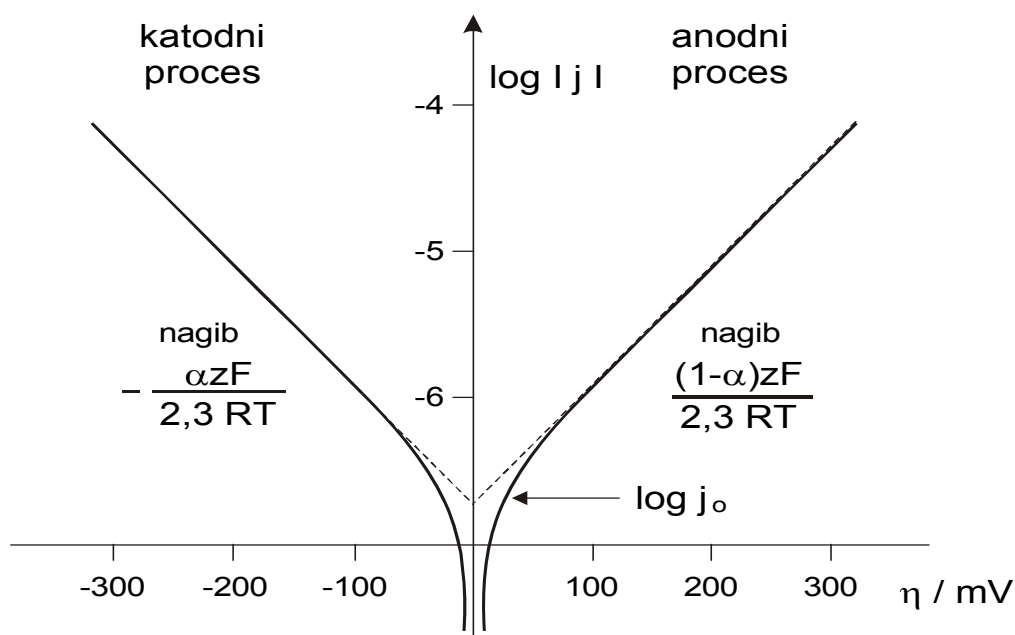
$$\eta = \frac{2,3RT}{(1-\alpha)zF} \log j_0 + \frac{2,3RT}{(1-\alpha)zF} \log j_+ . \quad (5.58)$$

Konstante  $a$  i  $b$  imaju sljedeće značenje:

$$a_k = \frac{2,3RT}{\alpha zF} \log j_0 ; \quad a_a = \frac{2,3RT}{(1-\alpha)zF} \log j_0 . \quad (5.59)$$

$$b_k = -\frac{2,3RT}{\alpha zF} ; \quad b_a = -\frac{2,3RT}{(1-\alpha)zF} . \quad (5.60)$$

Iz odsječka pravca koji se dobiva iz polulogaritamskog prikaza  $\log j$  vs.  $\eta$  kod  $\eta = 0$  dobiva se  $\log j_0$  (slika 5.19). Gore izneseni izvodi vrijede za reakcije s prijelazom jednog elektrona, tj. za  $z = 1$ .

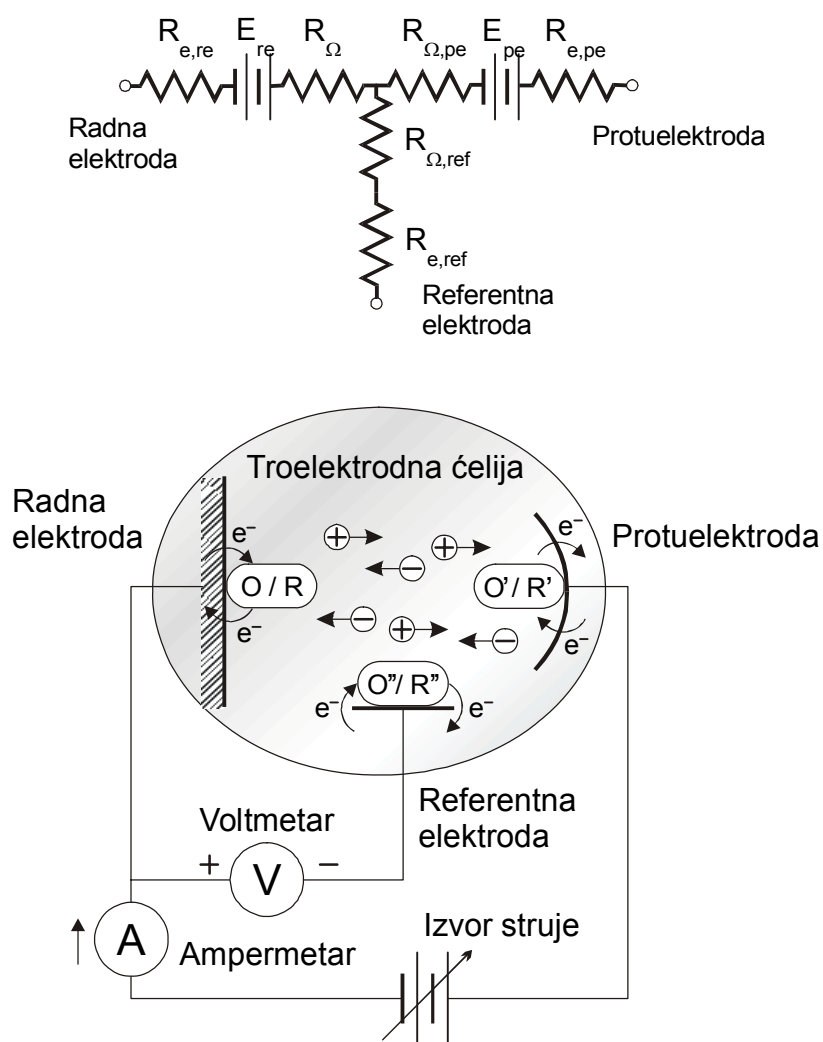


**Slika 5.19.** Skica karakteristike struja-potencijal za elektrokemijsku reakciju pod aktivacijskom kontrolom.

Elektroda se u području malih prenapona i struja može prikazati električnim ekvivalentnim krugom (EEK) koji sadrži izvor konstantnog potencijala  $E$  u seriji s otporom prijelazu naboja  $R_e$ . Modeli analize preko EEK, kao što je već pokazano, vrlo su korisni za procjenu efikasnosti ili ograničenja bilo koje elektrode u kompletnoj elektrokemijskoj ćeliji



(galvanskom članku ili elektrolizeru). Pojednostavljeni model EEK za troelektrodni sustav vidi se na slici 5.20. Uz otpore prijelazu naboja za sve tri elektrode: radnu elektrodu  $R_{e, re}$ ; protuelektrodu  $R_{e, pe}$  i referentnu elektrodu  $R_{e, ref}$ , uključeni su i različiti padovi potencijala u elektrolitu:  $E_{\Omega, re}$ ,  $E_{\Omega, pe}$ ,  $E_{\Omega, ref}$ . Primjetljivo je da se u EEK nalaze samo izvori potencijala za radnu elektrodu  $E_{\Omega, re}$  i protuelektrodu  $E_{\Omega, pe}$ , a ne i za referentnu elektrodu prema kojoj su mjereni potencijali. Točniji EEK model za troelektrodni sustav trebao bi sadržavati utjecaj koncentracije na elektrodnu reakciju (efekt iscrpljivanja reaktanata i nakupljanja produkata u okolini elektroda kao i kapacitete za sve granice faza elektroda-elektrolit.



Slika 5.20. Pojednostavljeni električni ekvivalentni krug za elektrokemijski reaktor (a) i troelektrodni sustav (b).

## 5.2.4. Elektronski prijelazi – kvantno orijentirana elektrokemija

U poglavlju 5.1. dane su jednadžbe koje se primjenjuju u opisu i analizi krivulja gustoća struje vs. potencijal. Pokazano je da se krivulje mogu opisati ovisnostima gustoće struje izmjene (ili standardne konstante brzine) i koeficijenta prijelaza te da se parametri brzine lako mogu odrediti iz eksperimentalnih podataka.

Treba naglasiti da su jednadžbe (5.34-5.53) često dovoljne za potrebe eksperimentalne elektrokemije. Temelje se na pretpostavci o obliku ovisnosti konstante brzine o potencijalu i ne pridonose značajno razumijevanju procesa elektronskog prijelaza na molekulskom nivou. Stoga će u ovom poglavlju biti razmotreno nekoliko različitih pristupa elektronskom prijelazu, a težište će biti na molekulskom nivou. Utjecaj strukture dvosloja na kinetiku elektronskog prijelaza na međufaznoj granici elektroda-otopina bit će kvantitativno obrađen. Korekcija kinetičkih parametara zbog postojanja dvosloja potrebna je prije bilo kakvih detaljnijih usporedbi različitih sustava.

### 5.2.4.1. Teorija apsolutne brzine

U teoriji apsolutne brzine konstanta brzine kemijskog procesa interpretirana je u odnosu na energiju aktivacije. Pretpostavlja se da reakcija prolazi kroz "prelazno stanje" ili "aktivirani kompleks", tj. međustrukturu između reaktanta i produkta; formiranje aktiviranog kompleksa energijski je nepovoljno i zahtijeva dovodenje energije, tj. energiju aktivacije. Jednom kada je aktivirani kompleks formiran, pretvorba do produkta (kao i povratak do reaktanta) vrlo je povoljna. Za heterogenu kemijsku reakciju konstanta brzine ovisi o energiji aktivacije  $\Delta G^\ddagger$ :

$$k = KZ \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right), \quad (5.61)$$

gdje je  $K$  transmisijski koeficijent prijelaza, a  $Z$  je jednak  $k_B T \delta / h$ , gdje je  $\delta$  dužina reakcije izražena preko molekulskog promjera. Često je jednostavnije interpretirati  $KZ$  kao gornju granicu heterogenih vrijednosti konstanti brzine određenu frekvencijom vibracije aktiviranog kompleksa; realna vrijednost je između  $10^4$  i  $10^5$  cm s<sup>-1</sup>.

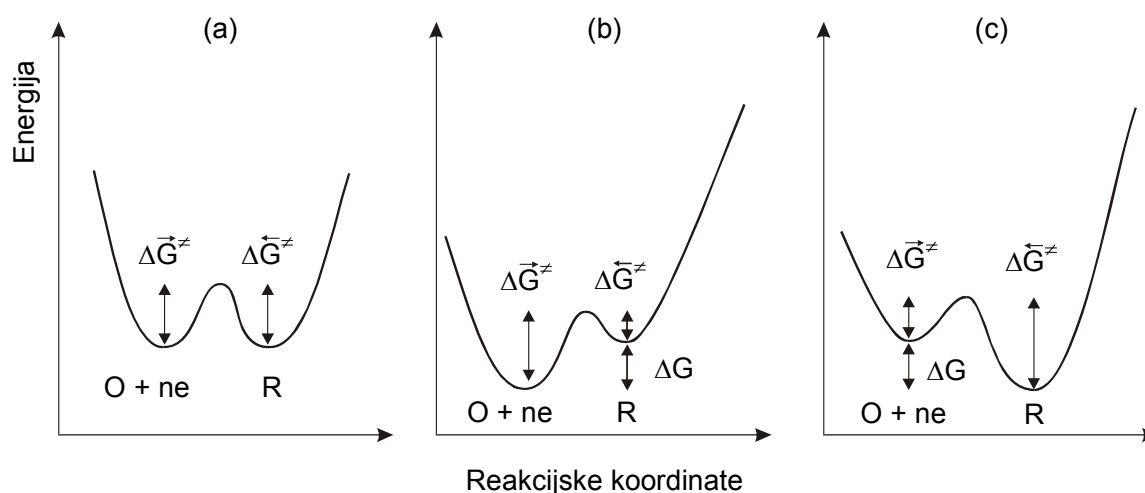
Za jednostavnu reakciju elektronskog prijelaza:



Postavke teorije apsolutne brzine mogu se ilustrirati i krivuljama reakcijskih koordinata prikazanim na sl. 5.21., za slučaj kada je  $c_O = c_R$ . Na ravnotežnom potencijalu, u ovom slučaju  $E_r^0$ , energetska barijera može biti simetrična, pa je:

$$\Delta \vec{G}^\ddagger = \Delta \overleftarrow{G}^\ddagger = \Delta G^{0\ddagger}, \quad (5.63)$$

gdje strelice pokazuju smjer kroz energijsku barijeru, a  $\Delta G^{0\ddagger}$  je standardna Gibbsova energija aktivacije. Gibbsove energije aktivacije  $\Delta \vec{G}^\ddagger$  i  $\Delta \overleftarrow{G}^\ddagger$  osjetljive su na promjene potencijala. Sl. 5.21 (b) prikazuje situaciju za vrijednosti pozitivnije od  $E_r^0$ . Gibbsova energija aktivacije za oksidaciju tada je manja nego za redukciju, pa će protjecati anodna struja. sl. 5.21 (c) prikazuje situaciju gdje je  $E < E_r^0$  i odvija se redukcija.



**Slika 5.21.** Energijske krivulje za elektrodnu reakciju  $O + ne = R$ , za slučaj  $c_O = c_R$ :

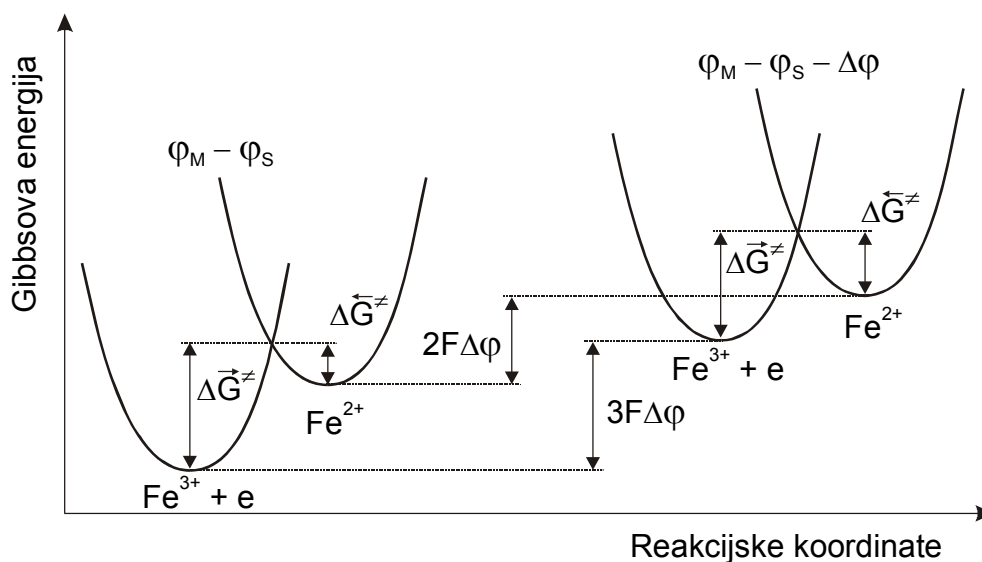
- (a)  $E = E_r$ , ravnoteža (neto struja je nula);
- (b) kada je  $E > E_r^0$  i odvija se oksidacija;
- (c) kada je  $E < E_r^0$  i odvija se redukcija.

Za dalje razmatranje utjecaja potencijala na brzinu elektronskog prijelaza uzeta je reakcija:



Sl. 5.22. prikazuje energijske površine na dva potencijala, na drugom je vrijednost ( $\varphi_M - \varphi_{E1}$ ) smanjena za iznos  $\Delta\varphi$ . Budući da je elektroda uzemljena, ova promjena potencijala ekvivalentna je promjeni  $\varphi_{E1}$  za iznos  $\Delta\varphi$  što će destabilizirati oba kationa, ali do različite veličine zbog njihovih različitih naboja. Slobodna energija feri-iona povećat će se za  $3F\Delta\varphi$ ,

dok će se ona za fero-ion povećati samo za  $2F\Delta\varphi$ . Te su promjene prikazane na sl. 5.22., iz koje se vidi da se vrijednost  $\Delta\vec{G}^\ddagger$  smanjila, a  $\Delta\overleftarrow{G}^\ddagger$  povećala istovremeno uzrokujući povećanje brzine redukcije. Pažljivo proučavanje slike pokazat će, međutim, da se  $\Delta\vec{G}^\ddagger$  smanjila samo za dio vrijednosti  $F\Delta\varphi$ , tj.  $\alpha F\Delta\varphi$ .



**Slika 5.22.** Energijske krivulje za reakciju  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  za dvije vrijednosti  $(\varphi_M - \varphi_{\text{El}})$  koje se razlikuju za  $-\Delta\varphi$ .

Za svaki od ova dva potencijala može se zaključiti da je:

$$\frac{d \ln \vec{k}}{d(\varphi_M - \varphi_{\text{El}})} = -\frac{\alpha F}{RT}, \quad (5.65)$$

gdje  $\vec{k}$  heterogena konstanta brzine elektrokemijske reakcije za reduksijski proces, vidi jednadžbu (5.38). Pretpostavljajući da bilo koja promjena potencijala elektrode u odnosu na referentnu elektrodu dovodi do iste promjene u  $\varphi_M - \varphi_{\text{El}}$  i budući da se gustoća struje može izračunati iz jednadžbe  $j = -F \vec{k} c_{\text{O}}$ , koja vodi do izraza:

$$\log j_{\cdot} = \text{konst.} - \frac{\alpha F}{2,3RT} E \quad (5.66)$$

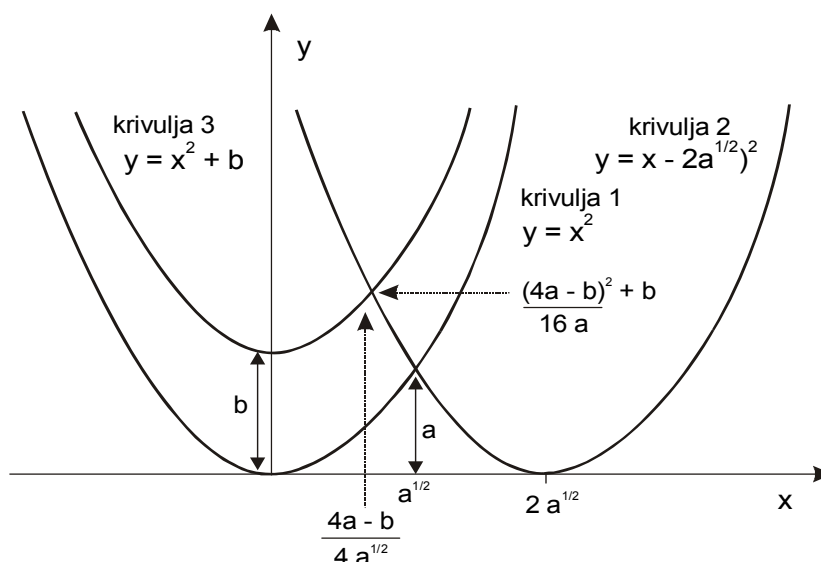
koji je ekvivalentan Tafelovoj jednadžbi (5.55), za reakciju u kojoj sudjeluje samo jedan elektron.

Taj argument jasno pokazuje zašto konstanta brzine za elektronski prijelaz i gustoća struje jako ovise o potencijalu (ako je  $\alpha = 0.5$ , jednadžba (5.66) predviđa da će promjena

potencijala ili  $\varphi_M - \varphi_{E1}$  od jednog volta povećati gustoću struje za  $> 10^8$ ). Međutim, time nije objašnjena i prilično drugačija vrijednost za  $\Delta\varphi$ , ako se promijeni skica kao što se vidi na sl. 5.22. Puni prikaz tve skice vodi do zaključka da  $\alpha$  ovisi o izboru  $\Delta\varphi$  i o potencijalu, što je suprotno Tafelovoj jednadžbi i većini eksperimentalnih iskustava. Stoga ovaj zaključak treba pobliže razmotriti. Detaljnija rasprava ovisnosti konstante brzine o potencijalu, primjenjujući teoriju apsolutne brzine, uvjetuje pretpostavku o postojanju osnovnog oblika krivulje Gibbsove energije.

Jednostavna algebra i jednostavno geometrijsko razmatranje rezultat je pretpostavke da su reakcijske koordinate krivulja identične parabolama, što je ekvivalentno pretpostavci da se sustavi mogu objasniti aproksimacijom jednostavnog harmoničkog oscilatora s jednakim konstantama sile. Tada matematički argument, prikazan na sl. 5.23., može biti uzet da pokaže (u slučaju kada je  $c_O = c_R$ ) da se energija aktivacije za redukciju  $O + ze \rightarrow R$ , kao funkcija od  $\Delta(\varphi_M - \varphi_{E1})$  koja pomiče  $\varphi_M - \varphi_{E1}$  dalje od vrijednosti ravnotežnog potencijala za par O/R, može iskazati relacijom:

$$\Delta\tilde{G}^\ddagger = G^{0\ddagger} + \frac{[nF\Delta(\varphi_M - \varphi_{E1})]^2}{16G^{0\ddagger}} - \frac{1}{2}nF\Delta(\varphi_M - \varphi_{E1}) \quad (5.67)$$



**Slika 5.23.** Prikaz točaka presjeka dvije identične parabole. Koordinate su odabrane tako da je krivulja 1 jednostavno  $y = x^2$ . Budući da se krivulje trebaju sjeći kod  $y = a$ , krivulja 2 je  $y = (x - 2a^{1/2})^2$ .

Krivulja 3 je ista kao i krivulja 1 povećana za vrijednost  $b$ ; stoga je  $y = x^2 + b$ .

Pišući da je  $x^2 + b = (x - 2a^{1/2})^2$ , točka presjeka krivulja 1 i 3 može se prikazati kao  $y = (4a-b)^2/16a + b$ .

Stoga,  $z = (4a - b)^2/16a$ . Kako bi izveli jednadžbu (5.67), treba zapaziti da je

$$a = \Delta G^{0\ddagger}, \quad b = nF\Delta(\varphi_M - \varphi_{E1}) \quad \text{i} \quad z = \Delta G^\ddagger.$$

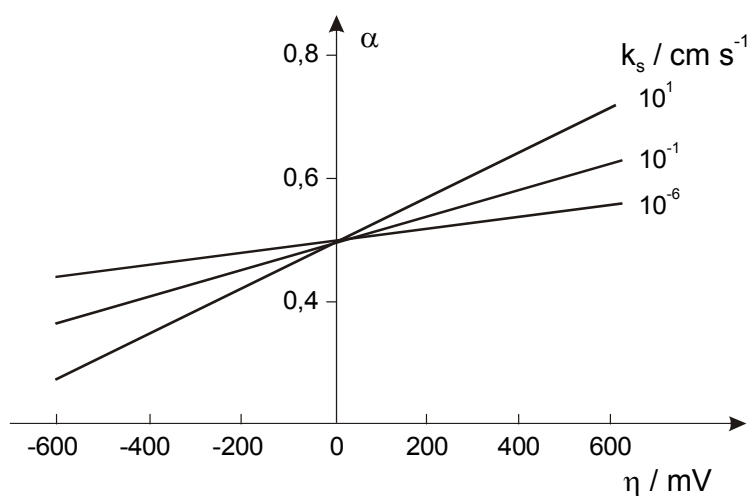
Primjena jednadžbe (5.61) na  $\Delta G^\ddagger$  i  $\Delta G^{0\ddagger}$  vodi do izraza:

$$\bar{k} = k_s \exp - \frac{[nF\Delta(\varphi_M - \varphi_{El})]^2}{16\Delta G^{0\ddagger} - 1/2nF\Delta(\varphi_M - \varphi_{El})} \cdot RT, \quad (5.68)$$

gdje je  $\bar{k}$  konstanta brzine za katodnu reakciju redukcije O na potencijalu  $\varphi_M - \varphi_{El}$ ,  $k_s$  je standardna konstanta brzine za redoks-par O/R na ravnotežnom potencijalu  $E_r^0$ . Relacija (5.68) rezultirat će jednadžbom Tafelovog tipa samo ako je koeficijent prijelaza iskazan kao:

$$\alpha = 0,5 + \frac{nF\Delta(\varphi_M - \varphi_{El})}{16\Delta G^{0\ddagger}} \quad (5.69)$$

Opet uz pretpostavku da bilo kakva promjena potencijala elektrode uzrokuje istu promjenu u  $\varphi_M - \varphi_{El}$ , ova jednadžba predviđa da će koeficijent prijelaza linearno ovisiti o potencijalu. Posljedica je da Tafelov prikaz više nije linearan, i pod ekstremnim uvjetima, čak prolazi kroz maksimum. Nagib pravca  $\alpha$  vs  $(\varphi_M - \varphi_{El})$  obrnuto je proporcionalan  $\Delta G^{0\ddagger}$ , pa će biti najstrmiji za najbržu reakciju. Međutim, nije iznenađujuće da se, pod eksperimentalnim uvjetima, koeficijent prijelaza smatra neovisnim o potencijalu i, štoviše, teško je sa sigurnošću potvrditi njegovu ovisnost o potencijalu pod bilo kojim uvjetima. Sl. 5.24. prikazuje grafove za jednadžbu (5.69) pri različitim vrijednostima standardne konstante brzine (koja se primjenjuje za približno određivanje  $\Delta G^{0\ddagger}$  u jednadžbi (5.61)). Vidi se da se koeficijent prijelaza znatno odmiče od vrijednosti 0,5 samo (a) kada je  $k_s > 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$  ili (b) na prenaponima većim od 400 mV. U obje situacije točno određivanje kinetičkih parametara otežano je zbog znatne smetnje ograničavajućih uvjeta prijenosa mase (poglavljje 5.3).



**Slika 5.24.** Ovisnost koeficijenta prijelaza,  $\alpha$  o potencijalu, predviđena jednadžbom (5.69) za različite vrijednosti standardne konstante brzine  $k_s$ .

#### 5.2.4.2. Model promjenjivih energijskih nivoa elektronskog prijelaza

##### *Marcus-Levich-Gerischerov model elektrokemijskog prijelaza na vanjskoj sferi*

U ovom poglavlju bit će razmotrena elektrokemijska kinetika jedne jednostavne elektrokemijske reakcije, reakcije elektronskog prijelaza na vanjskoj sferi, na molekulskom nivou. U toj reakciji jedina specija koja prelazi međufaznu granicu je elektron, za razliku od korozije ili reakcija prevlačenja kod kojih se elektroda i kemijski mijenja. Štoviše, u toj reakciji, za razliku od reakcija elektrosinteze, ili reakcija elektrolize, ne dolazi niti do stvaranja niti do pucanja veza u redoks speciji koja se ili reducira ili oksidira. To je najjednostavnija elektrokemijska reakcija.

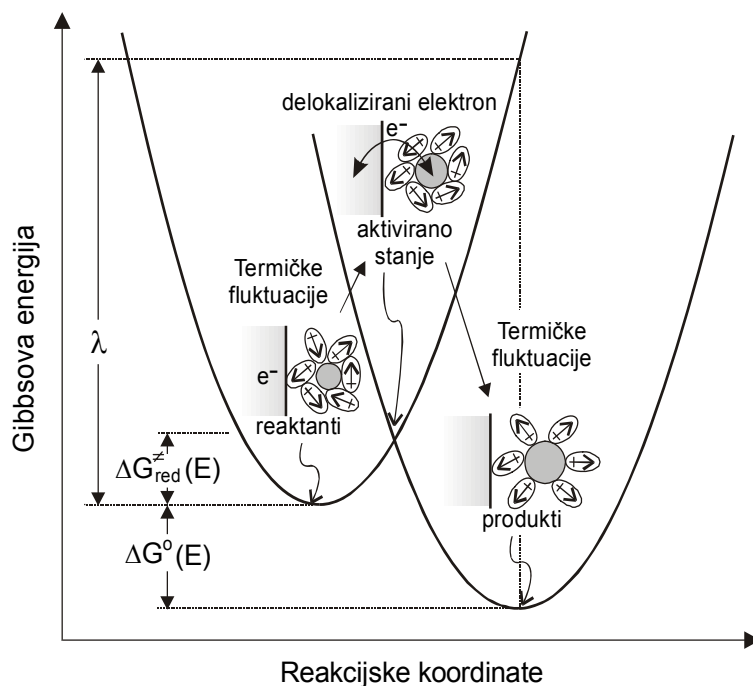
Utjecaj Gibbsove energije na kinetiku reakcija elektronskog prijelaza na vanjskoj sferi prvi puta je na molekulskom nivou detaljno proučio, i za elektrokemijske i za bimolekulske reakcije, Marcus. Za dostignuća na tom području znanosti dodijeljena mu je Nobelova nagrada 1992. godine. Elektrokemijski 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 molekuskog mjesta, bilo da se radi o prijelazu između dva molekulska mjesta, jest razlika između egzaktne strukture reaktanata uključujući njihovu okolinu i produkata uključujući njihovu okolinu. Kao što je shematski prikazano na sl. 5.25., razlika u strukturama određuje (stvara) barijeru koja otežava prijelaz elektrona između dva mjesta.

Kako bi elektron mogao prijeći, termičke fluktuacije moraju pobuditi reaktante do prelazne strukture gdje reaktanti i produkti imaju istu ukupnu energiju, te se elektron može delokalizirati između ta dva mjesta. Daljnje termičke fluktuacije tada uzrokuju promjenu energija reaktanata i produkata, te je elektron primoran relokalizirati se na jedno od dva moguća mjesta.

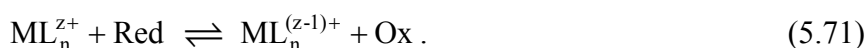
Strukturne promjene nužne za postizanje prelazne strukture kod koje se elektron može delokalizirati mogu rezultirati iz promjena u dužinama veza i kutova unutar molekulskih mjesta (reorganizacija unutarnje sfere) ili promjena u razmještanju naboja te orijentaciji dipola u okolini (reorganizacija vanjske sfere). Popratna energija aktivacije dio je tzv. energije reorganizacije  $\lambda$ , koja odgovara radu potrebnom da reaktanti zajedno sa svojom okolinom poprime ravnotežne strukture produkata i njihove okoline, bez prijelaza elektrona. Vrijednost

$\lambda$  prikazana je na sl. 5.25. Ukupni efekt strukturne promjene na brzinu prijelaza elektrona može se izračunati uz uvjet da su poznate potrebne strukturne i spektroskopske informacije o promjenama duljina veza, kutova te konstanti brzina molekulskih mjesta te dielektrična polarizacija medija. Općenito, to je prilično složen kvantno-mehanički račun. Međutim, u nekim je slučajevima dopušteno primijeniti klasično pojednostavljene.



**Slika 5.25.** Skica prijelaza naboja s metala elektrode na molekularni akceptor koja prikazuje promjenu strukture akceptora i orijentaciju dipola otapala koji ga okružuje.

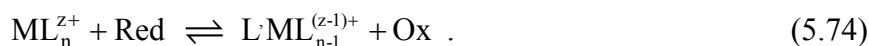
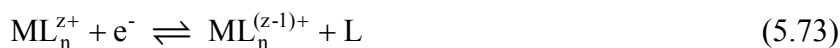
U tom modelu težište je na promjeni energijskih nivoa zbog termički uzrokovanog gibanja otapala i/ili molekula liganda oko reaktanta. Jednako je primjenjiv na jednostavne elektrodne reakcije ili homogene reakcije elektronskog prijelaza na vanjskoj sferi; bitna karakteristika oba tipa reakcija je da unutarnja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



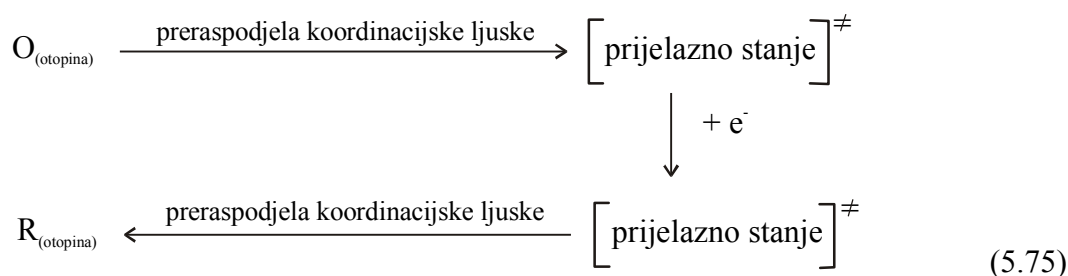
Teorija se ne može primijeniti niti na jednu kompleksniju reakciju elektronskog prijelaza, kao:





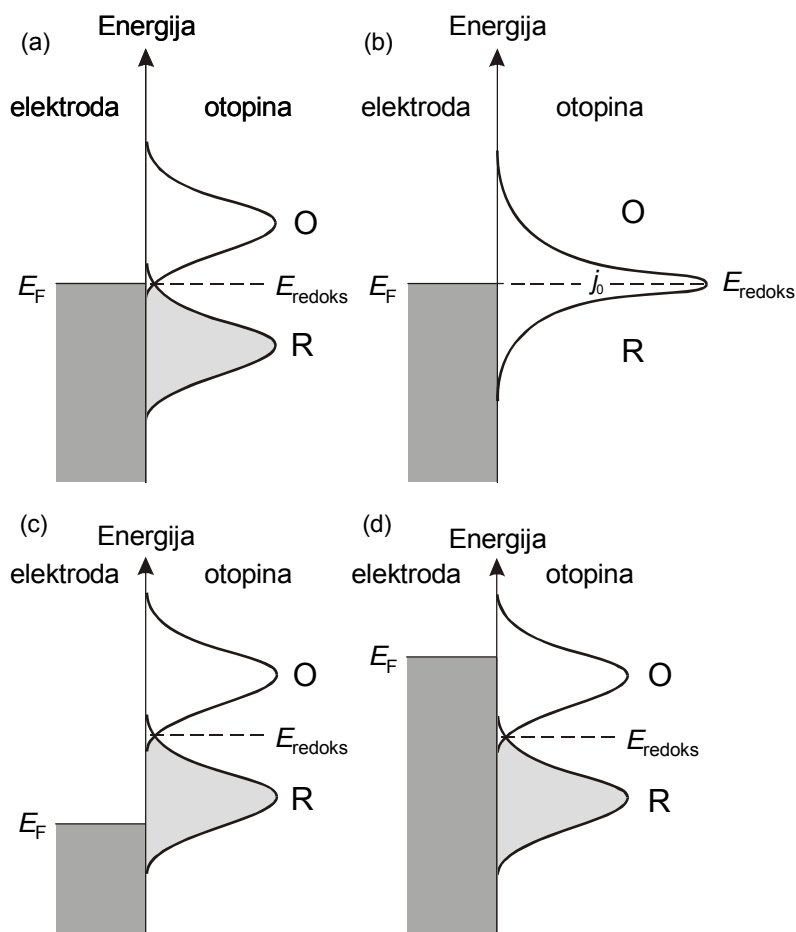


U reakciji kao što je (5.70) ili (5.71) prelazno stanje može se zamisliti kao neravnotežne specije sa srednjim rasporedom molekula otapala i/ili liganda u odnosu na uobičajeni raspored za reaktant ili produkt u otopini. Prijelaz elektrona odvija se kada se formira određena struktura zbog termički uzrokovanih 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 na sl. 5.26. 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.



**Slika 5.26.** 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  $E_R^0$ .

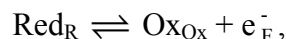
Očuvanje energije zahtijeva izmjenu elektrona na elektronskim stanjima iste energije i time zabranjuje prijenos naboja na energijske nivoe elektrolita koji leže izvan valentne vrpce metala, sl. 5.26. Energijski nivo elektrona u metalu ne mijenja se ako je nivo zaposjednut ili prazan. Velika razlika u energijskom položaju lokaliziranih zaposjednutih i nezaposjednutih stanja u elektrolitu nastupa zbog polarizacije otapala. Proces ionizacije redoks komponente bez promjene solvatacijske ljuske (Franck-Condonov princip) zahtijeva energiju  $I^0$ , nakon čega najvjerojatnije nastupa formiranje solvatacijske ljuske oksidirane komponente oslobađanjem energije  $\lambda_{Ox}$  (negativna) – sl. 5.27. Zahvat elektrona oksidiranom komponentom daje energiju  $A^0$  (negativna) popraćenu daljnjim oslobađanjem energije iznosa ( $\lambda_R$  negativna) kako se stvara stabilna reducirana komponenta. Promjena Gibbsove energije za reakciju:



daje:

$$-E_{F, \text{redox}}^{\circ} = I^{\circ} - \lambda_{\text{Ox}} = A^{\circ} + \lambda_{\text{R}} . \quad (5.76)$$

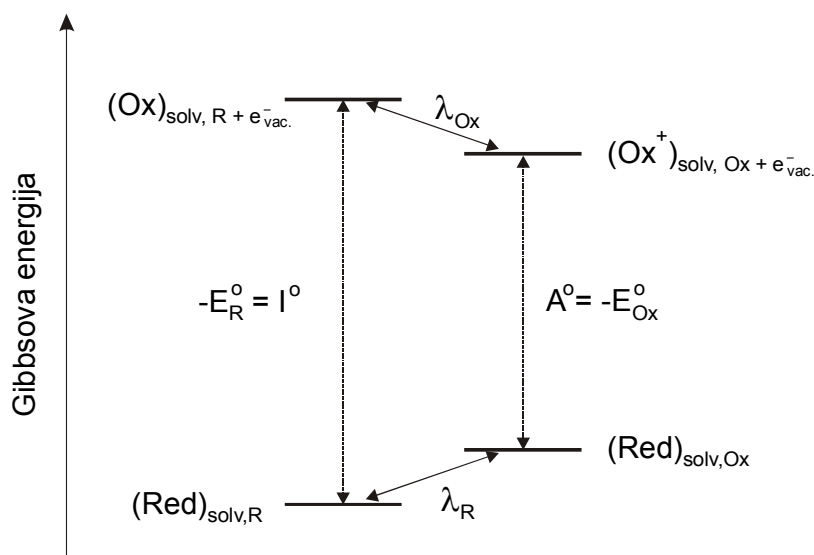
Na elektrodi ravnotežni uvjet (5.76) dobije se iz reakcije:



gdje se pretpostavlja da elektron koji sudjeluje u reakciji dolazi s energijskog nivoa koji u prosjeku ima energiju  $E_{\text{F}}$ . U ravnoteži, iako postoji potencijalna razlika, mora taj energijski nivo upravo odgovarati  $E_{\text{F, redox}}^{\circ}$ :

$$E_{\text{F}} = E_{\text{F, redoks}}^{\circ} = \text{konst.} - e E_{\text{redoks}}^{\circ},$$

gdje je  $E_{\text{redoks}}^{\circ}$  standardni redoks potencijal. Oksidirajući redoks-sustavi imaju dakle dublje Fermijeve nivoe nego reducirajući sustavi.



**Slika 5.27.** Promjena energije pri prijelazu elektrona s reducirane na oksidiranu komponentu i obrnuto (Frank-Condonov princip).

Na ravnotežnom potencijalu, sl. 5.26 (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 sl. 5.26 (b).

Slike 5.26 (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.

Dalji napredak ove teorije temelji se na primjeni Born-Oppenheimerove aproksimacije za odjeljivanje Hamiltoniana kod (a) brze izmjene elektrona i (b) "sporog" podsustava koji se sastoji od reaktanta i produkta s odgovarajućim ligandima i molekulama otapala. Elektroni se proučavaju kvantnom mehanikom, a ovi posljednji polu-klasičnim pristupima.

### *Klasična Marcusova energija aktivacije*

Marcus je proučavao slučaj u kojem se gibanja potrebna za postizanje prijelaznog stanja mogu aproksimirati klasičnim termalnim gibanjem na harmonijskim (paraboličnim) površinama Gibbsove energije (sl. 5.25). Ta je aproksimacija pogodna kada su jezgre dovoljno teške a temperatura dovoljno visoka da se kvantno-mehanička delokalizacija jezgri slobodno može ignorirati a one promatrati kao klasične čestice. Štoviše, kod elektronskog prijelaza na vanjskoj sferi, strukturne su promjene obično dovoljno male, a elektronsko miješanje reaktanata i produkata dovoljno slabo da aproksimacija navedena na sl. 5.25. bude valjana.

Kod tog klasičnog, harmonijskog ograničenja slobodna energija aktivacije ovisi i o energiji reorganizacije  $\lambda$  i o pokretačkoj sili reakcije  $\Delta G_{redox}^0(E)$ , na jednostavan način:

$$\Delta G_{red}^*(E) = \frac{(\lambda + \Delta G_{redoks}^0(E))^2}{4\lambda} = \frac{1}{4}\lambda + \frac{1}{2}\Delta G_{redoks}^0(E) + \frac{[\Delta G_{redoks}^0(E)]^2}{4\lambda}. \quad (5.77)$$

Prva aproksimacija za komponentu energije reorganizacije vanjske sfere  $\lambda_{vs}$  može se izvesti iz dielektrične teorije kontinuiteta. Budući da je u mnogo slučajeva komponenta vanjske sfere ili otapala dominantan dio energije reorganizacije, sljedeća jednostavna jednadžba može biti vrlo korisna za nižu granicu  $\lambda$ :

$$\lambda_{vs} = \frac{e^2}{2\epsilon_0 a} \left( \frac{2}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right), \quad (5.78)$$

gdje je  $e$  naboj elektrona,  $\epsilon_0$  permitivnost prostora,  $a$  efektivni radijus solvatacije,  $\epsilon_{op}$  optička (trenutačna) dielektrična konstanta mase, a  $\epsilon_s$  statična (ravnotežna) dielektrična konstanta mase. Treba zapaziti da je energija reorganizacije vanjske sfere jednaka i za naprednu i za povratnu reakciju ako su radijusi reaktanta i produkta identični.

Za prvi i najšire upotrebljavan takav opis elektronskog prijelaza zaslužan je Marcus. Počinje se s modelom krute sfere u dielektričnom kontinuitetu, sličnom modelu koji se primjenjuje za izvod Gibbsove energije otapanja iona, ali je modificiran kako bi se uključile specifične interakcije centralnog iona s ligandima u unutarnjoj koordinacijskoj ljuski. U osnovi, ova teorija teži procjeni reorganizacijske energije  $\lambda$ , potrebne za pretvorbu reaktanta u prijelazno stanje. Račun vodi do izraza za funkcije raspodjele  $W$ :

$$W = [4\pi \lambda k_B T]^{-1/2} \exp\left[-\frac{\Delta E^2}{4\lambda k_B T}\right], \quad (5.79)$$

gdje je  $\Delta E$  razlika u energiji između Fermijevog nivoa i "najvjerojatnije energije" za nesolvatizirane oksidirane i reducirane specije. Štoviše, predviđa se i ovisnost koeficijenta prijelaza o potencijalu:

$$\alpha = 0,5 + \frac{nF\Delta(\varphi_M - \varphi_{El})}{4\lambda}, \quad (5.80)$$

koja je identična jednadžbi (5.69) koja proizlazi iz teorije apsolutne brzine uz pomoć identičnih paraboličnih energijskih krivulja ako je:

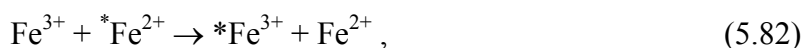
$$\lambda/4 = \Delta G^{0\ddagger}. \quad (5.81)$$

Stoga, kao što je navedeno u potpoglavlju o teoriji apsolutne brzine, Marcusova teorija predviđa ovisnost koeficijenta prijelaza o potencijalu koji vodi do nelinearnog Tafelovog prikaza. Proučavanje energije reorganizacije navodi na zaključak da je značajni otklon koeficijenta prijelaza od vrijednosti 0,5 vjerojatan samo pod uvjetima kada je eksperimentalna potvrda otežana zbog ograničenja koja su uvjetovana prijenosom mase kod svih mjerenja.

Stoga, premda teoretičari općenito smatraju da su Butler-Volmerova i Tafelova jednadžba (5.34) i (5.54 - 5.58, vidi poglavlje 5.1) loše utemeljene na principima fizikalne kemije, ne iznenađuje da su dostatne za većinu eksperimentalnih studija.

### 5.2.4.3. Usporedba heterogenog i homogenog elektronskog prijelaza

Već je rečeno da se model promjenjivih energijskih nivoa elektronskog prijelaza također može primjenjivati za izračunavanje konstante brzine reakcije homogenog elektronskog prijelaza. Reakcija homogenog elektronskog prijelaza bliska je elektrodnom procesu reakcije samoizmjene, tj.:



koju je lako pratiti nakon obilježavanja izotopima, a Marcusova teorija dopušta određivanje odnosa između konstanti brzine za reakcije samoizmjene i elektrodne reakcije. Marcusova teorije smatra se pogodnom zbog mogućnosti točne procjene konstante brzine reakcije elektronskog prijelaza na vanjskoj sferi između dvije redoks specije u otopini, vidi tablicu 5.3.

**Tablica 5.3.** Usporedba eksperimentalno mjenjenih i izračunatih (preko Marcusove teorije) konstanti brzine za reakcije homogenog elektronskog prijelaza.

Reakcija	Konstanta brzine /cm <sup>3</sup> mol s <sup>-1</sup>	
	mjereno	izračunato
Ce(IV) + W(CN) <sub>8</sub> <sup>4-</sup>	> 10 <sup>11</sup>	6,1 × 10 <sup>11</sup>
Ce(IV) + Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	1,9 × 10 <sup>9</sup>	6,0 × 10 <sup>9</sup>
Ce(IV) + Mo(CN) <sub>8</sub> <sup>4-</sup>	1,4 × 10 <sup>10</sup>	1,3 × 10 <sup>10</sup>
IrCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + W(CN) <sub>8</sub> <sup>4-</sup>	6,1 × 10 <sup>10</sup>	8,1 × 10 <sup>10</sup>
IrCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	3,8 × 10 <sup>8</sup>	5,7 × 10 <sup>8</sup>
IrCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + Mo(CN) <sub>8</sub> <sup>4-</sup>	1,9 × 10 <sup>9</sup>	1,0 × 10 <sup>9</sup>
Mo(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> + W(CN) <sub>8</sub> <sup>4-</sup>	5,0 × 10 <sup>9</sup>	1,7 × 10 <sup>10</sup>
Mo(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> + Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	3,0 × 10 <sup>7</sup>	2,7 × 10 <sup>7</sup>
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> + W(CN) <sub>8</sub> <sup>4-</sup>	4,3 × 10 <sup>7</sup>	5,1 × 10 <sup>7</sup>

Usporedba elektrodnih reakcija i homogenih reakcija samoizmjene temelji se na dvije jednadžbe:

$$k_s = Z_{\text{het}} \exp\left(-\frac{\lambda}{4RT}\right) \quad (5.83)$$

$$k = Z_{\text{hom}} \exp\left(-\frac{\lambda}{2RT}\right), \quad (5.84)$$

koje proizlaze iz Marcusove teorije.  $Z_{\text{het}}$  je heterogeni predeksponencijalni faktor (obično se uzima  $10^4 \text{ cm s}^{-1}$ ) a  $Z_{\text{hom}}$  homogeni predeksponencijalni faktor (obično se uzima  $10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Iz usporedbe s jednadžbom (5.61) vidi se da je za transmisijske koeficijente prijelaza odabrana vrijednost jedan. Iz te dvije jednadžbe dobiva se:

$$\frac{k_s}{Z_{\text{het}}} = \left( \frac{k}{Z_{\text{hom}}} \right)^{1/2}. \quad (5.85)$$

Vrijednosti  $k_s/Z_{\text{het}}$  i  $(k/Z_{\text{hom}})^{1/2}$  za nekoliko redoks parova prikazane su u tablici 5.4, zajedno s nekim vrijednostima  $k_s/Z_{\text{het}}$  izračunatim prema Marcusovoj teoriji. Vidljivo je da se vrijednosti slažu za neke parove, ali ne za sve.

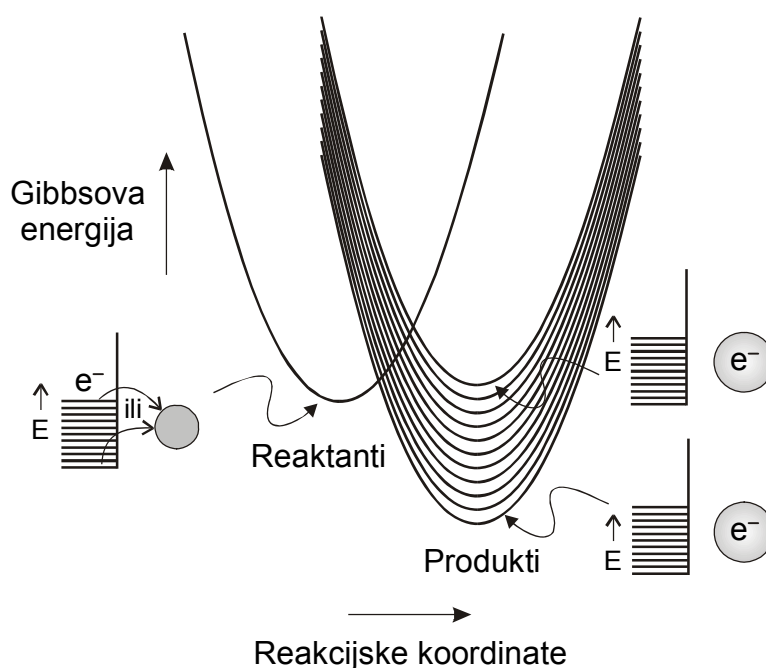
Dva se problema javljaju kod takvih usporedbi te ujedno ograničavaju njihovu točnost. Kao prvo, eksperimentalni parametri brzina elektronskog prijelaza, čak i kod jednostavnih redoks parova, često ne pokazuju dovoljnu podudarnost između objavljenih podataka u literaturi koji potječu iz različitih izvora. Štoviše, u literaturi se često nailazi na potpuno drugačije vrijednosti za parove studirane pod istim uvjetima u različitim laboratorijima, a eksperimentalni podaci često ovise o izboru elektrodnog materijala i/ili inertnog elektrolita. Drugo, ispravke zbog dvosloja diskutirane u sljedećem poglavlju često se izostavljaju, najvjerojatnije zbog nepoznavanja podataka nužnih za korekcije, zbog njihove nedostupnosti u literaturi.

**Tablica 4.4.** Usporedba standardnih konstanti brzine (eksperimentalnih i izračunatih) za neke elektrodne reakcije i konstanti brzine za odgovarajuće homogene reakcije samoizmjene.

Redoks par	eksperiment		
	izračunato	$10^{-2} (k_s/Z_{\text{het}})$	$(10^{-8}k/Z_{\text{hom}})^{1/2}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$6 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$	$3 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-4}$
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	-	$7 \times 10^{-7}$	$9 \times 10^{-6}$
$\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$	$3 \times 10^{-7}$	$4 \times 10^{-7}$	$4 \times 10^{-7}$
$\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$	-	$3 \times 10^{-8}$	$6 \times 10^{-8}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	-	$5 \times 10^{-12}$	$< 5 \times 10^{-11}$
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	$5 \times 10^{-9}$	$2 \times 10^{-9}$	

## 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 sl. 5.28. Posljedično, konstante brzina za prijelaz elektrona između metalne elektrode i molekuskog mjesta više ne prate jednostavan Butler-Volmerov parametrizirani oblik s konstantom  $\alpha$ . 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.)



**Slika 5.28.** 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 u metalu  $\varepsilon$ , što uzima u obzir broj nivoa po energijskom intervalu, tj. gustoću stanja  $D(\varepsilon)$  i termičku vjerojatnost njihove zauzetosti:



$$k_{\text{red}_{\text{ox}}} = \nu \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[\frac{-\Delta G_{\text{red}_{\text{ox}}}^*}{RT}\right] \frac{D d\varepsilon}{1 + \exp\left(\frac{\pm \varepsilon}{RT}\right)}, \quad (5.86)$$

gdje:

$$\Delta G_{\text{red}_{\text{ox}}}^*(\varepsilon) = \frac{\lambda \pm [\Delta G_{\text{redox}}^0(E) - \varepsilon]}{4\lambda}. \quad (5.87)$$

Jednadžba (5.86), dokazano je, pogodna je za opisivanje elektronskih prijelaza u stvarnosti.

#### 5.2.4.4. Ispravke kinetičkih parametara zbog efekta dvosloja

U poglavlju 4 iznesena su stajališta o strukturi dvosloja koji se stvara na međufaznoj granici elektroda/elektrolit, a u poglavlju 5.1. zaključeno je da će do elektronskog prijelaza najvjerojatnije doći kada se reaktant nalazi u ravnini najbližoj površini elektrode, što ima dva utjecaja na kinetiku elektronskog prijelaza:

- (i) koncentracija nabijenih specija na mjestu reakcije, tj. na  $\varphi_2$ -ravnini neće biti ista kao u unutrašnjosti otopine. Međutim, može se izračunati jednadžbom koja se temelji na Maxwell – Boltzmanovoj statistici (vidi poglavlje 4, jed. (4.13)):

$$c(\varphi_2) = c \exp\left[-\frac{z_i F(\varphi_2 - \varphi_{\text{El}})}{RT}\right]. \quad (5.88)$$

Na potencijalima negativnijim od potencijala nultog naboja koncentracija kationa na  $\varphi_2$ -ravnini bit će veća nego u unutrašnjosti otopine, dok će koncentracija aniona biti manja. Obrnuto će biti na potencijalima pozitivnijim od potencijala nultog naboja.

- (ii) Pokretačka sila elektronskog prijelaza samo je  $(\varphi_{\text{M}} - \varphi_2)$ , a ne čitav pad potencijala na međufaznoj granici, tj.  $(\varphi_{\text{M}} - \varphi_{\text{El}})$ . Stoga je sad moguće napisati izraz za gustoću struje uzimajući u obzir postojanje i strukturu dvosloja:

$$j = nF\bar{k}_{\text{R}} \exp\left[-\frac{z_{\text{R}} F(\varphi_2 - \varphi_{\text{El}})}{RT}\right] \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF(\varphi_{\text{M}} - \varphi_2)}{RT}\right] - nF\bar{k}_{\text{O}} \exp\left[-\frac{z_{\text{O}} F(\varphi_2 - \varphi_{\text{El}})}{RT}\right] \exp\left[-\frac{\alpha nF(\varphi_{\text{M}} - \varphi_2)}{RT}\right]. \quad (5.89)$$

Ta se jednadžba izravno može usporediti s jednadžbom (5.35 i 5.36) uz uvjet da se, zbog dosljednosti, elektrodni potencijal  $E$  zamijeni razlikom potencijala na međufaznoj granici,

$\varphi_M - \varphi_{E1}$  (opet pretpostavljajući da će promjena u  $E$  biti praćena jednakom promjenom u  $\varphi_M - \varphi_{E1}$ ). Ako je prenapon definiran preko pada potencijala na međufaznoj granici kao:

$$\eta = (\varphi_M - \varphi_{E1}) - (\varphi_M - \varphi_{E1})_r, \quad (5.90)$$

gdje je  $(\varphi_M - \varphi_{E1})_r$  vrijednost pada potencijala na ravnotežnom potencijalu za O/R par, prilično komplicirana algebra, slično kao kod izvoda jednadžbi (5.34) i (5.35), vodi do modificirane Butler-Volmerove jednadžbe, tj.:

$$j = j_{o,t} \left\{ \exp \left[ - \frac{(\alpha n - z_o) F (\varphi_2 - \varphi_{E1})}{RT} \right] \exp \frac{(1 - \alpha) n F \eta}{RT} \left[ - \exp \left( - \frac{\alpha n F}{RT} \right) \right] \right\}, \quad (5.91)$$

gdje je  $j_{o,t}$  prava gustoća struje izmjene a član  $\varphi_2 - \varphi_{E1}$  predstavlja ispravku zbog difuznog dijela dvosloja. Štoviše, zbog lakšeg razumijevanja potrebno je definirati:

$$\Delta(\varphi_2 - \varphi_{E1}) = (\varphi_2 - \varphi_{E1}) - (\varphi_2 - \varphi_{E1})_r, \quad (5.92)$$

gdje  $(\varphi_2 - \varphi_{E1})_r$  odgovara vrijednosti  $(\varphi_2 - \varphi_{E1})$  na ravnotežnom potencijalu para O/R, a  $\Delta(\varphi_2 - \varphi_{E1})$  promjenu pada potencijala u difuznom dijelu dvosloja pri narinutom prenaponu  $\eta$ . Zamjena  $(\varphi_2 - \varphi_{E1})$  u jednadžbi (5.91) vodi do:

$$j = j_{o,t} \left\{ \exp \left[ - \frac{(\alpha n - z_o) F (\varphi_2 - \varphi_{E1})_r}{RT} \right] \exp \left[ - \frac{(\alpha n - z_o) F \Delta(\varphi_2 - \varphi_{E1})}{RT} \right] \left[ \exp \frac{\alpha n F \eta}{RT} - \exp \left( - \frac{\alpha n F \eta}{RT} \right) \right] \right\} \quad (5.93)$$

To omogućuje prikupljanje članova koji su neovisni o potencijalu i definiranje odnosa između prividne i prave gustoće struje izmjene:

$$j_o = j_{o,t} \exp \left[ - \frac{(\alpha n - z_o) F (\varphi_2 - \varphi_{E1})_r}{RT} \right]. \quad (5.94)$$

Iz te ovisnosti slijedi i definicija prave standardne konstante brzine reakcije:

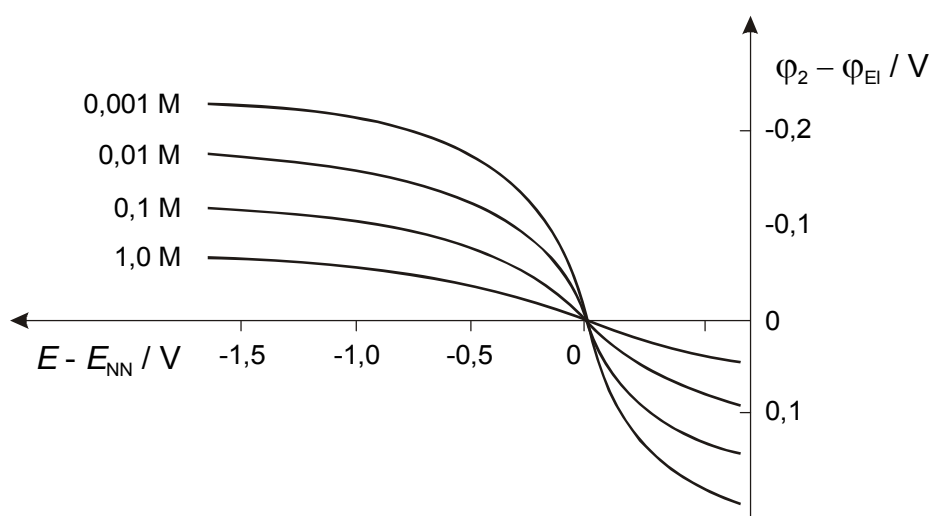
$$k_s = k_{s,t} \exp \left[ - \frac{(\alpha n - z_o) F (\varphi_2 - \varphi_{E1})_r}{RT} \right], \quad (5.95)$$

gdje je  $(\varphi_M - \varphi_{E1})_r$  pad potencijala u difuznom dijelu dvosloja na reverzibilnom ravnotežnom potencijalu (standardna konstanta brzine je konstanta brzine na reverzibilnom ravnotežnom potencijalu).

Treba opet naglasiti da je prividna konstanta brzine reakcije dostatna za opis karakteristika  $j - E$  krivulje i izmjenu podataka s drugim istraživačima. Štoviše, ispravka

zbog dvosloja samo još više olakšava upotrebu podataka. S druge strane, prava standardna konstanta brzine trebala bi se primjenjivati za sve osnovne usporedbe podataka o brzini reakcije. Na primjer, kod usporedbe konstanti brzine za neki redoks par na nekoliko različitih elektrodnih materijala treba primijetiti da pad potencijala u difuznom dijelu dvosloja na ravnotežnom potencijalu ( $\varphi_M - \varphi_{El}$ )<sub>r</sub> neće biti isti za različite metale jer se potencijal nultog naboja mijenja od metala do metala. Stoga prividne standardne konstante brzine sadrže doprinos elektrostatskih čimbenika dvosloja koji nisu povezani s kemijom proučavanog redoks para. Slični zaključci mogu se izvesti i kod usporedbe konstanti brzine reakcije različitih otapala (premda prevladavaju drugi problemi), različitih inertnih elektrolita ili čak različitih koncentracija istog elektrolita. U svakom slučaju, omjer prividnih konstanti brzine dva redoks para, čak i s istom elektrodom i otopinom, sadrži faktor ispravke zbog dvosloja na dva formalna potencijala.

Kako bi se ispitale veličine ispravaka zbog prisutnosti dvosloja, sl. 5.29. pokazuje neke podatke za pad potencijala kroz difuzni dio dvosloja za natrijev fluorid na elektrodi od žive. Odmah se vidi da veličina ispravke ovisi o (i) koncentraciji elektrolita (u praksi, to je ukupna koncentracija inertnog elektrolita + reaktant (tj. potencijal odredbeni ion)) i (ii) relativnim vrijednostima ravnotežnog potencijala ispitivanog redoks para te potencijalu nultog naboja. Jednadžba (5.95) pokazuje da veličina ispravke također ovisi o vrijednostima  $\alpha$ ,  $n$  i  $z_O$ ; rezultati nekih ilustrativnih primjera koji pokazuju utjecaj različitih parametara prikazani su u tablici 5.5. Vidi se da omjer  $k_{s,t}/k_s$  može biti prilično velik.



**Slika 5.29.** Pad potencijala u difuznom dijelu dvosloja u ovisnosti o potencijalu i koncentraciji fluoridnih iona na elektrodi od žive.

**Tablica 5.5.** Veličina ispravke zbog prisutnosti dvosloja standardnih konstanti brzine za  $1e^-$  redukciju različitih kationa na potencijalima negativnijim od potencijala nultog naboja.  $\alpha = 0.5$ , na 298 K.

Par	$\alpha n - z_O$	$-(\varphi_2 - \varphi_{EI})_r / \text{mV}$	$k_{s,t} / k_s$
$M^+ / M$	-1/2	30	1,8
		120	10
		240	100
$M^{2+} / M^+$	-3/2	30	3,2
		60	10
		120	100
$M^{3+} / M^{2+}$	-5/2	12	3,2
		24	10
		60	316
		120	$10^5$
$M^{4+} / M^{3+}$	-7/2	17	10

Podaci na sl. 5.29. ukazuju da se pad potencijala u difuznom dijelu dvosloja znatno smanjuje upotrebom visoke koncentracije inertnog elektrolita, što je dodatni razlog zašto se većina kinetičkih ispitivanja odvija pod tim uvjetima. Međutim, treba zapaziti da čak i pod tim uvjetima veličina ispravke može biti značajna. Za  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaF vrijednost razlike  $\varphi_2 - \varphi_{EI}$  polako raste i dostiže  $-75 \text{ mV}$  na potencijalu  $1,5 \text{ V}$  negativnijem od potencijala nultog naboja. Veličina ispravke standardne konstante brzine za redoks par čiji se ravnotežni potencijal, u tom području vrijednosti, vidi iz tablice 5.5., a faktor od  $10^3$  je vrlo vjerojatan.

Ispravka zbog efekta dvosloja također može uzrokovati nelinearne Tafelove prikaze. Iz jednadžbe (5.93) može se zaključiti da, za prenapone gdje je katodna parcijalna gustoća struje mnogo veća od anodne parcijalne gustoće struje (kao što je pretpostavljeno u izvodu katodne Tafelove jednadžbe (5.55, poglavlje 5.1), nagib pravca  $\ln j$  vs.  $E$  dan je jednadžbom:

$$(\alpha)_{\text{privedan}} \frac{nF}{RT} = \frac{\partial \ln j_-}{\partial \eta} = - \frac{(\alpha n - z_O)F}{RT} \frac{\partial(\varphi_2 - \varphi_{EI})}{\partial \eta}. \quad (5.96)$$

Drugi član na desnoj strani jednadžbe (5.96) uzrokovat će nelinearnost, posebno za otopine s niskom koncentracijom elektrolita i u području potencijala u kojem  $\varphi_2 - \varphi_{EI}$  jako ovisi o potencijalu, tj. blizu potencijala nultog naboja.

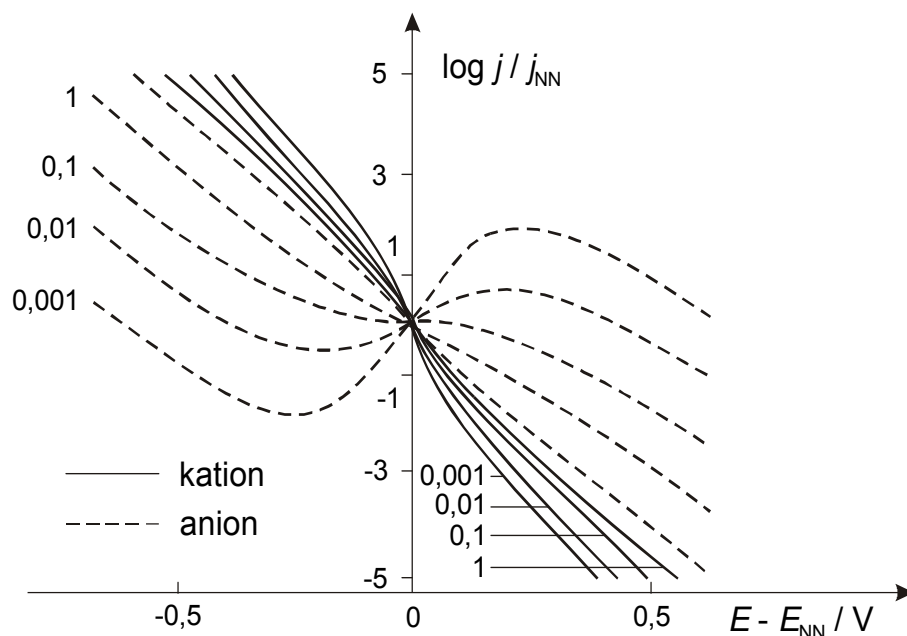
Za otopine s niskom koncentracijom elektrolita moguće je definirati dva granična slučaja.

- (i) Kada je ravnotežni potencijal blizu potencijala nultog naboja, omjer  $k_{s,t}/k_s$  bit će otprilike jedan, a Tafelovi nagibi nelinearni. Štoviše, može doći do neregularnih

oblika krivulja, a  $(\alpha)_{\text{prividni}}$  za redukciju jednovalentnog kationa može se približiti vrijednosti jednakoj 1.

- (ii) Kada je ravnotežni potencijal jako udaljen od potencijala nultog naboja, omjer  $k_{s,t}/k_s$  imati će veliku vrijednost, a Tafelovi pravci bit će linearni budući da  $\varphi_2 - \varphi_{E1}$  više neće jako ovisiti o potencijalu, vidi sl. 5.29.

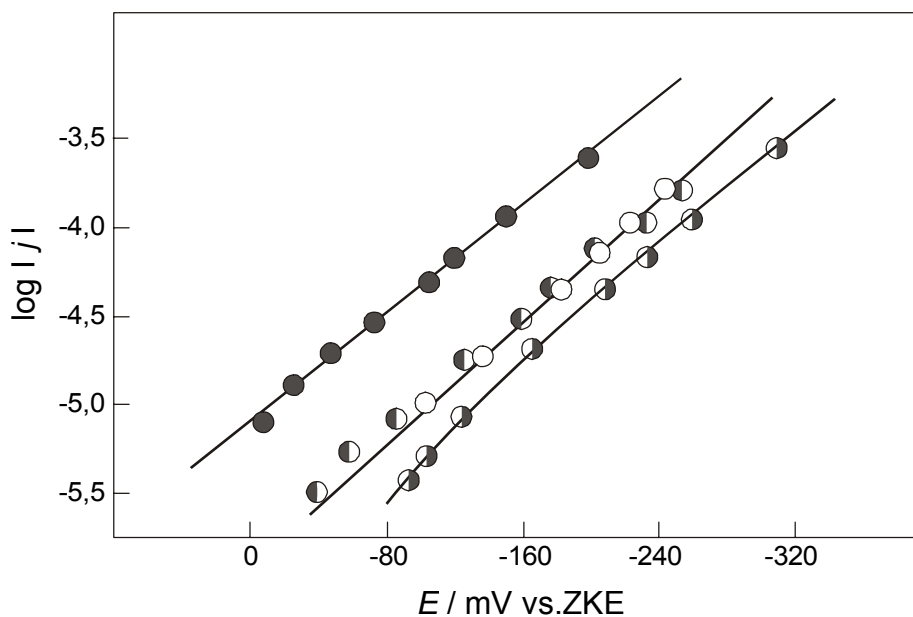
Kroz čitavo ovo poglavlje rasprava je bila ograničena na kationske redoks parove na potencijalima negativnijim od potencijala nultog naboja. Utjecaj prisutnosti dvosloja na anionske redoks parove s ravnotežnim potencijalima u tom području potencijala može se jednostavno odrediti praćenjem posljedica koje proizlaze zbog negativne vrijednosti  $z_0$ . Iz sl. 5.30. vidi se da su Tafelovi prikazi još nepravilniji za anionske redoks parove. Iz podataka sa sl. 5.29. čini se da je  $\varphi_2 - \varphi_{E1}$  vs.  $E$  krivulja gotovo simetrična oko potencijala nultog naboja, pa se stoga ponašanje u tom području može lako ekstrapolirati iz gornje rasprave. To je, međutim, točno samo do određene mjere, jer se kod većine inertnih elektrolita anion specifično adsorbira i uzrokuje kompleksniju ovisnost  $\varphi_2 - \varphi_{E1}$  vs.  $E$ . Uglavnom, doći će do oksidacije živine elektrode, pa stoga istraživanja na pozitivnijim potencijalima zahtijevaju upotrebu drugih elektroda, kao što su elektrode od Pt, Au ili elektrode od staklastog ugljika; s ovim materijalima teže je dobiti točne podatke za kapacitet dvosloja, zbog površinskih utjecaja i/ili redukcije/oksidacije vode.



**Slika 5.30.** Utjecaj ispravke zbog dvosloja na Tafelove prikaze redukcije jednovalentnog kationa i jednovalentnog aniona pri različitim koncentracijama NaF na živinoj elektrodi.

Slika prikazuje slučaj kada je  $E_r = E_{NN}$ .

Na sl. 5.31. prikazani su Tafelovi dijagrami u  $\log |j|$  vs.  $E$  koordinatama za reakciju redukcije kisika u 0,1 M  $\text{NH}_4\text{F}$  i u 0,1 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  snimljeni na kapajućoj živinoj elektrodi.



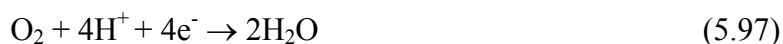
**Slika 5.31.** Tafelov dijagram za reakciju  $\text{O}_2 + 2e \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  na elektrodi od žive pri koncentraciji kisika od 0,26 mM. (●) 0,1 M  $\text{NH}_4\text{F}$ , ovisnost gustoće struje o potencijalu; (◐) 0,1 M  $\text{NH}_4\text{F}$ , ovisnost  $j$  vs.  $E - \phi_2$ ; (○) 0,1 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , ovisnost  $j$  vs.  $E$ ; (○) 0,1 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , ovisnost  $j$  vs.  $E - \phi_2$ .

U poglavlju 5.2.4.4. istaknuto je da dvosloj može utjecati na oblik na  $j - E$  odziva. Stoga je nužno:

- (i) korigirati kinetičke parametre zbog pada potencijala u difuznom dijelu dvosloja, ako će se podaci dalje primjenjivati za razumijevanje i tumačenje fizike i kemije elektronskih prijelaza na molekulskom nivou.
- (ii) za korekciju su potrebni točni eksperimentalni podaci za kapacitet, u području potencijala oko ravnotežnog potencijala ( $\pm 500$  mV) u uvjetima, gdje nema Faradayske struje. Međutim, te je podatke, osim na živi, teško prikupiti.
- (iii) nekorigirani kinetički parametri mogu se primjenjivati u gotovo sve praktične svrhe. Da bi se veličina ispravke svela na minimum u istraživanjima elektrodne kinetike, sugerira se primjena otopina s visokom koncentracijom elektrolita.

### 5.2.5. Kompleksne elektrodne reakcije

U prethodnom smo poglavlju diskutirali o mehanizmu jednostavnog elektronskog prijelaza između elektrode i specija u otopini. Međutim, već je utvrđeno da su tipične elektrodne reakcije ipak znatno kompliciranije od pretpostavljenog jednostavnog mehanizma. Na primjer, redukcija kisika:



mora se odigrati slijedom koji se sastoji od četiri elektronska prijelaza, četiri protonacije i pucanja O-O veze. Hidrodimerizacija akrilonitrila:



zahtijeva prijelaz dva elektrona, dvije protonacije i formiranje C-C veze. Ustanovljeno je da se kemija te reakcije odvija ili dok se reaktivni međuprodukti nalaze u otopini i migriraju dalje od površine ili dok su adsorbirani na elektrodnoj površini. U ovom poglavlju naglasak će biti na druga dva aspekta kompleksnih elektrodnih reakcija. Prvo će se razmatrati mehanizam reakcija s višestrukim elektronskim prijelazom, a zatim se osvrnuti i na ulogu adsorbiranih specija u elektrodnim reakcijama. Točnije, bit će pokazano da adsorbirane specije mogu potpuno izmijeniti mehanizam te uzrokovati znatan porast brzine reakcije. Taj je princip ujedno i osnova elektrokatalize. Zajedničkim nazivnikom smatra se tradicionalna metoda studiranja obje vrste sustava, tj. tehnika stacionarnog stanja, u kojoj se eksperimentalna krivulja  $\log j$  vs.  $E$  uspoređuje s teorijskim Tafelovim nagibima te određuje red reakcije iz analize vjerojatnih reakcijskih mehanizama.

#### 5.2.5.1. Reakcije s višestrukim prijelazom elektrona

Mnoge elektrodne reakcije sastoje se od prijelaza više elektrona bez jasno odredivog prijelaznog oksidacijskog stanja. U takvim slučajevima, za razumijevanje mehanizma važno je odrediti da li se prijelaz svih elektrona događa istovremeno ili u nekoliko odvojenih koraka.

Kao specifičan primjer može se uzeti  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  par u otopini sumporne kiseline te prikazati općenit pristup odgovoru na postavljeno pitanje. Treba naglasiti da je  $\text{Cu}^+$  ion prilično nestabilan u sumporno kiselom mediju, tako da struja-potencijal krivulja redukcije  $\text{Cu}^{2+}$  iona ima samo jedan strujni vrh s graničnom strujom koja odgovara dvoelektronskom

procesu (štoviše, ako upotrebljavamo ugljikovu katodu, bakar je vidljivi produkt reakcije deponiran na površini katode). Ako redukcija  $\text{Cu}^{2+}$  iona i oksidacija metalnog bakra uključuje istovremeni prijelaz dva elektrona, tj.:



moguće je primijeniti Butler-Volmerovu jednadžbu (5.34), sa  $z = 2$ . Stoga se ovisnost struje o potencijalu za reakciju oksidacije bakra može prikazati kao Tafelov pravac:

$$\log j_+ = \log j_o + \frac{(1-\alpha)zF}{2,3RT} \eta . \quad (5.100)$$

Za  $z = 2$ ,  $(1-\alpha) = 0,5$  i ako se prenapon  $\eta$  mjeri u mV, može se pisati:

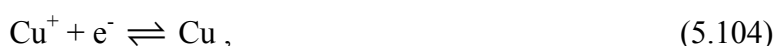
$$\log j_+ = \log j_o + \eta / 60 . \quad (5.101)$$

Slično, za reakciju redukcije  $\text{Cu}^{2+}$  iona odgovarajuća Tafelova jednadžba glasi:

$$\log j_- = \log j_o - \frac{\alpha z F}{2,3RT} \eta = \log j_o - \eta / 60 , \quad (5.102)$$

uz pretpostavku da je  $\alpha = 0,5$ . Očito je da će i anodni i katodni Tafelov pravac imati nagib  $1/60$  mV.

Alternativno, ako se redukcija odvija u dva koraka, tj.:



graf  $\log j$  vs.  $E$  imat će potpuno drugačiji oblik, ovisno o tomu koja je od gornje dvije reakcije sporija. Treba naglasiti da zamjena eksperimentalnog potencijala  $E$ , u odnosu na referentnu elektrodu, s prenaponom  $\eta$ , pomiče vrijednosti samo na osi x. Nema promjene u nagibima pravaca. Prikladno je upotrebljavati  $\eta$  kada se diskutira o jednostavnom jednoelektronskom prijelazu, a  $E$  za kompleksnije reakcije budući da će vrijednosti  $E_r$  za svaki korak u kojem dođe do prijelaza jednog elektrona, a stoga i  $\eta$  skale, biti drugačije. U bilo kojem od ovih prikaza, za jednostavne  $1\text{e}^-$  reakcije, gustoća struje izmjene  $j_o$  odgovarat će gustoći struje na sjecištu Tafelovih pravaca za anodnu i katodnu struju kod  $E = E_r$  ili  $\eta = 0$ . Za kompleksnije reakcije određivanje i interpretacija 'gustoće struje izmjene' zahtijevaju detaljno proučavanje.



Uz pretpostavku da se reakcija (5.104) odvija vrlo brzo, reakcija (5.103) određivat će ukupnu brzinu procesa redukcije; tada:

- (i) ukupna brzina pretvorbe  $\text{Cu}^{2+}$  iona u bakar određena je kinetikom  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  para koja se sastoji od prijelaza jednog elektrona. Moći će se primijeniti Tafelova jednadžba, sa  $z = 1$  i  $\alpha = 0,5$  (naravno, samo pri dovoljno negativnim prenaponima kod kojih je brzina povratne reakcije  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$  zanemariva). Stoga:

$$\log j_- = \log j_o - \eta/120 \quad (5.105)$$

ili:

$$\log j_- = \text{konst.} - E/120 \quad (5.106)$$

- (ii) ukupna brzina oksidacije bakra do  $\text{Cu}^{2+}$  iona određena je kinetikom istog para. Brzina oksidacije dana je jednadžbom:

$$j = F\bar{k}(c_{\text{Cu}^+})_{x=0} \quad (5.107)$$

gdje je  $\bar{k}$  o potencijalu ovisna konstanta brzine za oksidaciju  $\text{Cu}^+$  iona u  $\text{Cu}^{2+}$  na elektrodoj površini:

$$\bar{k} = \bar{k}_o \exp \frac{(1-\alpha)FE}{RT} \quad (5.108)$$

i  $(c_{\text{Cu}^+})_{x=0}$  je koncentracija  $\text{Cu}^+$  iona na površini elektrode. U kemijskoj kinetici, kada spori stupanj reakcije slijedi brzi korak, koncentracija najvažnijeg međuprodukta - u ovom slučaju  $\text{Cu}^+$  iona - najčešće se određuje: (a) koristeći pretpostavku stacionarnog stanja ili (b) aproksimacijom, uz pretpostavku da je brzi korak u stanju ravnoteže. Ako se za prikazani slučaj primijeni drugi pristup, Nernstova jednadžba za reakciju (5.104) glasiti će:

$$E_r = E_r^o + \frac{2,3RT}{F} \log c_{\text{Cu}^+} \quad (5.109)$$

iz koje se može približno odrediti koncentracija  $\text{Cu}^+$  iona na površini. Stoga jednadžba (5.107) postaje:

$$j_+ = F\bar{k}_o \exp \frac{(1-\alpha)FE}{RT} \exp \frac{F(E - E_r^o)}{RT} \quad (5.110)$$

ili:

$$\log j_+ = \text{konst.} + \frac{(2 - \alpha)FE}{2,3RT} \quad (5.111)$$

Ako je  $(1 - \alpha) = 0,5$ , Tafelov pravac za oksidaciju bakra dan je jednađžbom:

$$\log j_+ = \text{konst.} + E/40 \quad (5.112)$$

Stoga, za mehanizam u kojem se oksidacija bakra do  $\text{Cu}^{2+}$  iona odvija jednoelektronskim prijelazima i ako je pri tome reakcija (5.103) spori stupanj, jednađžbe (5.106) i (5.112) predviđaju da će anodne i katodne struje dati Tafelove pravce s nagibima 1/40 i 1/120 mV. Sličnim razmatranjem možemo zaključiti da, ako je reakcija (5.104) spori stupanj, anodni i katodni Tafelovi pravac tada će imati vrijednosti 1/120 i 1/40 mV.

Analiza Tafelovih pravaca dobivenih iz stacionarnih struja-potencijal karakteristika snimljenih za izravni i povratni smjer reakcije jedan je od načina za razlikovanje istovremenih i slijednih prijelaza dvaju elektrona.

#### 5.2.6. Utjecaj temperature na brzinu reakcije izmjene naboja

Kinetika kemijske reakcije često se obilježava vrijednostima Gibbsove energije aktivacije, odnosno energije aktivacije  $E_a$ , koja se može eksperimentalno odrediti primjenom Arrheniusove jednađžbe:

$$k_r = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5.113)$$

uz određivanje konstante brzine reakcije  $k_r$  na različitim temperaturama. U eksperimentalnim elektrokemijskim ispitivanjima često se određuje i entalpija aktivacije elektrokemijskih reakcija, iako njeno značenje nije dovoljno jasno zbog komplikacija koje nastaju, budući da se ona određuje mjerenjem gustoće struje ili gustoće struje izmjene na različitim temperaturama pri konstantnom potencijalu, koji se opet mjeri u odnosu na neku drugu, referentnu elektrodu.

Pri promjeni temperature apsolutna vrijednost razlike potencijala metal - otopina referentne elektrode mijenja se na način koji se eksperimentom ne može odrediti. Na primjer, ako kao referentnu elektrodu upotrijebimo vodikovu elektrodu, prema usvojenom dogovoru uzima se da je njen standardni potencijal nula na svim temperaturama (vidi poglavlje 3). Međutim, ona stvarno ima neki konačni temperaturni koeficijent, povezan sa standardnom

promjenom entalpije reakcije vodikove elektrode:  $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$ , koja se također ne može izmjeriti. Ako bi pak ovu referentnu elektrodu držali izvan sustava kojem mijenjamo temperaturu, pojavila bi se, zbog razlike u temperaturama, brojčano nepoznata razlika potencijala na kontaktu dva elektrolita u elektrolitnom mostu (termodifuzijski potencijal) koja bi bila uključena u izmjerenu vrijednost napona članka. Stoga slijedi zaključak da se **ne može odrediti prava energija aktivacije pri konstantnom elektrodnom potencijalu**. Može se - pri konstantnom prenaponu, kao i pri  $\eta = 0$  odrediti samo **efektivna** ili **prividna energija aktivacije** u odnosu na (temperaturno ovisan) reverzibilni potencijal ispitivane reakcije.

Do veze između prave i efektivne entalpije aktivacije može se doći sljedećim razmatranjem. Za vrijednost prenapona  $\eta = 0$  brzina reakcije jednaka je gustoći struje izmjene  $j_0$ . U definicijskoj jednadžbi (5.29) mogu se izvršiti sljedeće izmjene:

a) na osnovi drugog zakona termodinamike:

$$\Delta G_+^{o\neq} = \Delta H_+^{o\neq} - T\Delta S_+^{o\neq}, \quad (5.114)$$

pri čemu su  $\Delta H_+^{o\neq}$  i  $\Delta S_+^{o\neq}$  standardna entalpija, odnosno standardna entropija aktivacije za promatrani anodni proces i

b)

$$-zFE_r^o = \Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \quad (5.115)$$

pri čemu je  $\Delta G^o$  standardna Gibbsova energija elektrokemijske reakcije na ispitivanoj elektrodi, a  $\Delta H^o$  i  $\Delta S^o$  su odgovarajuće standardne veličine. Ako poslije ove zamjene izraz logaritmiramo, dobivamo:

$$\ln j_0 = \ln(\text{const}) + \alpha \ln c_{\text{red}} + (1-\alpha) \ln c_{\text{ox}} - \frac{\Delta H_+^{o\neq}}{RT} + \frac{\Delta S_+^{o\neq}}{R} + \frac{(1-\alpha)\Delta H^o}{RT} - \frac{(1-\alpha)\Delta S^o}{R}. \quad (5.116)$$

Pod pretpostavkom da se u užim temperaturnim intervalima niti jedna od gornjih veličina ne mijenja s temperaturom, može se izvesti da je:

$$\left( \frac{\partial \ln j_0}{\partial (1/T)} \right) = -\frac{\Delta H_+^{o\neq} - (1-\alpha)\Delta H^o}{R} = -\frac{\Delta E^*}{R}, \quad (5.117)$$

gdje je:

$$\Delta E^* = \Delta H_+^{o\neq} - (1-\alpha)\Delta H^o \quad (5.118)$$

tzv. efektivna energija aktivacije. Efektivna energija aktivacije na reverzibilnom potencijalu – često se naziva toplina aktivacije – sastoji se od stvarne topline aktivacije (na reverzibilnom potencijalu),  $\Delta H_+^{o\neq}$  i člana  $\alpha\Delta H^o$ . Efektivna energija aktivacije može se eksperimentalno

odrediti ako se gustoće struje izmjene, dobivene u užem intervalu temperature, unesu u dijagram s koordinatnim osima  $\log j_0 - (1/T)$  (vidi Sl. 5.20), pri čemu se iz dobivenog pravca s nagibom  $-\frac{\Delta E^*}{2,3R}$  određuje  $\Delta E^*$ . Prava entalpija aktivacije  $\Delta H_+^{o\neq}$  može se samo procijeniti iz eksperimentalno dobivene vrijednosti  $\Delta E^*$ , izračunavanjem  $\Delta H^o$  za elektrodnu reakciju uz pomoć kružnog procesa (vidi poglavlje 3), gdje je  $\Delta H_{\text{solv}}^o$  toplina solvatacije iona  $M^{z+}$ ,  $I_M$  energija ionizacije M u  $M^{z+}$  u plinovitoj fazi,  $L_M$  toplina sublimacije metala, a  $\Phi$  izlazni rad elektrona iz metala M. Odavde je:

$$\Delta H^o = L_M + I_M + \Delta H_{\text{solv}}^o - z\Phi . \quad (5.119)$$

Budući da se vrijednosti za  $\Delta H_{\text{solv}}^o$  i  $\Phi$  ne mogu odrediti s točnošću većom od 20-40  $\text{kJ mol}^{-1}$ , ni  $\Delta H_+^{o\neq}$  se ne može preciznije odrediti iz  $\Delta E^*$ . Stoga mjerenje entalpije aktivacije može u općem slučaju imati značenje samo za orijentacijske svrhe. Međutim, ta mjerenja su korisna pri uspoređivanju brzina *iste reakcije* (na primjer, razvijanje vodika na različitim metalima), kada se može odrediti *razlika pravih* entalpija aktivacije, pa na osnovi toga analizirati različite mogućnosti mehanizama jedne ukupne reakcije na nizu metala.

### 5.2.7. Dijagnostički kriteriji

Jedan od prvih važnih koraka u analizi kinetike neke reakcije, pa i elektrokemijske, utvrđivanje je kinetičkog zakona po kojem se reakcija odvija i eksperimentalno određivanje parametara koji u njemu sudjeluju. Tek na osnovi utvrđenog kinetičkog izraza moguće je donositi zaključke o mehanizmu reakcije. Sve eksperimentalno mjerljive veličine koje mogu poslužiti u ovoj analizi mogućeg mehanizma reakcije nazivamo *dijagnostičkim kriterijima*. Navodimo neke koji se najčešće primjenjuju.

#### *Nagibi Tafelovih pravaca*

Diferencijal prenapona po logaritmu gustoće struje iz jednadžbi (5.57) i (5.58) predstavlja Tafelov koeficijent  $b$ , odnosno nagib Tafelovog pravca, pa se za katodni proces jednostavne, jednostupnjevite elektrodne reakcije na koju se odnose svi prethodni izvodi može napisati:

$$\left( \frac{\partial \eta}{\partial \log j_k} \right) = b_k = -\frac{2,3RT}{\alpha zF} , \quad (5.120)$$

a za anodni:

$$\left( \frac{\partial \eta}{\partial \log j_a} \right) = b_a = \frac{2,3RT}{(1-\alpha)zF} . \quad (5.121)$$

Poznavanje eksperimentalnih vrijednosti omogućuje da se kod jednostavnih reakcija odredi produkt  $\alpha z$ , odnosno  $(1 - \alpha) z$ , jer su ostale veličine poznate konstante. Budući da je za vrlo velik broj jednostavnih reakcija pokazano da faktor simetrije ima vrijednost 0,5, usvajajući tu vrijednost kao poznatu, moguće je odrediti  $z$  - broj elektrona koji sudjeluju u elementarnoj reakciji izmjene naboja. Primjerice, budući da je na 25 °C:  $\frac{2,3 RT}{F} = 59,2 \text{ mV}$ , nagib koji se najčešće dobiva kod ispitivanja reakcije izlučivanja vodika je  $b_k = -120 \text{ mV}$ . Znači da je (ako je  $\alpha = 0,5$ )  $z = 1$ , tj. u sporom stupnju sudjeluje samo jedan elektron. Kada bi sudjelovala 2 elektrona ( $z = 2$ ), nagib bi bio oko 60 mV.

Kod složenih elektrokemijskih reakcija nagib Tafelovih pravaca može imati i druge karakteristične vrijednosti (vidi poglavlje 6). U tom slučaju ekvivalentni izrazi za nagibe Tafelovih pravaca mogu se pisati u obliku:

$$b_k = -\frac{2,3 RT}{\alpha_k F} \quad (5.122)$$

$$b_a = \frac{2,3 RT}{\alpha_a F}, \quad (5.123)$$

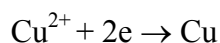
u kojima sudjeluju veličine  $\alpha_k$  i  $\alpha_a$ , tzv. **koeficijenti** prijenosa. Iz usporedbe gornjih jednadžbi s jednadžbama (5.120) i (5.121) proizlazi da je za jednostavne reakcije:

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

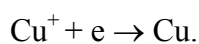
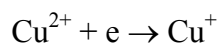
Kod složenih reakcija  $\alpha_k$  i  $\alpha_a$  su na drugi, ali **karakterističan** način povezani s  $\alpha$  i  $z$ , ovisno o tipu mehanizma reakcije.

#### *Stehiometrijski broj*

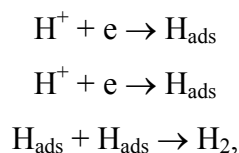
Svi dosadašnji izvodi odnose se na slučaj jednostavne elektrodne reakcije kod koje se u jednom elementarnom stupnju prenese  $z$  naboja i na taj način odgovarajući reaktanti prelaze u reakcijski produkt. Ti će se izvodi odnositi svakako i na reakcije koje se odvijaju u više stupnjeva, ali tako da se tijekom jedne sumarne reakcije svaki stupanj dogodi samo jedanput. Takva je, na primjer, reakcija izbijanja iona  $\text{Cu}^{2+}$ . Sumarno, ona se može napisati kao:



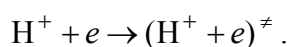
ili, odvojeno na stupnjeve reakcijskog puta:



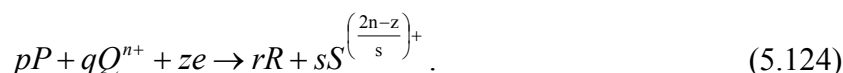
Ima, međutim, reakcija kod kojih se pri odvijanju jednog dijela sumarne reakcije spori stupanj, koji određuje ukupnu brzinu reakcije, mora ponoviti više puta, odnosno mora se stvoriti više aktiviranih kompleksa. Takva može biti, na primjer, reakcija razvijanja vodika ako se odvija po sljedećem reakcijskom putu:



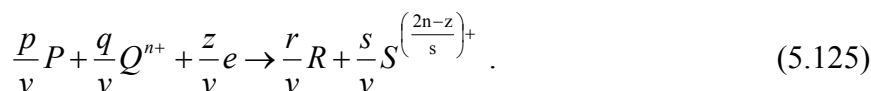
tj. ako se za stvaranje jedne molekule  $\text{H}_2$  moraju stvoriti dva aktivirana kompleksa, zasebnim reakcijama između iona  $\text{H}^+$  i elektrona:



Pretpostavimo da se u općem slučaju odvija reakcija:



Ako je to složena reakcija, i spori stupanj koji određuje brzinu ukupne reakcije mora se ponoviti  $\nu$  puta, tada je za stvaranje jednog aktiviranog kompleksa potrebno provesti samo  $\nu$ -ti dio ukupne reakcije:



Zapravo, u elementarnoj reakciji izmjene naboja sudjeluje samo  $z/\nu$  naboja. Kako brzina reakcije ovisi o količini naboja koji sudjeluje u elementarnoj reakciji izmjene naboja, uvođenjem faktora  $\nu$  i sustavnim provođenjem toga zaključka u izvođenju kinetičke jednadžbe može se utvrditi da će jedina razlika biti u tome što je u eksponencijalnom članu  $z$  potrebno zamijeniti s  $z/\nu$ , odnosno što Tafelovi koeficijenti sada glase:

$$b_k = -\frac{2,3\nu RT}{\alpha z F} \quad \text{i} \quad b_a = \frac{2,3\nu RT}{(1-\alpha)z F}, \quad (5.126)$$

odnosno da su koeficijenti prijelaza:

$$\alpha_k = \frac{\alpha z}{\nu} \quad \text{i} \quad \alpha_a = \frac{(1-\alpha)z}{\nu}. \quad (5.127)$$

Veličina  $\nu$ , koja pokazuje koliko puta se odvija spori stupanj da bi se ukupna reakcija dogodila jedanput, naziva se **stehiometrijski broj** i predstavlja još jedan, dodatni eksperimentalni kriterij za potvrđivanje odvijanja reakcije po pretpostavljenom reakcijskom putu.

Stehiometrijski broj može se dobiti na specifičan način: ako se za jako male vrijednosti prenapona eksponencijalni članovi u Butler-Volmerovoj jednadžbi, koji sada sadrže  $i$  u eksponentu, tj.:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1-\alpha)zF}{vRT} \eta \right] - \exp \left( -\frac{\alpha zF}{vRT} \eta \right) \right\}, \quad (5.128)$$

aproksimiraju redovima, dobiva se:

$$j = \left( j_0 \frac{zF}{vRT} \right) \eta \quad (5.129)$$

a odatle:

$$v = j_0 \frac{zF}{RT} \left( \frac{d\eta}{dj} \right)_{\eta \rightarrow 0}. \quad (5.130)$$

Za  $j_0$ , pri određivanju  $v$  gornjom jednadžbom, može se upotrijebiti vrijednost dobivena ekstrapolacijom Tafelovog pravca. Drugim riječima, ako  $j_0$  dobiven tom ekstrapolacijom i  $j_0$  dobiven iz mjerenja pri vrlo malim prenaponima (jednadžba 5.129) nisu identični, već se nalaze u odnosu nekog cijelog broja, taj broj je stehiometrijski broj elektrodne reakcije.

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

$$\frac{z}{v} = \frac{2,3 RT}{F} \left( \frac{1}{b_a} - \frac{1}{b_k} \right), \quad (5.131)$$

gdje su  $b_a$  i  $b_k$  nagibi Tafelovih pravaca, definirani jednadžbom (5.126). To međutim ne vrijedi općenito, već samo za slučaj reakcija koje se odvijaju mehanizmom sastavljenim od niza sukcesivnih stupnjeva.

Za reakciju razvijanja vodika po gore prikazanom reakcijskom putu (Volmer-Tafelov mehanizam) možemo razlikovati dva slučaja. Prvo, da je reakcija izbijanja iona  $H^+$  (Volmerova reakcija) spori stupanj i drugo, da je rekombinacija  $H_{ads}$  u  $H_2$  spori stupanj (Tafelova reakcija). Iz definicije proizlazi da bi u prvom slučaju stehiometrijski broj trebao biti  $v = 2$  i u drugom  $v = 1$ . Ako smo drugim kriterijima utvrdili da je to reakcijski put, određivanjem stehiometrijskog broja može se utvrditi koji je stupanj spor (vidi poglavlje 6).

### Stehiometrijski koeficijent (red reakcije)

Još jedna važna veličina koja može poslužiti kao kriterij u analizi mehanizma reakcije je **stehiometrijski koeficijent** (često se upotrebljava i termin stehiometrijski faktor), odnosno broj koji označava **red elektrodne reakcije** u odnosu na komponentu koja u njoj sudjeluje. Određivanje reda reakcije omogućava identificiranje koja od prisutnih komponenata sustava sudjeluje u reakciji i kako.

Ako se opća reakcija, dana jednadžbom (5.124), odvija tako da vrijedi i jednadžba (5.125) i ako svi članovi s lijeve strane reakcijske jednadžbe sudjeluju u formiranju aktiviranog kompleksa u broju označenom odgovarajućim koeficijentom, onda se u skladu s općim kinetičkim zakonom (brzina reakcije,  $v = -dc_{\text{red}}/dt$ , odnosno  $v = -dc_{\text{ox}}/dt$ ), a analogno jednadžbi (5.25), za brzinu katodnog procesa može napisati:

$$j_k = zF \times \bar{k}_k c_P^{p'} \times c_Q^{q'} \quad (5.132)$$

gdje su  $p' = p/\nu$  i  $q' = q/\nu$ . Koeficijenti  $p'$  i  $q'$  u tom slučaju predstavljaju red reakcije, odnosno stehiometrijske koeficijente za razmatrane reaktante P i Q.

Budući da je elektrokemijska konstanta brzine reakcije,  $\bar{k}_k$  veličina koja ovisi o razlici unutarnjih potencijala metala i otopine,  $\Delta\varphi$ , prema:

$$\bar{k}_k = k'_- \exp\left(-\frac{\Delta G_-^\ddagger + \alpha z F \Delta\varphi}{RT}\right) = k_k \exp\left(-\frac{\alpha z F}{RT} \Delta\varphi\right) \quad (5.133)$$

Slijedi da se red reakcije može dobiti određivanjem brzine reakcije, tj. gustoće struje pri različitim koncentracijama promatrane vrste, dok se svi ostali parametri, uključujući i  $\Delta\varphi$ , održavaju konstantnim. To jest:

$$\left(\frac{\partial \ln j}{\partial \ln c_P}\right)_{\Delta\varphi, T, c_Q} = p' \quad \text{i} \quad \left(\frac{\partial \ln j}{\partial \ln c_Q}\right)_{\Delta\varphi, T, c_P} = q' \quad (5.134)$$

Potpuno analogno tome, iz promjene anodne gustoće struje s promjenom koncentracije tvari s desne strane reakcijske jednadžbe (5.124), mogu se odrediti i odgovarajući redovi reakcije  $r'$  i  $s'$ , za reakcijske produkte R i S.



### 5.3. Difuzijski prenapon

#### 5.3.1. Prijenos mase

Već je bilo naglašeno da je doprema reaktanata i odvođenje produkata s elektrodne površine nužno za kontinuiranu elektrokemijsku reakciju. Općenito, prijenos mase može se odvijati preko tri mehanizma:

(i) *difuzija*

Difuzija je gibanje specija zbog koncentracijskog gradijenta. Stoga je difuzija fizikalni proces koji uzrokuje prijenos specija iz koncentrirane otopine u razrijeđeniju, sve dok se koncentracije ne izjednače. Difuzija je neminovno integralni dio elektrodne reakcije. Prijenos elektrona na površini elektrode dovodi do, na primjer, pretvorbe O u R i stoga, kada se reakcija odvija znatnom brzinom, koncentracija O na površini bit će manja nego u masi otopine. Obratno, koncentracija R na površini bit će veća nego u masi otopine.

(ii) *konvekcija*

Konvekcija je gibanje specija uzrokovano vanjskim mehaničkim silama. Do konvekcije može doći zbog slučajnih vibracija ili uvođenja plina u elektrolitnu otopinu. Takvi oblici konvekcije međutim nisu reproducibilni niti se mogu opisati jednadžbama (što je osnovni dio kvantitativnog opisa svake elektrodne reakcije). Stoga se konvekcija najčešće postiže protokom otopine, konstantne brzine, pored elektrodne površine ili rotiranjem elektrode u elektrolitu. Elektrokemičar mora također biti svjestan *prirodne konvekcije* u nemiješanoj otopini, kada kemijska promjena na elektrodnoj površini uzrokuje vrlo malu promjenu gustoće (i/ili temperature) sloja uz elektrodu, što nadalje uzrokuje kretanje tekućine u reaktoru.

(iii) *migracija*

Migracija je gibanje nabijenih specija uzrokovano gradijentom potencijala, tj. električnim poljem. U svim elektrokemijskim ćelijama (reaktorima), struja teče između dvije elektrode zbog narinutog napona i stvaranja električnog polja. Zato će migracija također biti integralni dio promatranog sustava u elektrokemijskim ćelijama te ujedno i mehanizma kojim se održava ravnoteža naboja u elektrolitu. S druge strane, do migracije dolazi zbog isključivo elektrostatskih sila i zato nije važna za prijenos svih specija u sustavu. Štoviše, uobičajeno je dodati veliku koncentraciju osnovnog (inertnog) elektrolita u otopinu elektroaktivnih specija:

jedna je od njegovih funkcija i smanjivanje udjela migracije u prijenosu elektroaktivnih specija. Reaktant i/ili produkt elektrodne reakcije mogu biti nabijene specije, ali ako su okruženi viškom iona osnovnog elektrolita (odabranog tako da ne dođe do elektronskog prijelaza unutar područja potencijala gdje je  $j - E$  odziv za O/R par obvezatan), tada će upravo ioni osnovnog elektrolita sudjelovati u migraciji.

Za razliku od industrijskih reaktora, koji se koriste velikim rasponom različitih načina prijenosa mase u nemiješanim elektrolitima; uvođenjem plina, vibrirajućim elektrodama i pumpanjem elektrolita, ponekad doprinosom migracije (napokon, cilj industrijskog reaktora je samo postizanje zadovoljavajuće brzine prijenosa mase uz minimalni trošak), laboratorijski eksperimenti najčešće se provode samo u uvjetima u kojima se prijenos mase može opisati rješivim matematičkim jednadžbama. Dvije vrste uvjeta prevladavaju:

1. Eksperimenti koji se odvijaju u nemiješanim otopinama koje sadrže velik višak osnovnog elektrolita. Po mogućnosti, elektrokemijska ćelija je termostatirana. Difuzija je osnovni oblik prijenosa mase, a nakon otprilike 10-tak sekundi uz difuziju se javlja i prirodna konvekcija.
2. Eksperimenti koji se odvijaju s jasno definiranim režimom konvekcije. Rotirajuća disk elektroda upotrebljavat će se kao glavni primjer takvih sustava. Difuzija će se i dalje odvijati u sloju uz elektrodu, ali će se migracija izbjeći dodavanjem osnovnog elektrolita.

### 5.3.2. Uvjeti čiste difuzije

Najjednostavniji model koji prikazuje uvjete čiste difuzije linearna je difuzija na ravnim elektrodama. Podrazumijeva se da je elektroda potpuno ravna ploha neograničenih dimenzija, tako da do razlika u koncentraciji može doći samo u smjeru okomitom na elektrodnu površinu. Na prvi pogled, taj se model čini neprikladan budući da su najčešće upotrebljavane geometrije elektroda u laboratorijima diskovi, kugle, žice ili pločice konačnih dimenzija. Štoviše, takve su elektrode napravljene od materijala s nehomogenim površinskim morfologijama. Međutim, linearna difuzija na ravnim elektrodama pogodan je model jer se detaljnim matematičkim izvodima može doći do odgovarajućih aproksimacija za definirane geometrijske oblike za upotrebu u praktičnim uvjetima.

Difuzija se kvantitativno prikazuje Fickovim zakonima koji se, u kontekstu linearne difuzije za ravnu elektrodu, mogu pisati u jednoj dimenziji. Fickov prvi zakon odnosi se na brzinu difuzije kroz ravninu paralelnu u odnosu na elektrodnu površinu na udaljenosti  $x$  od površine. Na toj udaljenosti od elektrode koncentracija se mijenja s udaljenosti od elektrodne površine, Sl. 5.32 (a). Brzina difuzije poznata je i kao difuzijski fluks  $J$  izražen u  $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . **Fickov prvi zakon** glasi:

$$J = -D \frac{dc(x)}{dx} , \quad (5.135)$$

gdje je  $\frac{dc(x)}{dx}$  koncentracijski gradijent (pokretačka snaga difuzije) i  $D$  difuzijski koeficijent ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ). Negativni predznak predstavlja smjer gibanja specija iz koncentriranijeg u razrijeđeniji dio otopine. Drugi zakon opisuje promjenu koncentracije s vremenom, u elementu volumena koji je ograničen dvjema ravninama paralelnim s površinom. Koncentracija se mijenja zbog difuzije specija kroz jednu i kroz drugu ravninu unutar volumnog elementa. **Fickov drugi zakon** stoga glasi:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (5.136)$$

ili, vektorski izraženo, u bilo kojem smjeru prostora:

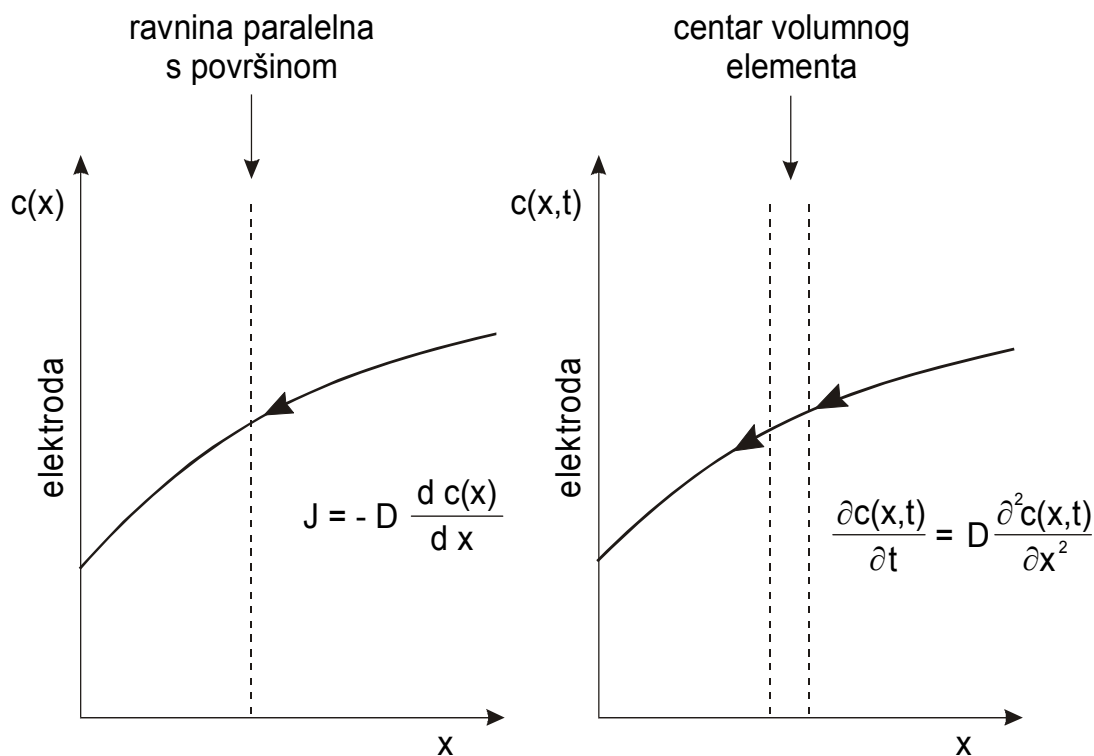
$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \times \mathbf{div grad}(c) = D \nabla^2 c , \quad (5.137)$$

gdje je  $\nabla^2$  Laplaceov operator.

Osim slučaja tzv. linearne difuzije uzduž jedne koordinate prostora, u praksi se često susreću slučajevi prijenosa mase prema površini cilindričnog oblika ili od nje, kao i prema sfernoj površini ili od nje. Takvi slučajevi najlakše se opisuju cilindričnim, odnosno sfernim koordinatnim sustavom, pri čemu primjena jednadžbe (5.137) pokazuje da promjena koncentracije tijekom vremena u bilo kojoj točki ovisi samo o udaljenosti te točke od izvorne linije, odnosno točke, a ne i o kutu  $\varphi$ , odnosno kutovima  $\varphi$  i  $\theta$  (cilindrična, odnosno sferna simetrija):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \quad \text{cilindrična simetrija} , \quad (5.138)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} - \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \quad \text{sferna simetrija .} \quad (5.139)$$



Slika 5.32. Fickovi zakoni difuzije: (a) prvi zakon (b) drugi zakon.

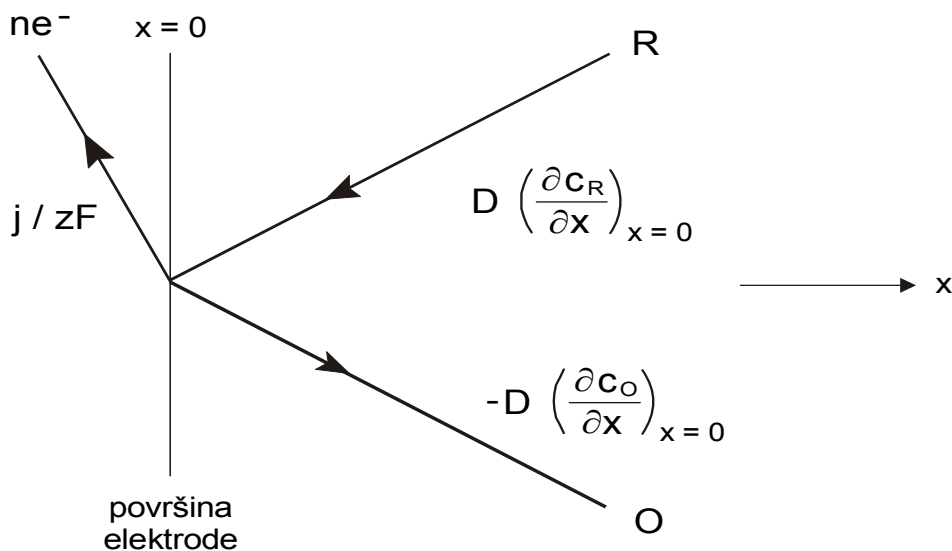
Fickov prvi zakon često se upotrebljava za prikaz ovisnosti gustoće struje i fluksa u otopini. Sl. 5.33. pokazuje situaciju na površini elektrode u bilo kojem trenutku za vrijeme eksperimenta. Elektrodna reakcija dovodi do uzajamne pretvorbe O i R, a budući da se zakon o održanju mase mora primijeniti i na površinu, fluksevi reaktanata i produkata na površini moraju biti jednaki. Štoviše, pretvorba jednog O u jedan R mora biti popraćena i prijelazom  $z$  elektrona. Stoga je moguće izjednačiti flukseve u otopini s fluksom elektrona na površinu, tj.:

$$-D \left( \frac{\partial c_O}{\partial x} \right)_{x=0} = D \left( \frac{\partial c_R}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{j}{zF} . \quad (5.140)$$

Stoga:

$$j = -zFD \left( \frac{\partial c_O}{\partial x} \right)_{x=0} = zFD \left( \frac{\partial c_R}{\partial x} \right)_{x=0} . \quad (5.141)$$

U stacionarnom stanju koncentracijski profili bit će linearni (ako profili nisu linearni, na nekim mjestima u prostoru neće dostići svoju minimalnu vrijednost, pa stoga difuzija neće biti dovršena), vidi poslije.



Slika 5.33. Izjednačavanje flukseva na elektrodoj površini.

### 5.3.3. Difuzija pri stacionarnim uvjetima

Ako krenemo od pretpostavke da je brzina reakcije prijelaza naboja velika, tj. da se odvija uz visoku gustoću struje izmjene ( $j_0$ ) i da druge parcijalne reakcije nisu zakočene, tada će samo prijenos mase, npr. potencijal odredbenih iona do elektrode određivati brzinu katodne reakcije elektrodepozicije nekog metala. Između elektrode površine i unutrašnjosti otopine formira se koncentracijski gradijent. Među prvima probleme prijenosa mase studirao je Nernst polazeći od pretpostavke da se na površini elektrode formira adherentni sloj tekućine u kojem nema konvekcije. Potencijal odredbeni ioni kroz taj sloj do površine elektrode dolaze samo putem difuzije, stoga se on naziva *Nernstov difuzijski sloj*. Tanki granični sloj uz elektrodoj površinu, koji se može smatrati nepokretnim, postoji čak i pri vrlo intenzivnoj turbulenciji elektrolita u okolini elektrode.

U stacionarnom stanju, u difuzijskom sloju, stvara se koncentracijski gradijent između vanjskog dijela difuzijskog sloja – u kojem je zbog utjecaja miješanja ili prirodne konvekcije koncentracija jednaka onoj u cijeloj otopini  $c_0$  – i koncentracije na elektrodoj površini  $c_e$  pri nekoj gustoći struje  $j$ . Razumljivo je da pri  $j = 0$  ne dolazi do promjene koncentracije u

difuzijskom sloju, pa je  $c_e = c_0$ . Da bi se mogao primijeniti prvi Fickov zakon, Nernst je uveo debljinu difuzijskog sloja  $\delta_N$  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 na sl. 5.34). Krivulje 1 i 2 na sl. 5.34. prikazuju realne koncentracijske profile.

Ako promatramo jedan elektrodni proces, npr. elektrodepoziciju nekog metala, brzina elektrokemijske reakcije  $\nu_{er}$ , odnosno masa izreagirane tvari u jedinici vremena i po jedinici površine dana je odnosom:

$$\nu_{er} = \frac{j_k}{zF} . \quad (5.142)$$

Ta masa nadoknađuje se masom koja za isto vrijeme dođe iz unutrašnjosti elektrolitne otopine, odnosno nadoknađuje se odgovarajućim difuzijskim fluksom  $J_d$ . Od početka izlučivanja metala, zbog relativno veće brzine elektrokemijske reakcije, koncentracija iona uz elektrodu smanjivat će se. S druge strane, difuzijski se fluks povećava zbog sve veće razlike u koncentracijama iona između unutrašnjosti elektrolitne otopine i površine elektrode. Za neku određenu koncentraciju iona uz elektrodu izjednačit će se brzina elektrodepozicije i difuzijski fluks:

$$\nu_{er} = J_d . \quad (5.143)$$

Daljnijim odvijanjem eksperimenta na elektrodi se neće događati nove promjene. Za ovu situaciju može se reći da odgovara stacionarnim uvjetima rada elektrode, pa će i difuzijski prenapon imati stabilnu vrijednost.

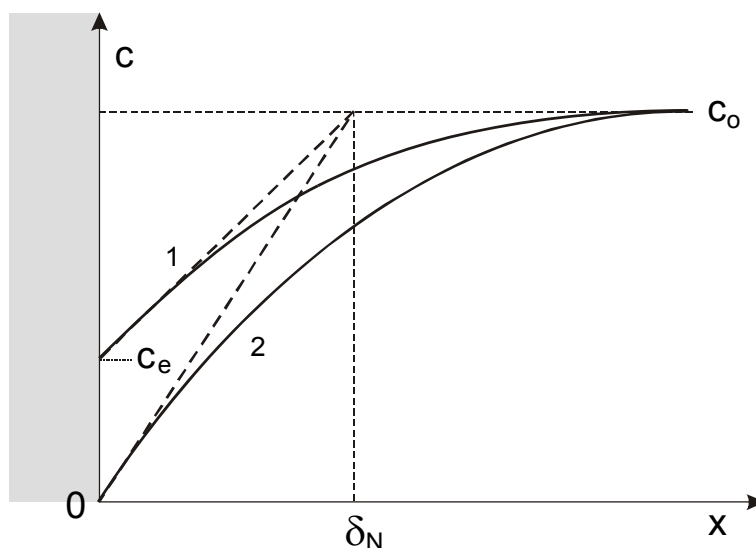
U stacionarnom stanju provedbe eksperimenta koristeći se relacijama (5.135, 5.140 - 5.143, a nakon integracije jednadžbe (5.136) koja iskazuje Fickov drugi zakon, slijedi da je gradijent koncentracije na površini elektrode,  $x = 0$ , konstantan:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \text{konst.} , \quad (5.144)$$

tj. u Nernstovom graničnom sloju debljine  $\delta$  uspostavlja se konstantan koncentracijski gradijent, pa se  $\frac{\partial c}{\partial x}$  u jednadžbi (5.141) može zamijeniti razlikom:

$$j_k = zFD \frac{c_0 - c_e}{\delta} , \quad (5.145)$$

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  $x = 0$ .



**Slika 5.34.** Nernstov difuzijski sloj uz površinu elektrode. Krivulje 1 i 2 – različiti slučajevi raspodjele koncentracije  $c_x$  uzduž osi  $x$ ; isprekidane linije - linearna aproksimacija koncentracijskog gradijenta koja odgovara Nernstovom modelu difuzijskog sloja.

Pri potenciostatskom snimanju stacionarnih struja - potencijal krivulja s povećanjem narinutog potencijala, gustoće struje, a time i koncentracijski gradijent dalje se povećaju (vidi sl. 5.34. i jednadžbu 5.145), dok se konačno pri  $c_e = 0$  ne dosegne difuzijska granična struja  $j_d$ , koja je iskazana relacijom:

$$j_d = \frac{zFD}{\delta} c_0 . \quad (5.146)$$

Daljnjim povećanjem potencijala struja više ne raste sve do sljedećeg elektrodnog procesa; ona je neovisna o potencijalu, kao što se vidi na sl. 5.35.

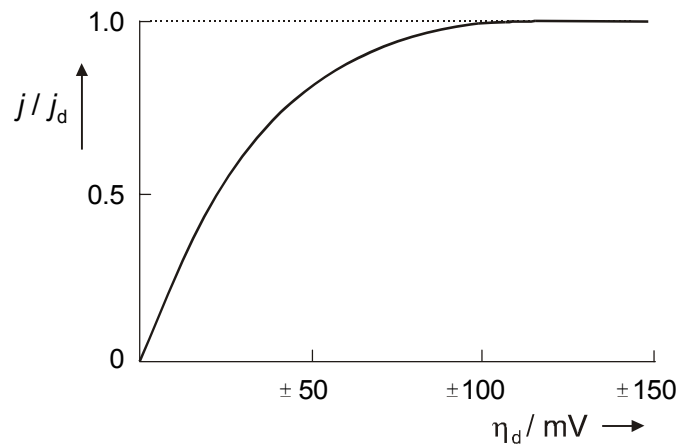
Granična struja ovisi o nekoliko čimbenika od kojih su temperatura, koncentracija i debljina difuzijskog sloja najvažniji. Povišenje temperature izravno utječe na vrijednost koeficijenta difuzije  $D$ , povećavajući njegovu vrijednost, a time i graničnu difuzijsku struju. Kod konstantne temperature i konstantne debljine difuzijskog sloja  $j_d$  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 unutrašnjosti otopine dobiva se ako se jednadžba (5.145) podijeli jednadžbom (5.146):

$$\frac{j_k}{j_d} = 1 - \frac{c_e}{c_0}, \quad (5.147)$$

odnosno:

$$\frac{c_e}{c_0} = 1 - \frac{j_k}{j_d}. \quad (5.148)$$



**Slika 5.35.** Reducirana difuzijska gustoća struje u ovisnosti o difuzijskom prenaponu.

Pojava difuzijskog prenapona uvjetovana je smanjenjem lokalne koncentracije elektroaktivnih specija u prielektrodnom sloju elektrolita, a nastaje zbog relativne sporosti difuzije potencijal odredbenih iona u odnosu na brzinu same elektrokemijske reakcije izmjene naboja s elektrodom. Difuzijski prenapon može se definirati izrazom:

$$\eta_d = E_j - E_r, \quad (5.148)$$

gdje je  $E_r$  ravnotežni potencijal elektrode pri otvorenom strujnom krugu, a  $E_j$  potencijal pri struji  $j$ . Kada je brzina elektrokemijske reakcije velika u usporedbi s brzinom difuzije, elektrokemijska je reakcija gotovo 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. Stoga se može reći da je difuzijski prenapon rezultat razlike u koncentraciji potencijal odredbenih iona u unutrašnjosti elektrolitne otopine i na površini elektrode, pri protjecanju struje, što omogućuje primjenu Nernstove jednadžbe. Ako se jednadžba (5.148) uvrsti u Nernstovu jednadžbu, dobiva se:

$$\eta_d = E_j - E_{\text{rev}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_e}{c_0}, \quad (5.149)$$



$$\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln \left( 1 - \frac{j_k}{j_d} \right). \quad (5.150)$$

Jednadžba (5.150) opisuje tok stacionarne struja - prenapon krivulje kada samo difuzija određuje brzinu reakcije (sl. 5.35). Ista razmišljanja mogu se primijeniti na reakcijske produkte. Ovdje je također odgovarajući koncentracijski gradijent na površini proporcionalan gustoći struje. Ako je koncentracija u masi otopine zanemariva, tada je koncentracija produkata na površini elektrode proporcionalna gustoći struje. Preuređenjem, tj. anti-logaritmiranjem, jednadžba (5.150) može se izraziti eksplicitno po struji:

$$j_k = j_d \left[ 1 - \exp \left( - \frac{zF \eta_d}{RT} \right) \right]. \quad (5.151)$$

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

$$j_k = \frac{j_d zF \eta_d}{RT}. \quad (5.152)$$

Ako se reducirana gustoća struje  $j / j_d$  nanese prema  $\eta_d$ , dobiva se za jednovalentne ione krivulja prikazana na sl. 5.35. Ona počinje u ishodištu koordinatnog sustava i pokazuje za  $\eta_d > 120$  mV područje graničnih struja (5.151). Pri malim prenaponima ( $\eta_d < 10$  mV) vrijedi linearan odnos gustoća struje - prenapon (5.152).

Difuzijski prenapon javlja se i kod anodnog procesa otapanja metala, samo se difuzija odvija u smjeru od površine anode prema unutrašnjosti otopine, a na površini elektrode se povećava lokalna koncentracija potencijal odredbenih iona. Do odgovarajuće relacije između prenapona i gustoće struje može se doći pomoću istih izvoda kao za relaciju (5.150), uzimajući u obzir samo suprotan predznak gradijenta difuzije u jednadžbi (5.145):

$$\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{j_a}{j_d} + 1 \right). \quad (5.153)$$

Odnosno u eksplicitnom obliku za gustoću anodne struje  $j_a$ :

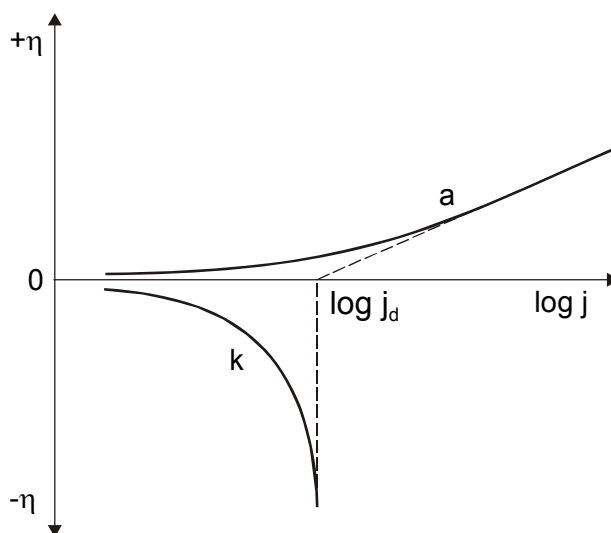
$$j_a = j_d \left[ \exp \left( \frac{zF}{RT} \eta_d \right) - 1 \right]. \quad (5.154)$$

Interesantno je ovdje zapaziti da se povećanjem anodnog prenapona struja sve više povećava, ne dostižući nikad graničnu vrijednost. Druga interesantna činjenica proizlazi iz

logaritamskog oblika jednadžbe (5.153). Pri vrijednosti anodne struje  $j_a \gg j_d$ , odnosno  $j_a / j_d \gg 1$ , ona se svodi na jednadžbu:

$$\eta = -\frac{RT}{zF} \ln j_d + \frac{RT}{zF} \ln j_a \quad (5.155)$$

koja je po obliku slična Tafelovoj jednadžbi s logaritamskom ovisnosti prenapona o gustoći struje. Na sl. 5.36. prikazana je krivulja ovisnosti  $\eta_d$  o logaritmu anodne gustoće struje (krivulja a). Povećanjem katodnog difuzijskog prenapona (postaje negativniji), eksponencijalni član u jednadžbi (5.151) teži nuli, pa gustoća katodne struje  $j_k$  prelazi u graničnu difuzijsku gustoću struje  $j_d$ , što je vidljivo i na sl. 5.36. (krivulja k).



**Slika 5.36.** Grafički prikaz ovisnosti difuzijskog prenapona o logaritmu gustoće struje.  
k – za katodni proces, a – za anodni proces.

### 5.3.3.1. Teorija konvektivne difuzije

Levič je dao najveći doprinos razvoju teorije konvektivne difuzije, koja je u znatnoj mjeri otklonila nedostatke Nernstovog modela difuzijskog sloja. Pretpostavka da je cijeli difuzijski sloj uz elektrodu debljine  $\delta_N$  nepokretan, ne odgovara stvarnosti. Levič je u obradi tog pitanja krenuo od osnovnih postavki hidrodinamike. Sloj tekućine debljine  $\delta_{gr}$  u kojem se mijenja brzina strujanja tekućine od nule, uz elektrodnu površinu, do konstantne vrijednosti u unutrašnjosti otopine naziva se Prandtlov granični sloj (sl. 5.37). Da bi se uspostavila veza između Nernstove debljine difuzijskog sloja  $\delta_N$  i debljine Prandtlovog graničnog sloja  $\delta_{gr}$ , treba povezati dva procesa: prijenos gibanja od slojeva tekućine u unutrašnjosti otopine prema slojevima bližim elektrodnoj površini i prijenos otopljene tvari u istom smjeru.

Prijenos količine gibanja između slojeva tekućine ovisi o kinematičkoj viskoznosti otopine  $\nu$  (odnos između dinamičke viskoznosti,  $\eta$  i gustoće,  $\rho$ ). Kod elektrolitnih otopina srednjih koncentracija  $\nu$  je reda veličine  $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Prijenos, odnosno difuzija otopljene tvari ovisi o koeficijentu difuzije  $D$ , čija je brojčana vrijednost oko  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Levič je pokazao da se može primijeniti odnos:

$$\frac{\delta_N}{\delta_{gr}} \approx \left( \frac{D}{\nu} \right)^{1/3}, \quad (5.156)$$

iz čega slijedi, uzimajući gornje brojčane vrijednosti, da je debljina difuzijskog sloja  $\delta_N$  svega oko 1/10 graničnog Prandtlovog sloja:

$$\delta_N \approx 0,1 \delta_{gr}.$$

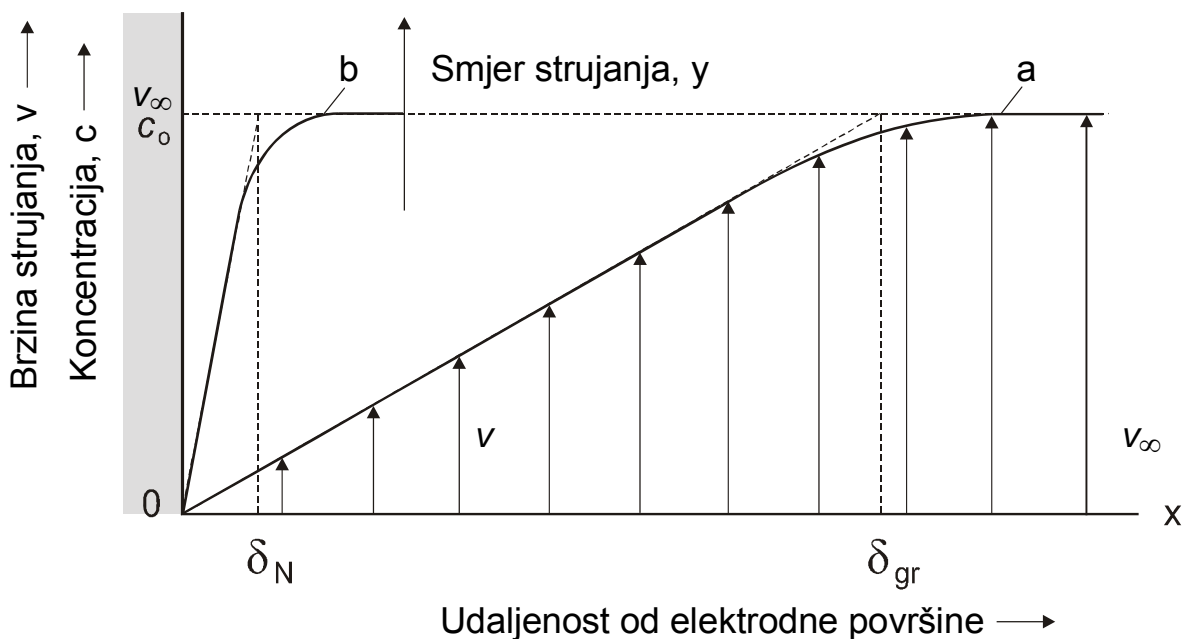
Iz Levičevog razmatranja proizlazi da u sloju debljine  $\delta_N$  otopina nije nepokretna, kako pretpostavlja Nernst, već da se brzina gotovo linearno mijenja s udaljenosti od površine elektrode. Osim toga, Levič je pokazao da  $\delta_N$  ovisi ne samo o brzini gibanja otopine, već i o koeficijentu difuzije i kinematičkoj viskoznosti otopine. 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, prema tome, matematički potpuno definiranu i ponovljivu (usporedi s površinom kapi žive, poglavlje 4.1). Rotirajuća disk elektroda sastoji se od jednog metalnog valjka prikladnih dimenzija, koji je izoliran sa svih strana, osim na dnu, i koji se okreće s konstantnim brojem okretaja (500-6000 o/min). Za takvu elektrodu Levičeva teorija pokazuje da je debljina difuzijskog sloja:

$$\delta_N = 1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}, \quad (5.157)$$

gdje je  $\omega$  kutna brzina okretanja diska ( $\omega = 2\pi f$ ). Zamjenom toga izraza za debljinu difuzijskog sloja u jednadžbi (5.146) dobiva se za graničnu difuzijsku struju:

$$j_d = 0,62 z F c_0 D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}. \quad (5.158)$$

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.



**Slika 5.37.** Brzina strujanja (a) i koncentracijski gradijent (b) na površini ravne elektrode pri laminarnom strujanju.

Sl. 5.38. prikazuje eksperimentalno snimljene struja-potencijal karakteristike na rotirajućoj disk elektrodi od zlata u otopini koja sadrži ferocijanid i fericijanid. Sl. 5.39 prikazuje graf ovisnosti granične difuzijske struje  $j_d$  o drugom korijenu iz frekvencije  $f^{1/2}$  za reakciju oksidacije i reakciju redukcije. Primjetljivo je da su oba grafa linearna, što je potvrda da je prijenos mase stupanj koji kontrolira brzinu reakcije. Pravci imaju neznatno različite nagibe, tj. neznatno različite vrijednosti koeficijenta difuzije  $D$  za oksidiranu i reduciranu vrstu. Na sl. 5.38 je također vidljivo da u blizini ravnotežnog potencijala ( $E \approx +210$  mV vs. ZKE), gdje je reakcija pod kontrolom prijenosa naboja, tj. kinetičkom kontrolom, struja ne ovisi o brzini rotacije. Međutim, s porastom potencijala, u području miješane kontrole, struja postupno postaje ovisna o brzini rotacije. Taj primjer dobro ilustrira kako se primjenom RDE mogu brzo razlučiti područja potencijala u kojima je proces pod miješanom ili kontrolom prijenosa mase.

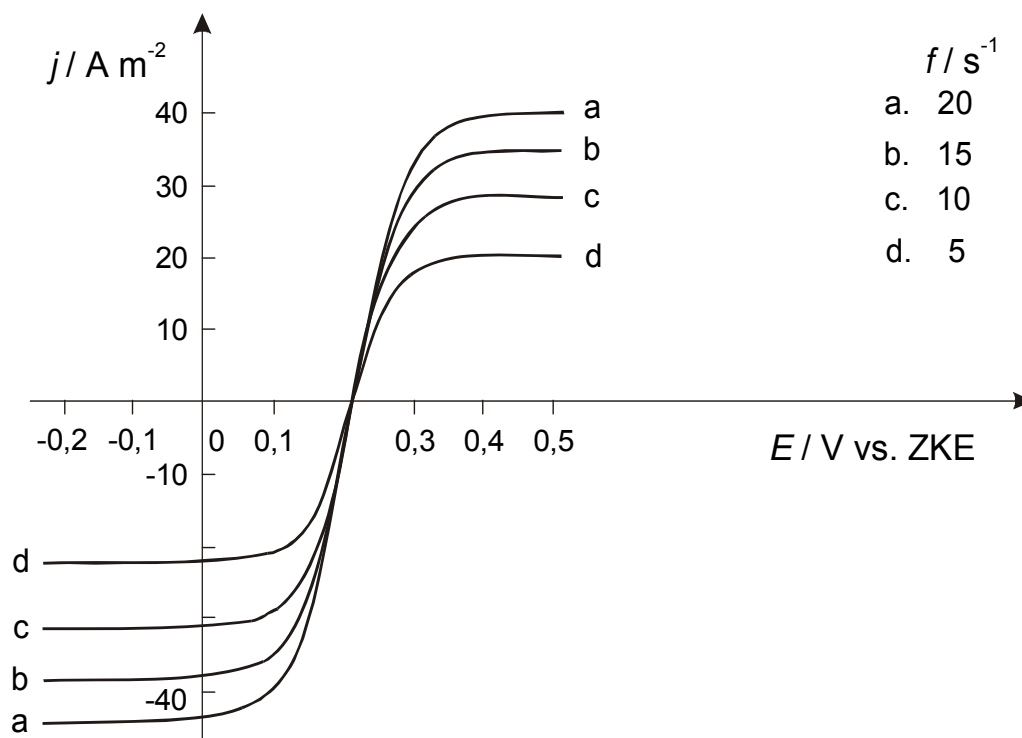
#### *Reverzibilne reakcije prijenosa naboja*

U slučaju reverzibilnih reakcija s prijenosom naboja, ako je standardna konstanta za reakciju  $O + ze \rightleftharpoons R$  vrlo velika, prijenos naboja ostaje u ravnoteži kod svih potencijala i svih brzina rotacije elektrode, a karakteristika struja-potencijal odgovara onoj za reverzibilnu reakciju. Kod visokih prenapona, ovisnost brzine rotacije o gustoći struje definirana je

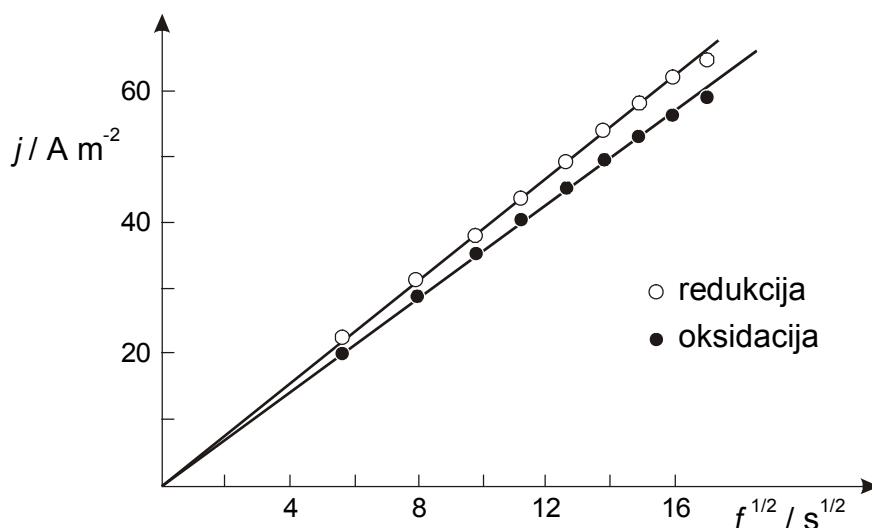
Levičevom jednadžbom (5.158). Cjelokupnu karakteristiku struja-potencijal može se dobiti polazeći od Nernstove jednadžbe koja određuje površinsku koncentraciju elektroaktivnih specija ( $c_O$  i  $c_R$ ) kada je reakcija prijelaza naboja u ravnoteži. Odnos površinskih koncentracija dobiva se primjenom jednadžbi (5.145 i 5.146) koje proizlaze iz Nernstovog difuzijskog modela, pa se kompletna struja-potencijal karakteristika za reverzibilne reakcije može iskazati sljedećom relacijom:

$$E = E_r^o + \frac{2,3RT}{zF} \log \frac{j - j_d^-}{j_d^+ - j}, \quad (5.159)$$

gdje su  $j_d^-$  i  $j_d^+$  granične difuzijske struje za katodni i anodni proces. Jednadžba (5.159) omogućuje da se, za sve brzine rotacije, svi podaci  $j - E$  nađu na istom pravcu. Naravno, ako otopina sadrži samo komponentu R ili O, tada je jedna od graničnih struja u jednadžbi (5.159) jednaka nula.



**Slika 5.38.** Struja-potencijal karakteristike otopine koja sadrži ferocijanid i fericijanid na rotirajućoj disk elektrodi od zlata.



Slika 5.39. Ovisnost difuzijske struje o kutnoj brzini rotirajuće disk elektrode.

#### 5.3.4. 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. Takvi slučajevi često se susreću u praksi, ali se precizna matematička interpretacija može izvesti samo za ograničen broj dobro definiranih uvjeta difuzije, od kojih će se ovdje razmatrati nekoliko posebno interesantnih slučajeva. Sva proučavanja toga problema povezana su s rješavanjem drugog Fickovog zakona difuzije za određene početne i granične uvjete. Razmatrat će se dva posebna slučaja: difuzija u nemiješanom elektrolitu i difuzija na kapajućoj živinoj elektrodi.

##### 5.3.4.1. 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 je elektrolit nemiješan 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:

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

Taj drugi uvjet očito je aproksimacija, budući da ipak mora proći određeno vrijeme do pada koncentracije na nulu. Međutim, kod promatranja dužih vremenskih promjena koncentracija postaje zanemarivo niska, a aproksimacija omogućuje jednostavnije rješavanje Fickovog zakona. U općem obliku, za fluks mase kroz površinu na kojoj je iznenada nastupio dani uvjet  $c(0, t) = 0$ , vrijedi jednačica koja se može primijeniti na razmatrani slučaj:

$$J = D \frac{c_0}{(\pi Dt)^{1/2}}, \quad (5.160)$$

gdje je  $c_0$  već upotrebljavana oznaka za koncentraciju bilo koje elektroaktivne vrste u unutrašnjosti otopine. Pretvarajući fluks mase  $J$  u odgovarajuću struju i uzimajući u obzir drugi uvjet za rješenje Fickovog zakona (za  $x = 0$ ,  $c = 0$ ),  $J$  je stoga istovremeno i granična difuzijska struja, dobivamo izraz koji se naziva Cottrellova jednačica:

$$j_d = \frac{zFD}{(\pi Dt)^{1/2}} c_0. \quad (5.161)$$

Uspoređivanjem gornje jednačice s jednačicom (5.146) za graničnu struju u Nernstovom difuzijskom sloju slijedi da je:

$$\delta_N = (\pi Dt)^{1/2}. \quad (5.162)$$

Slijedi da difuzijski sloj nema konstantnu debljinu, već da ona raste proporcionalno kvadratnom korijenu vremena. Odavde slijedi i da granična difuzijska struja u tim uvjetima nema konstantnu vrijednost, već da *opada* s vremenom, u skladu s jednačicom (5.161). Ta pojava je često primjetljiva kod ćelija s ravnim elektrodama kada se pri snimanju krivulja ovisnosti gustoća struje-potencijal dođe u područje graničnih struja. Umjesto postizanja konstantne vrijednosti, granična struja s vremenom postaje manja. U stvari, takav sustav nije niti idealno nemiješan, kao što zahtijeva prethodno razmatranje, a niti propisno pokretan, kako zahtijeva Levičeva teorija konvektivne difuzije. Stoga se pri takvim uvjetima difuzije

proporcionalnost između difuzijske struje i koncentracije elektroaktivnih specija zbog vremenske ovisnosti ne može primjenjivati u analitičke svrhe.

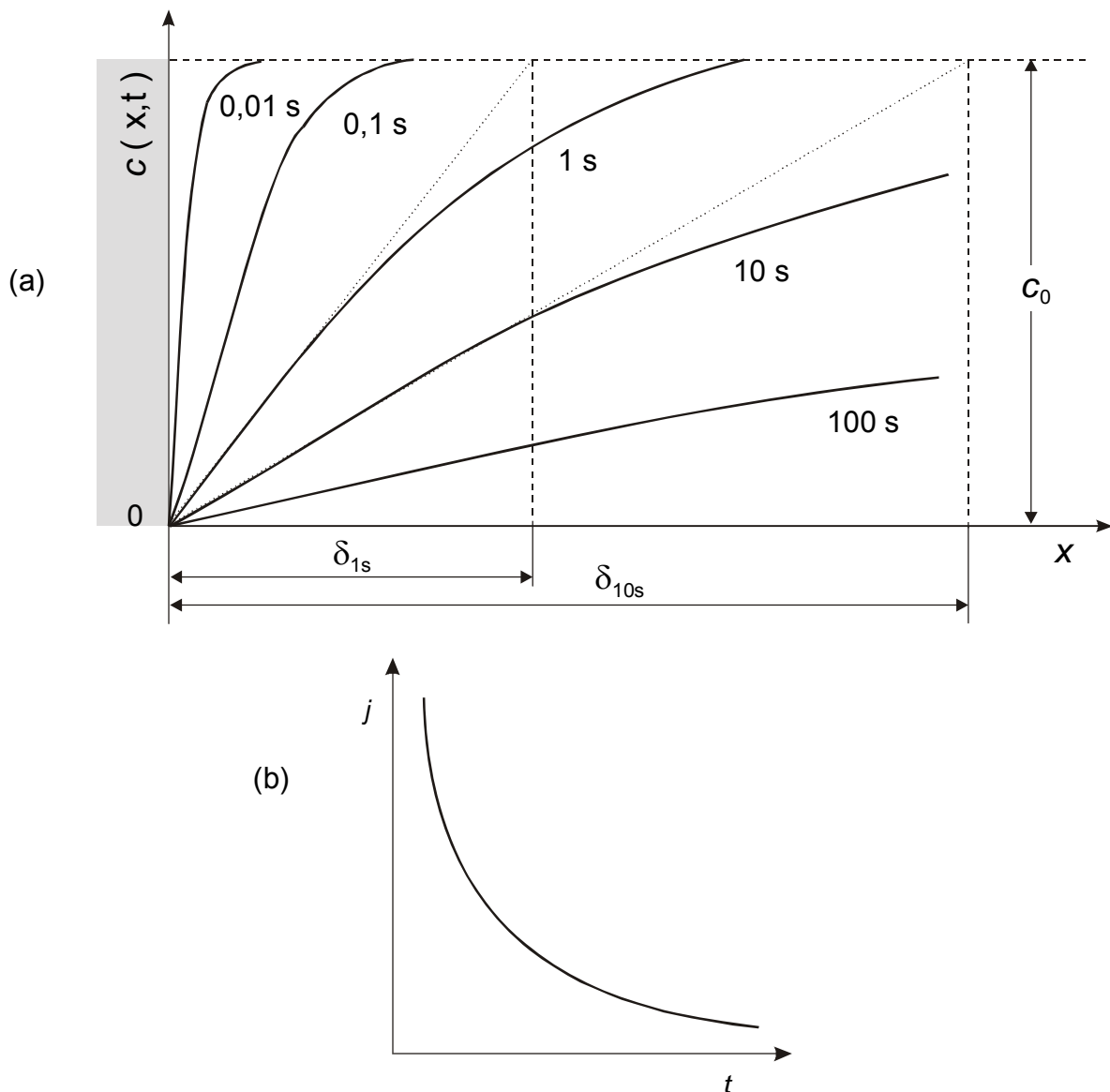
#### *Potenciostatski eksperimenti u nemiješanom elektrolitu na ravnoj elektrodi*

Mnogi se eksperimenti provode pod uvjetima nestacionarne difuzije jer je moguće, koristeći se modernom elektronskom instrumentacijom, naglo mijenjati elektrodni potencijal, a time i površinsku koncentraciju reaktanata i produkata. S druge strane, difuzija je relativno spor proces, koji ponekad traje i nekoliko sekundi, a slijedi ga nagla promjena potencijala, da bi se potom koncentracijski profili ustalili na novom stacionarnom nivou. Taj se koncept možda najbolje može objasniti specifičnim primjerom.

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; iz Nernstove jednadžbe ( $E_r = E^o + 2,3 RT \log(c_O/c_R)/zF$ ) vidljivo je da je to znak za znatno povećanje vrijednosti omjera ( $c_O/c_R$ ) na površini. Do toga dolazi pretvorbom  $R \rightarrow O$  i promjenom  $(c_R)_{x=0}$  s vrijednosti  $c_R$  na gotovo nulu. Vrlo nagla promjena koncentracije može se postići samo na elektrodnoj površini. S druge strane, velik pad koncentracije vrste R na površini uzrokuje koncentracijsku razliku između površine i unutrašnjosti otopine te istovremeno potiče difuziju. Ako se potencijal tijekom eksperimenta održava na veoma pozitivnoj vrijednosti, koncentracijska će se razlika održati i doći će do difuzije kako bi se smanjio gradijent u svim točkama prostora. Očito je da će se u tom procesu debljina sloja povećati zbog promjena koncentracije u blizini elektrode.

Tok koncentracijskih profila za vrijeme eksperimenta prikazan je na sl. 5.40 (a). Za vrijeme eksperimenta sa skokovitom promjenom potencijala uobičajeno je bilježiti odziv gustoća struje - vrijeme. Jednadžba (5.141) pokazuje da je gustoća struje proporcionalna fluksu reaktanta do površine. Odmah je jasno iz sl. 5.40 (a) da se fluks smanjuje s vremenom te da će se zabilježiti padajući tranzijent, kao na sl. 5.40 (b).





**Slika 5.40.** Promjena koncentracijskog profila s vremenom za reakciju pod kontrolom difuzije u nestacionarnom sustavu (a) i rezultirajući  $j - t$  tranzijent (b).

Takva razmatranja koncentracijskih profila mogu biti vrlo informativna, međutim ne nude istovremeno i kvantitativni opis podataka. Za kvantitativnu obradu eksperimentalnih podataka potrebno je integrirati Fickov drugi zakon (5.136) i prikazati koncentracijske profile u funkciji vremena te promjenu fluksa na površini s vremenom:

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

Rješenje jednadžbe koja iskazuje Fickov drugi zakon zahtijeva trostruku integraciju: dva puta u odnosu na udaljenost i jedanput u odnosu na vrijeme. Kako bi se odredile tri integracijske

konstante, potrebno je specificirati koncentraciju u jednom trenutku u vremenu i dvije točke u prostoru. Na sreću, nužni i bitni početni i granični uvjeti su poznati.

*Prvi je uvjet:* u trenutku kada se potencijal počne skokovito mijenjati (vrijeme  $t = 0$ ), još nije došlo do kemijskih reakcija i koncentracija  $c_R$  je jednolika na nivou priređenom za eksperiment, tj.

$$\text{za vrijeme } t = 0 \text{ i sve vrijednosti } x, \quad c_R(x, 0) = c_R.$$

*Drugi je uvjet:* od trenutka prolaza struje, nakon narinutog potencijala, koncentracija na površini elektrode odmah pada na nulu i održava se na nuli, dok na velikoj udaljenosti od elektrode neće doći do promjene u sastavu otopine, tj.

$$\text{za } t > 0 \text{ i za } x = 0, \quad c_R(0, t) = 0$$

$$\text{i za } x = \infty, \quad c_R(\infty, t) = c_R.$$

Do rješenja jednadžbe koja iskazuje Fickov drugi zakon dolazi se uz pomoć Laplaceovih transformacija. Matematički detalji ovdje nisu važni i dovoljno je naglasiti da dovode do Cottrellove jednadžbe (5.161) koja predviđa točan oblik tranzijenta na sl. 5.40 (b).

U praksi eksperiment se izvodi tako da se potencijal mijenja skokovito (naravno, u nemiješanom elektrolitu s niskom koncentracijom R-a i viškom osnovnog, inertnog elektrolita u termostatiranoj ćeliji) te se za svaku odabranu vrijednost potencijala bilježi  $j - t$  odziv. 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 tri načina:

- (i) prikazivanjem tranzijenta  $j$  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.
- (ii) izračunavanjem umnoška  $j t^{1/2}$  u ovisnosti o vremenu. Za reakciju pod difuzijskom kontrolom vrijednost  $j t^{1/2}$  bit će konstantna te se iz nje može izvesti difuzijski koeficijent  $D$ .
- (iii) izračunavanjem vrijednosti  $\delta = 1,61 \nu^{0,166} D^{0,33} \omega^{-0,5}$  za različite vrijednosti  $D$  te usporedbom da li se slažu s eksperimentalnim vrijednostima.

#### 5.3.4.2. Granična difuzijska struja pri sfernoj difuziji

Primjenom Fickovog zakona uz potpuno isto razmatranje kao i za ravnu elektrodu - ali sada na sfernu elektrodu radijusa  $r_0$  - za difuzijski fluks može se dobiti izraz:

$$J = D \left[ \frac{c_0}{(\pi Dt)^{1/2}} + \frac{c_0}{r_0} \right] . \quad (5.163)$$

Pretvarajući difuzijski fluks u struju  $i$  znajući da je ona istovremeno i granična difuzijska struja ( $c_e = 0$ ), dobiva se jednačba:

$$j_d = \frac{zFD}{(\pi Dt)^{1/2}} c_0 + \frac{zFD}{r_0} c_0 . \quad (5.164)$$

I granična struja za sfernu difuziju vremenska je funkcija, slično slučaju linearne difuzije, ali s određenim ograničenjem. Naime, jednačba (5.164) ima dva člana od kojih je samo jedan vremenska funkcija. 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 praktično konstantna. Uvjet za to jest da je:

$$r_0 < (\pi Dt)^{1/2} = \delta . \quad (5.165)$$

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. Ta mogućnost, međutim, ima ograničenu primjenu zbog nemogućnosti izrade sferne elektrode navedenih dimenzija, budući da odgovarajući električni kontakt remeti geometriju difuzije pa time i potpunu ponovljivost mjerenih struja.

#### 5.3.4.3. Vremenska promjena difuzijskog prenapona pri konstantnoj jakosti struje - galvanostatski uvjeti

Može se postaviti pitanje kako će se mijenjati difuzijski prenapon elektrode s vremenom ako kroz elektrodu propustimo konstantnu (npr. katodnu) struju - kao što se obično radi kod galvanostatske metode - i to dovoljno velike jakosti da u konačnom vremenskom periodu lokalna koncentracija na elektrodi  $c_e$  padne na nulu. S početnim uvjetom da je koncentracija u otopini jednaka sve do površine elektrode  $c(x, 0) = c_0$  i

graničnim uvjetom da je gustoća struje, odnosno difuzijski fluks cijelo vrijeme konstantan,  $J = D (\partial c(0, t) / \partial x)$ ,  $j_k = zFD (\partial c(0, t) / \partial x) = \text{konst.}$

Uz ove granične uvjete rješavanjem jednadžbe (5.136), koja iskazuje drugi Fickov zakon dobiva se promjena koncentracije na elektrodi  $c_e$  u funkciji vremena i može se u vrlo dobroj aproksimaciji izraziti sljedećom jednadžbom:

$$c_e = c_0 - \frac{2j_k}{zF(\pi D)^{1/2}} t^{1/2}. \quad (5.166)$$

Jednadžba ima smisla za dani uvjet konstantnog fluksa samo do graničnog slučaja kada  $c_e$  postane nula. Vrijeme za koje se to postiže dobiva se na osnovi jednadžbe (5.136) kao:

$$\tau = \frac{z^2 F^2 \pi D}{4} \cdot \frac{c_0^2}{j_k^2} \quad \text{ili} \quad j_k \sqrt{\tau} = \frac{zF c_0}{2} \sqrt{\pi D} \quad (5.167)$$

i naziva se **vrijeme prijelaza**. Ako se u osnovnoj jednadžbi za difuzijski prenapon:

$$\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_e}{c_0} \quad (5.168)$$

$c_e$  zamijeni odgovarajućom vremenskom funkcijom iz jednadžbe (5.166), sređivanjem dobivenog izraza i uzimajući u obzir jednadžbu (5.167), dobiva se vremenska ovisnost difuzijskog prenapona:

$$\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{\tau^{1/2}} \right), \quad (5.169)$$

odnosno:

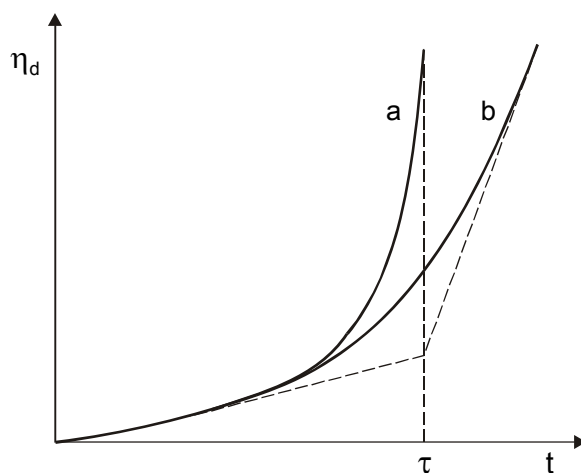
$$\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln \left( 1 - \frac{t^{1/2}}{\tau^{1/2}} \right). \quad (5.170)$$

Primjetljivo je da je za  $t = 0$  i  $\eta_d = 0$ , dok za  $t \rightarrow \tau$ ,  $\eta_d \rightarrow -\infty$ , kao što se može vidjeti i na dijagramu na sl. 5.41., na kojem je ovisnost difuzijskog prenapona o vremenu grafički prikazana krivuljom *a*.

U principu, kod sustava kod kojih ne postoji ograničeni difuzijski sloj trenutak prijelaza pojaviti će se pri svakoj gustoći struje  $j_k$ , zbog toga što se granična struja smanjuje s vremenom (jednadžba 5.161) i u nekom vremenu  $\tau$  mora pasti do vrijednosti gustoće struje koja se propušta kroz elektrodu. Ipak, u praksi kod malih gustoća struje  $\tau$  može biti i vrlo dug vremenski period. Tada je teško spriječiti utjecaj konvektivnog miješanja otopine i time prijelaz na sustav s ograničenom debljinom difuzijskog sloja, pa se gornja ovisnost vremena

prijelaza o gustoći struje gubi. Kod većih gustoća struje, međutim, ta ovisnost se sve točnije održava, osobito kada se dostignu vremena prijelaza od  $10^{-2}$  s i manje. Budući da postoji izravna proporcionalnost između  $\tau^{1/2}$  i  $c_0$ , eksperimentalno određivanje vremena prijelaza može poslužiti i u analitičke svrhe (**kronopotenciometrijska metoda**). Kada je koncentracija otopine  $c_0$  poznata može se izračunati broj izmijenjenih elektrona  $z$ .

Kod određivanja vremenske ovisnosti difuzijskog prenapona kronopotenciometrijskom metodom obično se ne dobiva teorijska krivulja *a* (vidi sl. 5.41), već krivulja *b* s manjim ili većim nagibom. Pojava nagiba uvjetovana je postojanjem elektrokemijskog dvosloja na elektrodi, čiji kapacitet je u paralelnoj vezi s Faradayskim (kinetičkim) otporom reakcije (vidi sl. 5.7). Pri promjeni potencijala elektrode mijenja se i količina naboja za nabijanje kapaciteta dvosloja, na što se troši dio ukupne struje, tzv. kapacitivna struja. Budući da je ukupna struja konstantna, struja reakcije je manja za vrijednost kapacitivne struje, a i porast prenapona odvija se sporije. Što je veći kapacitet dvosloja, nagib krivulje je manji. U tim slučajevima pravo vrijeme prijelaza može se dobiti ekstrapolacijom strmog dijela krivulje.



**Slika 5.41.** Ovisnost difuzijskog prenapona o vremenu, pri  $j > j_d$ , i pojava vremena prijelaza  $\tau$ .  
Krivulja *a* – idealan slučaj, krivulja *b* – realan slučaj.

#### 5.3.4.4. 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. Specifičnost tog sustava je u činjenici da se tijekom vremena stalno mijenja površina kapi do njenog otkidanja, pri čemu se i proces difuzije iona po površini mijenja i može se razmatrati kao poseban slučaj sferne difuzije. Druga specifičnost je periodičnost tih pojava sa svakom kapi koja se formira na kapilari. Upravo ta vrlo pravilna periodičnost, uvijek svježja površina žive na kojoj se reakcija odvija, kao i ekstremno mala brzina elektrokemijske reakcije razvijanja vodika (gustoća struje izmjene za vodik na živi kreće se od  $j_0 = 10^{-12}$  do  $10^{-16}$  A cm<sup>-2</sup>) omogućile su Heyrovskom 1925. godine ostvarivanje polarografske metode analize za skoro sve ionske vrste, uključujući i one elektronegativnije od vodika.

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 jednažba:

$$I_d = 607 \frac{\text{C cm}^2}{\text{mol mg}^{2/3}} z D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c_0 \quad (5.171)$$

koja daje difuzijsku struju  $I_d$  u mikroamperima, ako se koncentracija otopine  $c_0$  izrazi u mmol L<sup>-1</sup>, vrijeme istjecanja jedne kapi  $t$  u sekundama, brzina istjecanja žive iz kapilare  $m$  u mg s<sup>-1</sup>, gdje je broj elektrona koji sudjeluju u reakciji na elektrodi,  $z$  i  $D$  koeficijent difuzije u cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>. 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 polarografskoj i drugim elektroanalitičkim metodama.

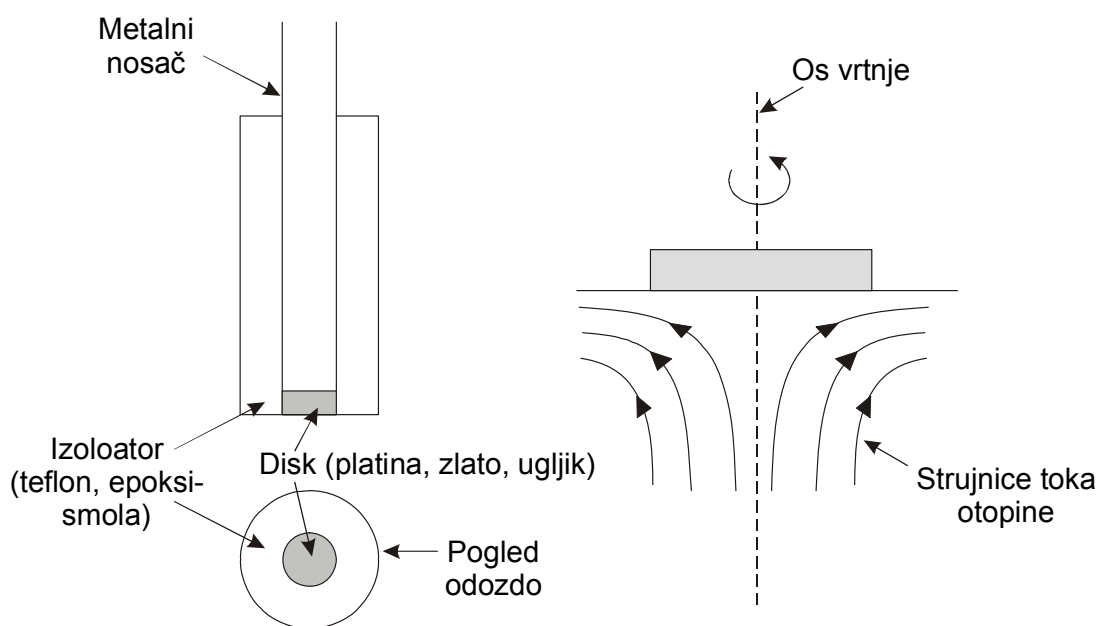
#### 5.3.5. **Eksperimenti s konvektivnom difuzijom**

U ovim eksperimentima glavni oblik prijenosa mase je kontrolirana konvekcija premda se u obzir mora uzeti i difuzija; u laboratoriju je moguće dizajnirati eksperimente gdje je brzina konvekcije za 10-100 puta veća od brzine difuzije, a razlika će se očitovati u

vrijednostima struja koje su pod kontrolom prijenosa mase. To se može ostvariti ako se upotrebljava rotirajuća disk elektroda (RDE).

Rotirajuća disk elektroda sastoji se od čvrstog diska odabranog elektrodnog materijala koji je učvršćen u izolacijski nosač od plastične mase, najčešće teflona (sl. 5.42). Nosač diska povezuje se izravno ili preko fleksibilnog prijenosnika na motor kojim se okreće rotirajuća disk-elektroda. Električni kontakt ostvaruje se pomoću kliznog kontakta na gornjem kraju nosača diska.

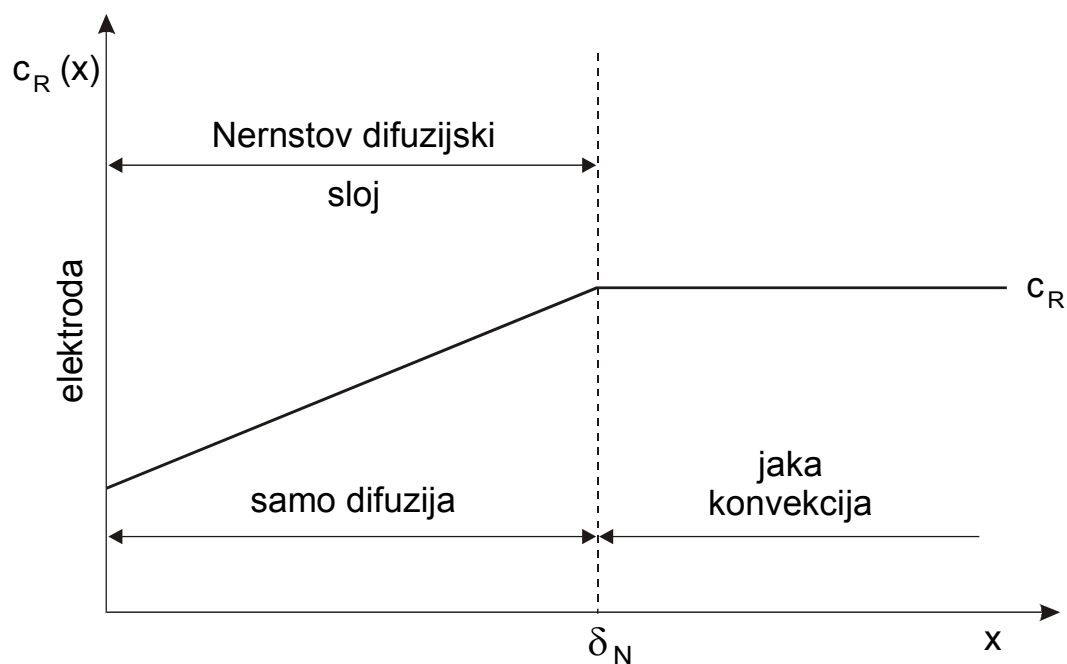
Uz rotirajuću disk-elektrodu otopina struji okomito odozdo prema površini diska, a zatim tangencijalno prema vanjskom rubu diska (sl. 5.42), jer otopina ne može proći kroz čvrstu površinu diska i izolacijskog sloja teflona. Intenzitet strujanja otopine ovisi o **brzini okretanja** diska koju iskazujemo brojem okretaja u sekundi, tj. frekvencijom  $f$ . Druga veličina kojom karakteriziramo rotaciju diska jest **kutna brzina** ( $\omega = 2 \pi f$ ).



**Slika 5.42.** Skica rotirajuće disk-elektrode i prikaz strujnica otopine uz rotirajući disk. Konvekcija potaknuta rotiranjem diska u elektrolitu.

U modelu na sl. 5.43. elektrolit je podijeljen u dvije zone; (a) blizu površine elektrode, pretpostavlja se da je sloj potpuno nepokretan te da je difuzija jedini način prijenosa mase i (b) izvan tog sloja, debljine  $\delta_N$ , javlja se konvekcija. Očito je situacija pojednostavljena budući da se gibanje tekućine ne može trenutačno zaustaviti na  $x = \delta_N$ . S druge strane, otopina udaljena od površine snažno se i jednoliko miješa prema disku, njezino

se gibanje usporava s približavanjem površini i na udaljenosti  $x = 0$  postaje stacionarno. Stoga je takav model valjan. Hidrodinamika RDE može se objasniti analitički rješivim, relativno jednostavnim jednadžbama, te se stoga RDE često upotrebljava za snimanje strujapotencijal karakteristika u istraživanjima elektrokemijske kinetike. Iz modela za RDE također je jednostavno izračunati debljinu Nernstovog difuzijskog sloja prema Levičevoj relaciji (5.157).



**Slika 5.43.** Model Nernstovog difuzijskog sloja za oksidaciju  $R \rightarrow O$  na rotirajućoj disk elektrodi. Otopina u početku sadrži samo R.

Slika 5.44 (a) prikazuje promjenu koncentracijskog profila tijekom snimanja strujapotencijal karakteristike u elektrolitnoj otopini komponente R. Slika 5.44 (b) prikazuje odgovarajuću  $j - E$  krivulju snimljenu tijekom linearne promjene potencijala s vremenom (kvazipotencijostatski 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 (5.44 (a)), jer je elektroda polarizirana dovoljno sporom promjenom potencijala s vremenom tako da se moglo uspostaviti stacionarno stanje. Koncentracija komponente R na površini elektrode određena je potencijalom, dok brzina difuzije ovisi o debljini difuzijskog sloja  $\delta_N$  i o brzini vrtnje disk elektrode  $\omega$ ; vidi jednadžbu (5.157). Kod dovoljno pozitivnih potencijala,  $(c_R)_{x=0} = 0$ , i

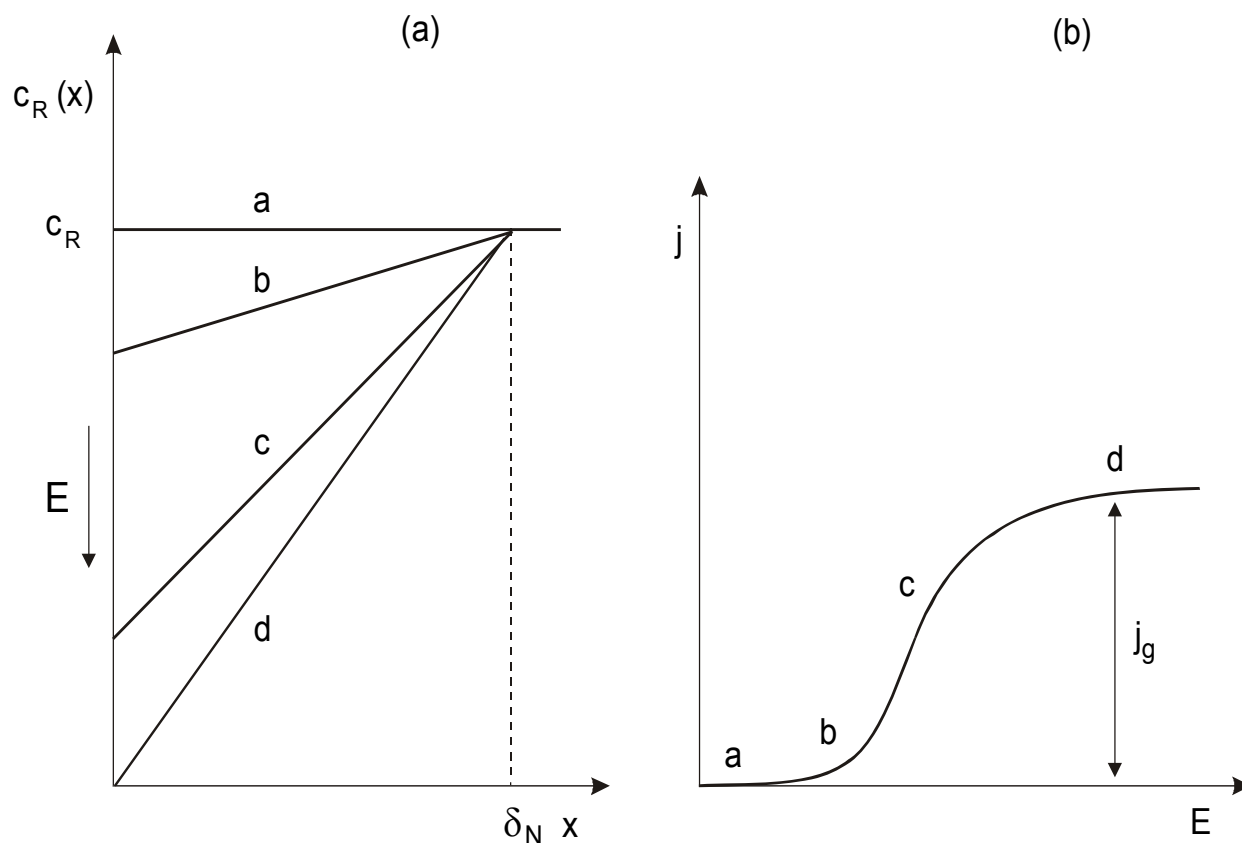


gustoća struje mora postati neovisna o potencijalu. Ta granična difuzijska struja, uzimajući u obzir jednadžbu (5.158), za razmatrani slučaj definirana je izrazom:

$$j_d = \frac{zFDc_R}{\delta} = zFk_m c_R . \quad (5.172)$$

U gornjoj jednadžbi  $k_m$  je *koeficijent prijenosa mase* i može se razmatrati kao *konstanta brzine prijenosa mase*.  $k_m$  je korisna veličina za usporedbu brzina prijenosa elektrona i prijenosa mase u određenom elektrokemijskom sustavu:  $k_m c_R$  je brzina prijenosa mase,  $k_s c_R$  je brzina prijelaza elektrona.

Rad s rotirajućom disk elektrodom omogućuje precizno određivanje debljine Nernstovog difuzijskog sloja i granične difuzijske struje u ovisnosti o brzini vrtnje, primjenom jednadžbi (5.157) i (5.158).

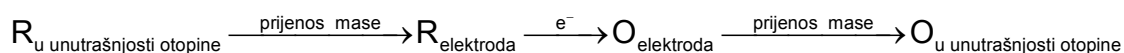


**Slika 5.44.** Tok koncentracijskih profila rotirajuće disk elektrode za vrijeme eksperimenta s promjenom potencijala (kvazipotenciostatski uvjeti) (a, i odgovarajući  $j - E$  odziv (b). Otopina sadrži samo R.

### 5.3.6. Međudjelovanje elektronskog prijelaza i prijenosa mase

U ovom poglavlju općeniti principi bit će ilustrirani specifičnim primjerima. Razmotrit će se slučaj spore promjene potencijala s vremenom (kvazipotenciostatski uvjeti snimanja struja-potencijal krivulja) za otopinu gdje je  $c_R = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$  i  $c_O = 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$  i koja sadrži osnovni elektrolit. Krivulja  $j - E$  snimljena je na inertnoj rotirajućoj disk elektrodi koja rotira brzinom od  $60 \text{ s}^{-1}$ , tako da je koeficijent prijelaza mase, tj. brzina prijenosa mase,  $k_m \approx 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ .

Na samom početku ovog poglavlja istaknuto je da su i najjednostavnije elektrodne reakcije zapravo slijed tri različita koraka. Za oksidaciju R u O:



Ako je eksperiment započet na ravnotežnom potencijalu, koji će zbog omjera  $c_O/c_R$  u otopini biti na  $(E_r^0 - 60) \text{ mV}$  (Nernstova jednažba), na ovom potencijalu neće doći do pojave struje u vanjskom krugu. Premda na ovom potencijalu neće biti kemijske promjene, veličine parcijalnih struja oksidacije i redukcije ovisit će o kinetici prijelaza elektrona za O/R par, tj. o veličini struje izmjene  $j_0$ . Kako se potencijal mijenja prema pozitivnijoj vrijednosti u odnosu na ravnotežni potencijal, moguće je razlučiti tri područja potencijala.

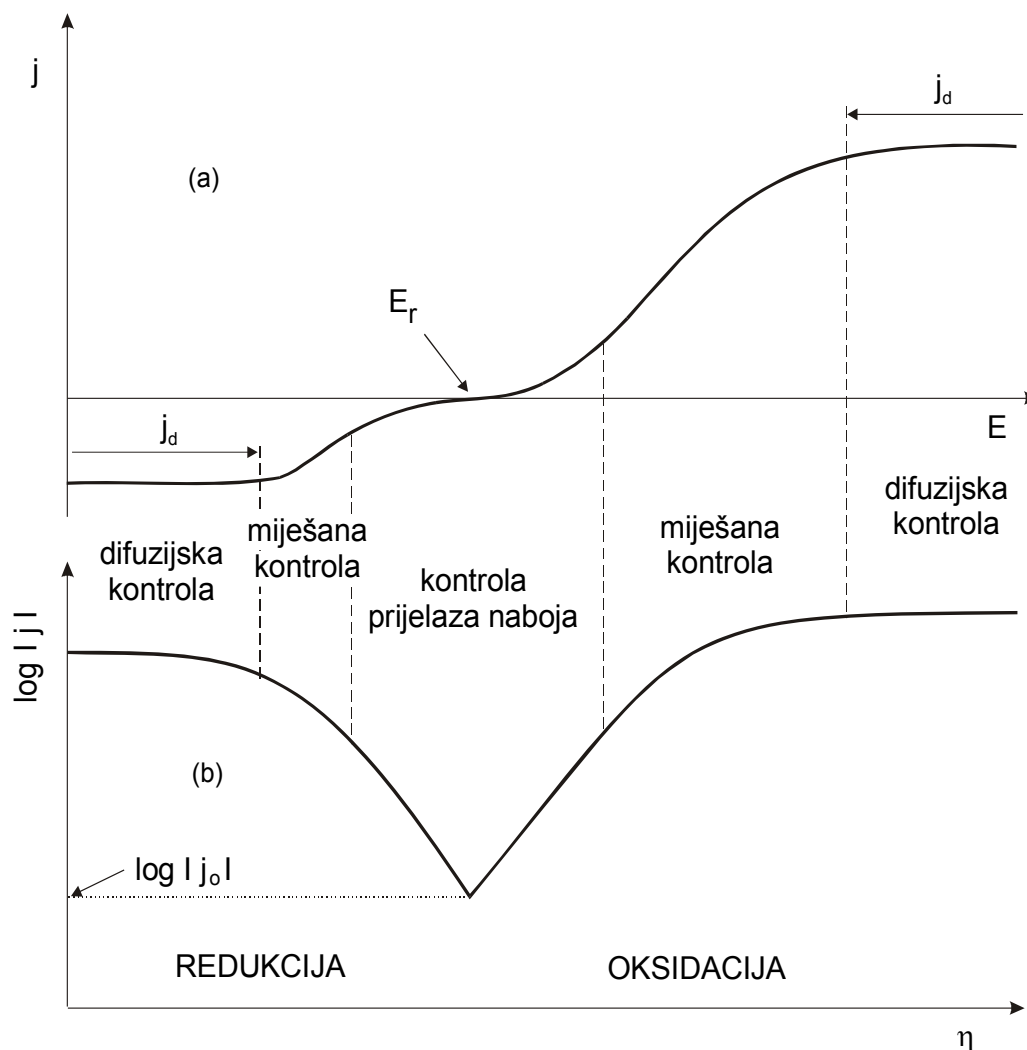
#### (i) kontrola elektronskog prijelaza (prijelaza naboja)

Malo pozitivnije od ravnotežnog potencijala, reakcija prijelaza elektrona bit će spori stupanj reakcije, a jednažbe (5.34-5.35) precizno opisuju struja-potencijal karakteristiku. Stoga, za prenapon veći od  $50 \text{ mV}$  gustoća struje će se povećavati eksponencijalno s prenaponom, i kao posljedica prikaz  $\log j$  vs.  $\eta$  bit će linearan. U kontekstu sl. 5.45., u ovom području potencijala površinska koncentracija R neće se bitno razlikovati od vrijednosti u unutrašnjosti otopine. U idealnom sustavu područje gustoća struje u kojem je reakcija pod kontrolom prijelaza elektrona (linearno Tafelovo područje u  $\log j - \eta$  prikazu) ograničeno je gustoćom struje izmjene, u području niskih struja, i podrazumijeva se da je  $j > j_0$ , a u području visokih

struja Tafelovo područje ograničeno je veličinom granične difuzijske struje  $j_d$  te uvjetima prijenosa mase:

$$5j_o < j < 0,01j_d.$$

Kad je elektrodna reakcija isključivo pod kontrolom prijelaza elektrona, gustoća struje je potpuno neovisna o načinu prijenosa mase i promjena brzine rotacije diska neće imati nikakvog utjecaja na eksperimentalnu vrijednost gustoće struje.



**Slika 5.45.** Karakteristika struja-potencijal ( $j - E$ ) za široko područje katodnih i anodnih potencijala i odgovarajuća  $\log j - \eta$  krivulja za ireverzibilnu elektrodnu reakciju:  $O + e^- \rightleftharpoons R$ ,  $c_R = 10 c_O$ .

(ii) *miješana kontrola*

Kako se prenapon dalje povećava, brzina prijelaza elektrona eksponencijalno se povećava dok brzina oksidacije  $R$  na elektrodi ne dostigne brzinu njegovog dopremanja na površinu.

Tada više ne postoji samo jedan spori stupanj u reakciji. Drugi pogled na ovu situaciju je da proces prijelaza elektrona postaje tako brz da se površinska koncentracija značajno smanjuje od vrijednosti u unutrašnjosti elektrolita, te prijenos mase postaje odlučujući korak u reakciji. Gustoća struje će se i dalje povećavati kako se potencijal sve više pozitivira (površinska koncentracija R smanjit će se na nulu), međutim, odnos između gustoće struje i prenapona više neće biti eksponencijalan i prikaz  $\log j - \eta$  neće biti linearan. Štoviše, gustoća struje na svakom potencijalu, postat će sve ovisnija o uvjetima prijenosa mase. *Kod interpretacije j-E krivulje, važno je primijetiti da područje miješane kontrole počinje kada je  $j \approx j_d / 20$ .*

*(iii) kontrola prijenosa mase*

Eksponencijalni rast brzine elektronskog prijelaza s prenaponom omogućuje da ovaj proces, s porastom potencijala, postane puno brži od prijenosa mase. Površinska koncentracija R tada opada na nulu, a vrijednost gustoće struje bit će određena kontrolom prijenosa mase. Kao posljedica, koncentracija R postaje neovisna o potencijalu, ali jako ovisna o načinu prijenosa mase. Strujni plato na sl. 5.45. ili granična gustoća struje proporcionalna je drugom korijenu brzine rotacije diska i koncentraciji reaktanata (5.158):

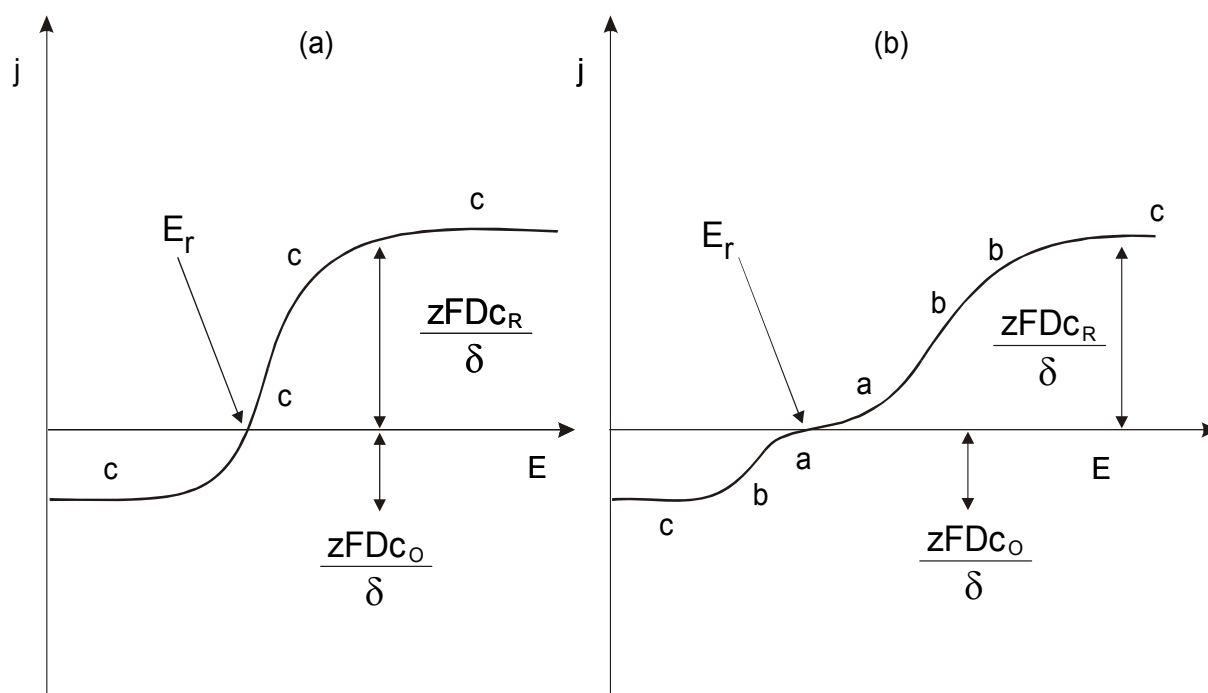
$$j_d = 0,62zFD^{0,66}v^{-0,166}c_R\omega^{0,5}.$$

Stoga se područja potencijala u kojima je spori stupanj reakcije prijelaz elektrona ili prijenos mase, kao i područje miješane kontrole mogu jasno prepoznati. Karakteristika strujapotencijal za reakciju redukcije,  $O \rightarrow R$ , sastoji se od istih tih područja. Granična gustoća struje za oksidaciju deset je puta veća od one za redukciju jer  $c_R = 10 c_O$ , uz pretpostavku da su difuzijski koeficijenti jednaki, što se jasno vidi iz sl. 5.43.

Do sada smo u ovom poglavlju razmatrali samo situaciju u kojoj prijelaz elektrona određuje površinsku koncentraciju elektroaktivnih specija kod nižih prenapona. Takve elektrodne reakcije nazivaju se ireverzibilnim. U drugom slučaju, kada elektrodna reakcija ima veliku standardnu konstantu brzine reakcije, i vrijednost gustoće struje izmjene bit će velika (tj. reakcija elektronskog prijelaza je, prema tome, brza). Tada je moguće da, na svim potencijalima, reakcija elektronskog prijelaza ostaje u ravnoteži pod uvjetima u kojima prevladava prijenos mase. Površinske se koncentracije tada jednostavno mogu izračunati iz Nernstove jednadžbe, a elektrodna reakcija naziva se reverzibilnom (termini reverzibilna i ireverzibilna upotrebljavaju se u termodinamičkom smislu za označavanje da li je reakcija

prijelaza elektrona na elektrodi u ravnoteži ili nije). Oblici  $j$ - $E$  krivulja razlikuju se, vidi sl. 5.46. Treba naglasiti da kinetičke parametre nije moguće odrediti iz reverzibilne krivulje, a je li krivulja reverzibilna ili ireverzibilna, ovisit će o uvjetima prijenosa mase. Znatan porast brzine prijenosa mase može površinsku reakciju izvesti iz ravnoteže i to je princip mnogih tehnika za proučavanje brzih reakcija elektronskog prijelaza (vidi poslije u poglavlju cikličke voltametrije).

Kvantitativno, promjena iz reverzibilnog u ireverzibilno ponašanje ovisit će o relativnim vrijednostima konstanti brzine za prijenos mase i prijelaz elektrona ( $k_m$  i  $k_s$ ) na potencijalima blizu ravnotežnog potencijala. Stoga je u opisanom eksperimentu moguće odrediti kinetičke parametre samo ako je  $k_s < 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$ .



**Slika 5.46.**  $j$  –  $E$  krivulje za široko područje prenapona za (a) reverzibilni elektronski prijelaz i (b) ireverzibilni elektronski prijelaz.  $c_R = c_O$ .  
 a: kontrola prijelaza elektrona, b: miješana kontrola, c: kontrola prijenosa mase.

## 6. KINETIKA NEKIH ELEKTRODNIH PROCESA

### 6.1. Elektrokataliza

Elektrokemijske reakcije se 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 elektrona elektroda sudjeluje samo kao prijenosnik elektrona (davalac ili primalac) bez nekih drugih specifičnih reakcija. Te se reakcije odvijaju u vanjskom Helmholtzovom sloju bez čvršćih veza između elektrode i elektroaktivnih vrsta. Razlike u brzini prijenosa elektrona na metalnim elektrodama nalaze se unutar jednog reda veličine. Izuzetak su oksidne elektrode, čija vodljivost varira od metalne, preko poluvodičke do izolatorske.

Razliku između heterogene katalize i elektrokatalize opisuju izrazi za njihove brzine. Brzinu reakcije u heterogenoj katalizi definira Arrheniusova jednačba (5.113):

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

gdje je  $v$  brzina reakcije,  $A$  produkt nekih konstanti i aktiviteta,  $E^*$  energija aktivacije,  $R$  opća plinska konstanta i  $T$  apsolutna temperatura. U elektrokatalitičkim reakcijama brzina je proporcionalna gustoći struje izmjene i može se iskazati sljedećom relacijom:

$$j_0 = C \exp(-E^* / RT) \exp(\alpha z F \varphi_r / RT) \exp(-\alpha z F \eta / RT), \quad (6.1)$$

gdje  $C$  predstavlja produkt svih konstanti i aktiviteta. Posljednja dva eksponencijalna člana su elektrokemijske prirode iz kojih proizlazi da brzina reakcije, tj. veličina struje izmjene eksponencijalno ovisi o apsolutnoj vrijednosti reverzibilnog potencijala  $\varphi_r$  i prenapona  $\eta$ . Te veličine definirane su izrazom:

$$\varphi = \varphi_r + \eta \quad (6.2)$$

Prenapon se može povećavati u pozitivnom ili negativnom smjeru od reverzibilnog potencijala do granice koju priroda elektrolita dopušta. U vodenim otopinama taj je raspon oko 1,5 V. Na taj se način postiže promjena naboja na elektrodi od  $\pm 0,15$  elektrona po atomu, što omogućuje specifičnu orijentaciju polarnih funkcionalnih skupina na elektrodi, odnosno

razne elektrokemijske reakcije. Kao što se vidi iz gornjih jednažbi, i heterogene katalitičke reakcije i elektrokatalitičke reakcije temperaturno su ovisne. Međutim, elektrokatalitičke reakcije moguće je ubrzati promjenom potencijala (napona). Povećanjem potencijala u nekim sporim elektrokemijskim reakcijama moguće je povećati brzinu reakcije i do  $10^{14}$  puta.

Teško je teorijski predvidjeti koji će elektrodni materijal biti učinkovitiji za određenu vrstu elektrokemijske reakcije. Stoga se oni eksperimentalno ispituju, a najčešće se to radi snimanjem karakteristika struja-potencijal i njihovom analizom. Od dva elektrokatalizatora bolji će biti onaj koji daje veću struju na istom potencijalu, odnosno ima manji Tafelov nagib, manji prenapon i veću gustoću struje izmjene. ***Cilj elektrokatalize je dizajnirati elektrodnu površinu radi dobivanja visoke gustoće struje (tj. velike brzine reakcije) blizu ravnotežnog potencijala (na niskom prenaponu).***

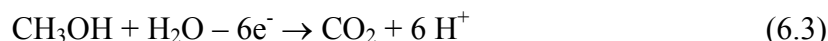
Mnoge jednostavne reakcije prijelaza elektrona su reverzibilne (imaju veliku standardnu konstantu brzine) za širok izbor elektrodnih materijala i stoga im katalizator nije potreban. Suprotno, elektrodne reakcije koje se sastoje od više koraka često zahtijevaju značajan prenapon kako bi se postigla praktična gustoća struje. U tim slučajevima može doći do novih i energetski manje zahtjevnih aktivacijskih putova od reaktanata do produkata, optimalnom stabilizacijom adsorbiranih međuprodukata. Takve elektrokatalitičke reakcije imaju nekoliko karakteristika:

- (i) Kinetika, a možda i mehanizam reakcije (tj. gustoća struje izmjene i Tafelov nagib) jako ovise o izboru elektrodnog materijala. Materijali koji daju velike gustoće struje izmjene nazivaju se elektrokatalizatori. Osim metala, praktični elektrokatalizatori mogu biti legure, oksidi ili kompleksi prijelaznih metala.
- (ii) Budući da brzina reakcije odražava broj mjesta pogodnih za adsorpciju elektroaktivnih vrsta, gustoća struje ovisi o površini elektrode. Gustoća struje, zasnovana na geometrijskoj površini, može se stoga povećati grubom obradom i povećanjem hrapavosti elektrodne površine. *Ta je situacija suprotna reakciji pod kontrolom prijenosa mase gdje se brzina reakcije ne mijenja s promjenom hrapavosti površine.*
- (iii) Brzine elektrokatalitičkih reakcija znatno se smanjuju adsorpcijom ionskih i molekulskih vrsta na površinu, koje uzrokuju inhibiranje formiranja glavnog međuprodukta.

Reakcija razvijanja vodika tipična je elektrokatalitička reakcija. Gustoća struje izmjene jako ovisi o izboru katode, a materijali izabiru se (a) plemeniti metali i (b) legure nikla ili nikal velike površine (Raney-nikal). Realna (stvarna) površina i sastav elektrolitne otopine također znatno utječu na brzinu razvijanja vodika. Prenapon potreban za postizanje bilo koje gustoće struje vrlo je osjetljiv na prisutnost nečistoća i/ili aditiva, a eksperimentalni podaci ocrtavaju povijest i način obrade elektrode i čistoću otopine u kojoj se ona nalazi.

U elektrokemijskoj tehnologiji vrlo je važna proizvodnja klora i kisika. To su ujedno još dva primjera reakcija u kojima se specija u otopini pretvara u plinski produkt. 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. Katalizatori za proizvodnju klora moraju imati zadovoljavajuću selektivnost, koja isključuje istovremeno razvijanje kisika.

Na slične probleme nailazi se i u oksidaciji organskih goriva, tj. anodnim reakcijama gorivnih članaka za direktnu konverziju kemijske u električnu energiju. Kako bi se povećao energetske prinos goriva, npr. 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 inicijalni stupanj, budući da je taj prijelaz elektrona termodinamički vrlo nepovoljan u odnosu na reakciju (6.3). Stoga je cilj dizajnirati površinu koja omogućuje alternativne reakcijske putove, na primjer one u kojima je prvi korak:

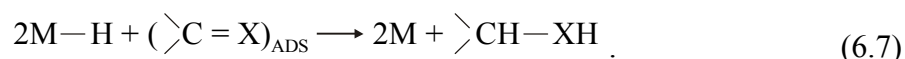


Takva reakcija zahtijeva pucanje jake C-H veze, što je posljednjih deset godina intenziviralo istraživanja za pronalaženje katalizatora koji će omogućiti dovoljno veliku brzinu i istovremeno djelotvornu gustoću struje za taj proces. Dodatni je problem kod oksidacije goriva trovanje površine adsorbiranim ugljikovim monoksidom. Ugljikov monoksid vrlo se čvrsto veže za površine mnogih potencijalnih katalizatora i zato je teško oksidaciju provesti sve do ugljikovog dioksida; očito je da daljnji gubitak vodika iz CH<sub>2</sub>OH fragmenta rezultira ugljikovim monoksidom i zato uspješni anodni katalizator gorivne ćelije mora imati



mehanizam koji će izbjeći takvu zamku. Pt-Ru bimetalni katalizatori sa «sinergijskim» djelovanjem ispunjavaju taj zahtjev.

Zanimljiv primjer elektrokatalize u elektrosintezi su reakcije hidrogenacije. Mnoge nezasićene organske molekule (npr. acetileni, olefini, ketoni, aldehidi, nitrili) mogu se reducirati na površinama koje dopuštaju koadsorpciju vodika i nezasićene molekule. Reakcijski mehanizam može se opisati jednadžbama:



Stoga se hidrogenacija organskog supstrata odvija na potencijalu na kojem se adsorbira vodik. Alternativni mehanizmi za redukciju supstrata potaknuti su primanjem elektrona:



reakcijom do koje uglavnom ne dolazi dok potencijal ne postane za 1 do 2 V negativniji, ali sa smanjenom selektivnosti budući da se anionski radikal ubraja u vrlo reaktivne međuprodukte, s nekoliko mogućih dekompozicijskih putova.

Elektrokatalizatori imaju sve veću ulogu u elektrokemijskoj tehnologiji; međutim, važno je primijetiti da primjenjivi materijali, osim kataliziranja reakcije od interesa, moraju zadovoljiti i dodatne uvjete:

- (i) Veliku brzinu (gustoću struje) za željenu reakciju pri niskim prenaponima.
- (ii) Visoku selektivnost – katalizator mora inhibirati usporedne, a katalizirati samo željene reakcije, npr. u klor-alkalnim ćelijama, anoda mora katalizirati razvijanje  $\text{Cl}_2$ , a inhibirati razvijanje  $\text{O}_2$ ; premda je druga reakcija termodinamički puno povoljnija.
- (iii) Mogućnost nanošenja prevlake velike površine na različite geometrijske oblike.
- (iv) Otpornost na koroziju kada je ćelija pod naponom, pri otvorenom strujnom krugu, te pri prekidu strujnog kruga.
- (v) Visoku mehaničku stabilnost.
- (vi) Trajnost, po mogućnosti rok trajanja od više godina.

Suvremeni elektrokatalizatori za nekoliko elektrodnih reakcija navedeni su u tablici 6.1., a očito je da se uglavnom radi o skupim materijalima. Stoga je njihova stabilnost i djelotvornost u malim količinama od posebne važnosti; najčešće se katalizatori upotrebljavaju kao prevlake na jeftinijim supstratima (npr. Ti, C, Ni, čelik), ili u visoko dispergiranom obliku (npr. Pt na ugljiku). Najčešće su tehnike za priređivanje prevlaka

elektrodepozicija, raspršenje pod tlakom ili u vakuumu te termalna dekompozicija. Mogućnost formiranja prevlaka na kompliciranim geometrijskim oblicima vrlo je važna prednost elektrokemijskog inženjerstva; s njome se povećala raznolikost elektrodnih oblika te bitno unaprijedio dizajn reaktora. Primjerice, uobičajeno je oblikovati elektrode za reakcije u kojima se razvija plin tako da nastali plin izlazi iz međuelektrodnog prostora gdje inače uzrokuje porast otpora ćelije. Kada je reaktant plin koji je slabo topljiv u elektrolitu, poželjno je upotrebljavati poroznu elektrodu. Plin se do granice faza elektroda/elektrolit dovodi sa stražnje strane elektrode, kroz pore same strukture; porozna struktura najčešće je sinterizirana smjesa ugljika s PTFE (poli(tetrafluoretilen)) koja se nalazi na nosaču od inertnog metala. Katalizator može biti prisutan u vrlo maloj koncentraciji, samo 10 - 20 g m<sup>-2</sup>.

**Tablica 6.1.** Neki tipični elektrokatalizatori koji su u širokoj primjeni u elektrokemijskoj tehnologiji.

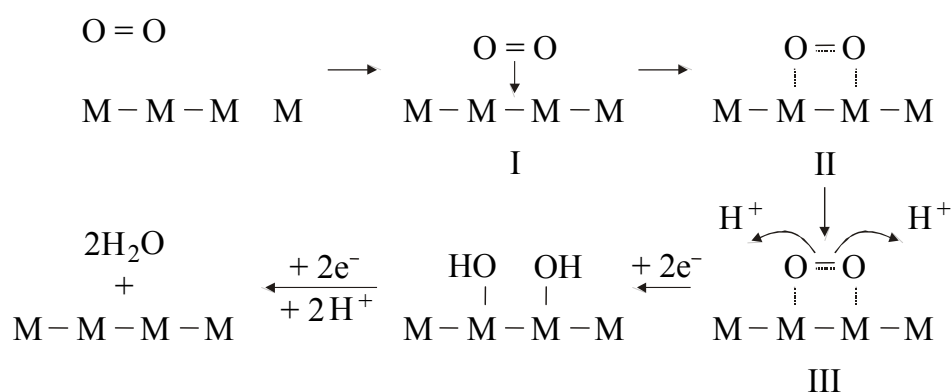
Elektrodna reakcija	Medij	Katalizator	Primjedba
razvijanje H <sub>2</sub>	jaka baza	Raney Ni, Ni legure Pt metali	prevlake na Ni, ili čeličnom nosaču
	kiselina	Pt/Ti	
razvijanje Cl <sub>2</sub>	koncentrirani NaCl	RuO <sub>2</sub> na Ti	poznat kao DSA*, sadrži TiO <sub>2</sub> i druge okside (SnO <sub>2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

\* dimenzijski stabilne anode

Važno je napomenuti da se i danas elektrokatalizatori često razvijaju empirijskim postupcima jer se malo zna o tome zašto su neke reakcije specifične za određene katalizatore. Međutim, poznato je nekoliko faktora koji određuju elektrokatalitičku aktivnost pojedinog materijala - katalizatora. Prvo, jasno je da adsorpcija igra odlučujuću ulogu i da je jakost veze između adsorbenta (specije koja se adsorbira) i površine kritična: najčešće srednja čvrstoća veze daje najbolji katalizator. Stoga, katalizator mora imati elektrone i/ili nepopunjene

orbitale odgovarajuće energije s kojima može formirati veze odgovarajuće čvrstoće. Pretpostavlja se da slaba  $\pi$ -veza između reaktanta i površine može biti korisna za početni stupanj adsorpcije. Naravno, sve ovisi i o dostupnosti pogodnih energijskih nivoa u katalizatoru. Jasno je da je elektronska struktura elektrokatalizatora osnovni faktor koji određuje njegovu aktivnost. Uzimajući te uvjete u obzir, nije iznenađujuće da gotovo svi elektrokatalizatori sadrže prijelazne metale ili njihove ione.

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 (npr. dva adsorbirana atoma vodika koja tvore molekulu vodika), i/ili (c) kinetiku pucanja veza kada su dva fragmenta adsorbirana na površini. U posljednjem slučaju, s točnim razmakom između površinskih mjesta, moguće je zamisliti da pucanju veza pomaže istovremeno formiranje veza s površinom. Takav usklađeni mehanizam trebao bi značajno pospješiti brzinu pucanja veza. Taj korak, kao i drugi mogući koraci u mehanizmu redukcije kisika ilustrirani su na sl. 6.1. Prijelazni metal kao aktivni katalitički centar ima nekoliko uloga. Jedan od načina kako aktivni metalni centar može sudjelovati u tako različitim kemijskim reakcijama jest promjenom vlastitog oksidacijskog stanja, kao što je slučaj mnogih katalizatora gdje metalni ion postoji u nekoliko različitih oksidacijskih stanja.



**Slika 6.1.** Pretpostavljeni mehanizam za redukciju kisika:  
 I - formiranje  $\pi$ -kompleksa s površinom, II - pucanje O-O veze usklađeno s formiranjem M-O veza, i  
 III - protonacija zbog pucanja O-O veze.

### 6.1.1. Adsorpcijski procesi u elektrokatalizi

Elektrokatalitičke reakcije odvijaju se u unutrašnjem Helmholtzovom sloju preko adsorbiranih intermedijera, koji čine čvršće veze s elektrodom. Njihova brzina, ovisno o prirodi elektrodnog materijala, čak i ako se radi o metalima, kod nekih reakcija varira i do desetak redova veličine. Tipičan primjer je oksidacija vodika: u tom slučaju, svaka molekula vodika koja dođe do površine elektrode kemisorbira se na površinu, a potrebna Gibbsova energija crpi se iz entalpije adsorpcije. S mikroskopskog stajališta, površine su rijetko homogene, a kod adsorpcije često dolazi do međudjelovanja s aktivnim mjestima na površini, kao što su izolirane nakupine atoma, ravne površine, ili defekti u površinskoj strukturi. Takva površinska mjesta igraju važnu ulogu u kinetici adsorpcije.

Općenito, postoji veza između množine tvari adsorbirane na površini i koncentracije te tvari u otopini,  $c_0$ . Taj odnos ovisan je o temperaturi  $i$ , ako se mjeri na određenoj, stalnoj temperaturi, naziva se adsorpcijskom izotermom za tu temperaturu (vidi poglavlje 4.3.1). Oblik adsorpcijske izoterme ovisi o međusobnom međudjelovanju susjednih adsorbiranih specija, međudjelovanju specija i adsorbensa te prirodi adsorbirane vrste (molekula, atom, ion). U primjeni, međutim, teorijski predvidive razlike nisu bitne i teško ih je izmjeriti, te se dovoljnim smatraju aproksimacije prema Langmuiru (4.62) i Frumkinu (4.65).

#### 6.1.1.1. Entalpija adsorpcije i Paulingova jednadžba

U prvoj aproksimaciji kemisorpcijom možemo smatrati stvaranje kemijske veze, što dopušta približno određivanje entalpije adsorpcije upotrebom jednostavne Paulingove jednadžbe. Kao specifičan primjer može poslužiti adsorpcija vodika, gdje proces:



ima entalpiju,  $\Delta H_{\text{ads}}$  danu jednadžbom:

$$\Delta H_{\text{ads}} = D_{\text{HH}} - 2D_{\text{MH}}, \quad (6.10)$$

gdje je  $D_{\text{HH}}$  energija disocijacije molekule  $\text{H}_2$  (i ima pozitivnu vrijednost), a  $D_{\text{MH}}$  energija disocijacije površinske veze metal-vodik, čija se vrijednost može približno odrediti Paulingovom jednadžbom:

$$D_{\text{MH}} \approx \frac{D_{\text{MM}} + D_{\text{HH}}}{2} + 97000(\chi_{\text{M}} - \chi_{\text{H}})^2, \quad (6.11)$$

gdje su  $\chi_M$ ,  $\chi_H$  Paulingove elektronegativnosti metala i vodika, a  $D_{MM}$  je energija kidanja pojedinačne metal-metal veze, koja, ovisno o metalnoj rešetki, ima vrijednost između 1/4 i 1/6 energije sublimacije metala. Sve su energije izražene u  $J mol^{-1}$ . Uvrštavanjem jednadžbe (6.11) u jednadžbu (6.10) dobiva se:

$$\Delta H_{ads} \approx -D_{MM} - 97000(\chi_M - \chi_H)^2 \quad (6.12)$$

### 6.1.1.2. Ovisnost struja-potencijal i adsorpcijom ograničena struja

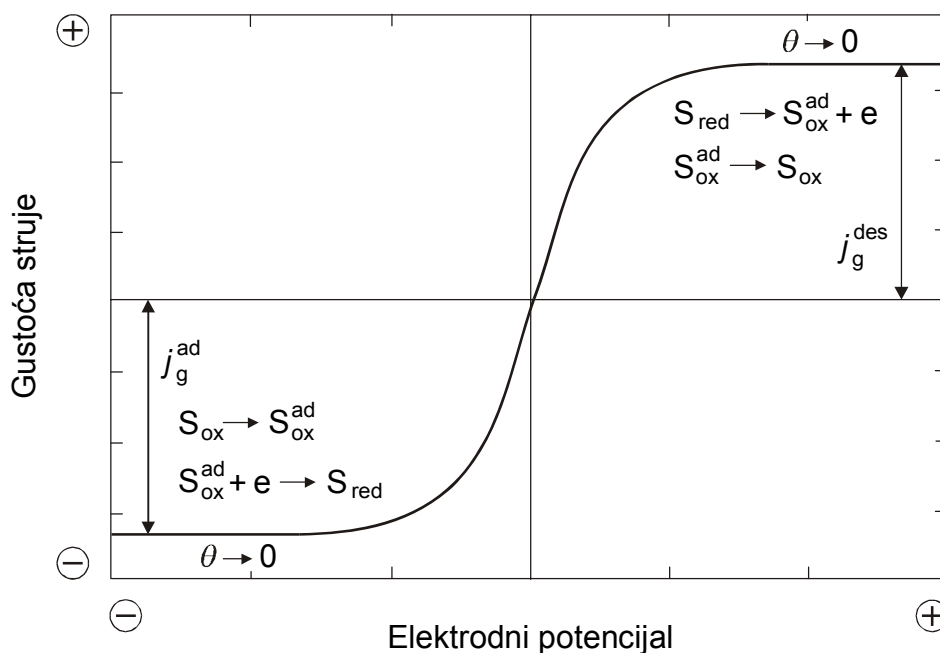
Razmotrimo sljedeći elektrokemijski proces, u kojem kemisorpcija prethodi prijelazu elektrona:



Ako je prijenos mase iz otopine do površine elektrode brz i ako pretpostavimo da se reakcija (6.13) odvija brzinom koja održava ravnotežnu pokrivenost  $\theta_0$  za  $S_{ox}^{ads}$ , tada je gustoća struje dana jednadžbom:

$$j = j_+ + j_- = F(1 - \theta_0)c_0^{red}k_0^+ \exp\left[\frac{(1 - \alpha)F\eta}{RT}\right] - F\theta_0k_0^- \exp\left[-\frac{\alpha F\eta}{RT}\right], \quad (6.14)$$

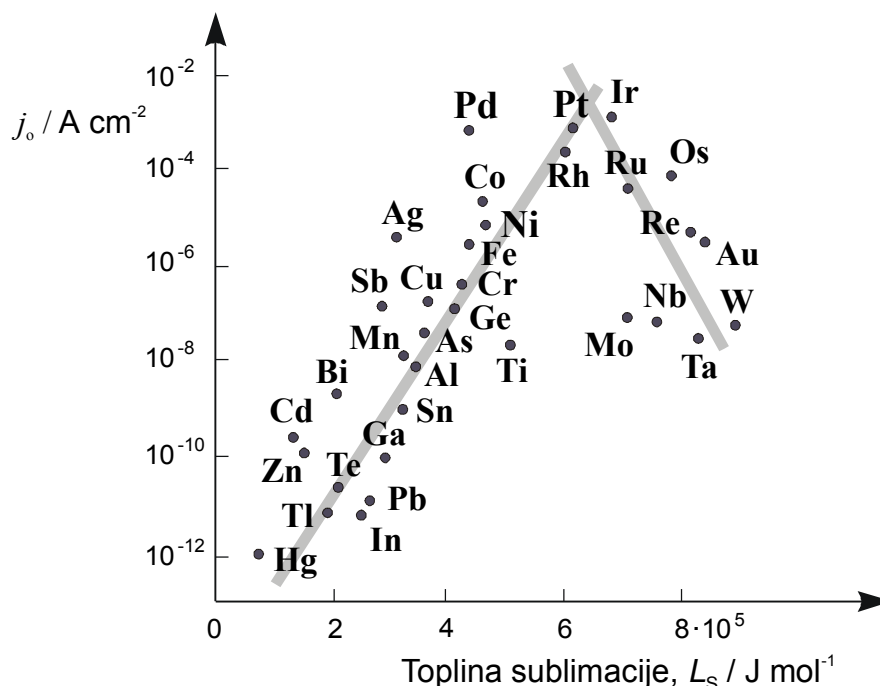
gdje se faktor  $(1 - \theta_0)$  u prvom članu javlja jer je dio mjesta  $\theta_0$  već popunjen i više ne može adsorbirati slobodnih  $S_{ox}$ . Ako je  $\theta_0$  određen odgovarajućom ravnotežnom izotermom, jednadžba (6.14) daje ukupan opis, ali kako se prenapon za redukciju  $S_{ox}$  povećava, brzina adsorpcije  $S_{ox}$  može biti premala za održavanje  $\theta_0$  na ravnotežnoj vrijednosti; pod tim uvjetima javit će se *adsorpcijski prenapon* koji ograničava struju. Očito je da će pokrivenost pod tim uvjetima biti jako mala i, ako je brzina adsorpcije sada  $k_{ads}c_0^{ox}$  (tj. pretpostavimo da je  $(1 - \theta_0) \approx 1$ ), tada će granična katodna struja iznositi  $-Fk_{ads}c_0^{ox}$ . Anodna struja će također biti ograničena, budući da je pod tim uvjetima brzina desorpcije  $S_{ox}$  ograničavajući faktor. Štoviše, očito je da će granična anodna struja biti  $Fk_{des}$ . To ponašanje je prikazano na Sl. 6.2.



**Slika 6.2.** Krivulja gustoća struje-prenapon koja objedinjuje proces prijelaza naboja i adsorpciju, te daje vrijednosti graničnih struja u slučaju adsorpcije i desorpcije bez konvekcije.

### 6.1.1.3. Ovisnost gustoće struje izmjene o entalpiji adsorpcije

Poznato je iz proučavanja katalize plinskih faza da, ako je entalpija adsorpcije međuprodukta previsoka, ukupna brzina reakcije neće biti optimalna te da je za najbrže reakcije karakteristična srednja vrijednost entalpije adsorpcije. Ako je entalpija adsorpcije preniska, adsorpcija će biti spori stupanj, a ako je entalpija adsorpcije previsoka, međuprodukt će se jako stabilizirati, i reakcije koje slijede usporavaju se. Kod elektrokemijskih reakcija taj efekt uzrokuje malu gustoću struje izmjene  $j_0$ , budući da se, općenito, adsorpcijsko-desorpcijski reakcijski stupnjevi ne mogu razdvojiti od stupnja prijelaza elektrona. Ako se prikaže  $j_0$  u ovisnosti o  $|\Delta H_{ads}|$  za niz elektroda (elektrokatalizatora), maksimum će se vjerojatno uočiti na nekoj srednjoj vrijednosti  $\Delta H_{ads}$ . Zato takvu krivulju nazivamo vulkanskom krivuljom. Dobar primjer je reakcija razvijanja vodika, s poznatim vrijednostima  $j_0$  za mnoge metale. Premda  $\Delta H_{ads}$  nije direktno izmjerena za sve te metale, iz jednadžbe (6.11) je očito da za metale sa sličnim elektronegativnostima i strukturom prikaz  $j_0$  u ovisnosti o energiji sublimacije,  $L_s$  slijedi  $\Delta H_{ads}$  prikaz. Rezultati su prikazani na sl. 6.3.



Slika 6.3. Vulkanska krivulja za gustoću struje izmjene reakcije razvijanja vodika na različitim metalima, kao funkcija odgovarajućih toplina sublimacije,  $L_s$ .

## 6.2. Reakcija razvijanja vodika – reakcijski put i spori stupani

*Proučavanje reakcije razvijanja vodika primarno je za razvoj suvremenih koncepcija elektrokemije. Ta reakcija važna je i u elektrokemijskoj tehnologiji; u nekim je uvjetima poželjan mali prenapon, dok je u drugim važno inhibirati razvijanje vodika. S druge strane, razvijanje vodika je i sporedna reakcija u procesima elektrodepozicije metala te mnogim katodnim sintezama. Ta reakcija u mnogim situacijama određuje i brzinu korozije metala, a oksidacija vodika važna je u nekim gorivnim ćelijama.*

Zbog navedenog, reakcija razvijanja vodika intenzivno je proučavana u posljednjih sto godina. Početkom 20-tog stoljeća primijećeno je da prenapon potreban za nastajanje plinovitog vodika jako varira (čak više od 1 V) s izborom katodnog materijala. Detaljnije eksperimentalne studije ukazale su na to da o izboru katodnog materijala ovise i vrijednosti Tafelovog nagiba, reda reakcije i gustoće struje izmjene. Takvo ponašanje karakteristično je samo za višestupnjeviti mehanizam, a ideja o međuproduktu – adsorbiranom vodiku, rezultat je tih kinetičkih istraživanja. Postojanje međuprodukta potvrđeno je mnogo godina kasnije cikličkom voltametrijom i spektroelektrokemijskim metodama.

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



a u neutralnim i alkalnim otopinama:



Ovdje ćemo razmatrati kisele otopine, a preoblikovati jednadžbe za veći pH vrlo je jednostavno. Treba imati na umu da  $\text{H}^+/\text{H}_2$  par zauzima središnje mjesto u termodinamici i da je konvencijom za ravnotežni potencijal  $\text{H}^+/\text{H}_2$  redoks para u 1 M kiseloj vodenoj otopini uzeta nula.

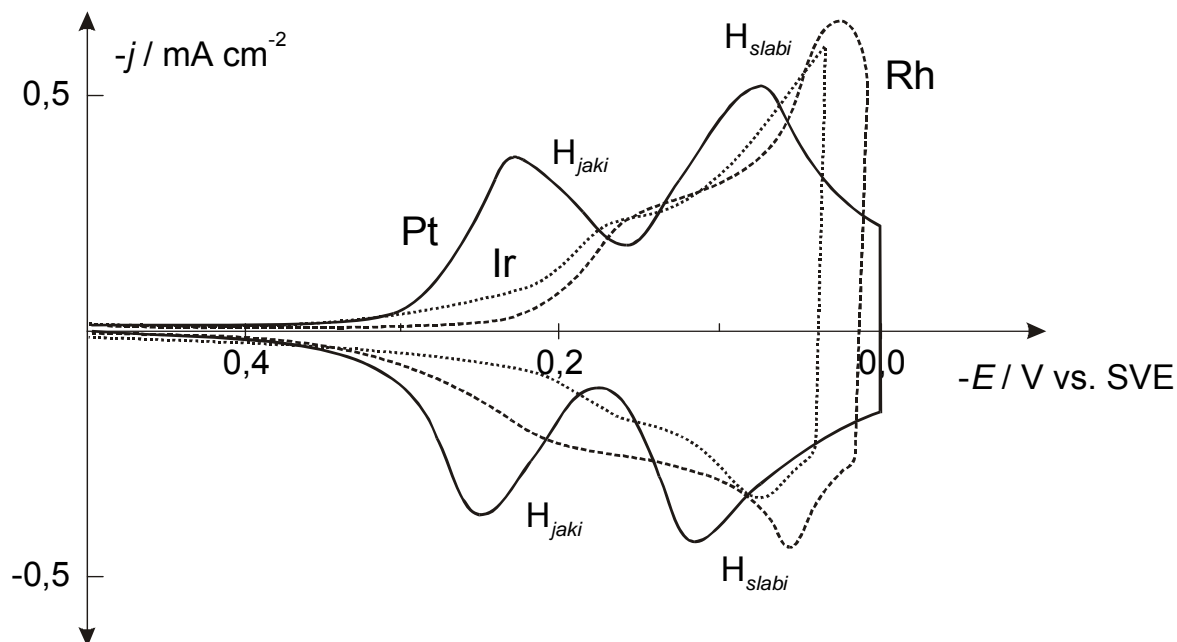
Adsorbirani atom vodika formira se reakcijom:



gdje je M mjesto na površini katode, najčešće atom metala, premda je jednako vjerojatno i da se radi o intersticijskom mjestu kristalne rešetke metala. Formiranje adsorbiranih specija mijenja Gibbsovu energiju redukcije protona za iznos jednak Gibbsovoj energiji adsorpcije vodikovog atoma. Stabilizacija produkta elektronskog prijelaza ( $\text{H}_{\text{ads}}$ ) olakšava proces redukcije, te će ravnotežni potencijal za reakciju (6.17) biti za  $-\Delta G_{\text{ads}}/F$  ( $\Delta G_{\text{ads}}$ , naravno, ima negativni predznak) pozitivniji. Treba zapaziti da Gibbsova energija adsorpcije za vodikov atom jako ovisi o izboru elektrodnog materijala te o lokalnoj morfologiji površine. Naprimjer, ciklički voltamogrami pokazuju da se položaj i oblik adsorpcijskih i desorpcijskih strujnih vrhova za reakciju razvijanja i ionizacije vodika bitno mijenjaju na različitim kristalnim plohama platine. Do sličnih efekata dolazi i na polikristalnim površinama koje se razmatraju kao slučajne nakupine lokalnih kristalnih površina; voltamogrami mogu pokazivati više od jednog strujnog vrha (npr. za Pt) ili proširenje vrhova, budući da različita mjesta elektrodne površine imaju različite Gibbsove energije adsorpcije. Slijedi da raspored mjesta na površini ima izravan utjecaj na ukupna katalitička svojstva elektrode. Adsorpcija vodika na mnogim metalima uistinu se može jasno opaziti upotrebom cikličke voltametrije. Sl. 6.4. pokazuje cikličke voltamograme za nekoliko metala u kiseloj otopini, a adsorpcijski strujni vrhovi mogu se vidjeti na potencijalima neznatno pozitivnijim od potencijala na kojem započinje razvijanje vodika. Desorpcijski strujni vrhovi prisutni su u povratnom dijelu ciklusa. Adsorpcijski i desorpcijski strujni vrhovi oštro su i prilično simetričnog oblika; struje vrhova proporcionalne su brzini promjene potencijala s vremenom, a naboji za procese adsorpcije i desorpcije trebali bi biti jednaki i neovisni o brzini promjene potencijala s vremenom. Voltamogram za Pt pokazuje prisutnost najmanje dva tipa vodika adsorbiranog na

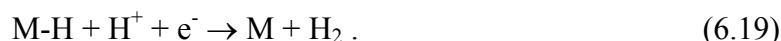


površini budući da su izražena dva zasebna adsorpcijska strujna vrha i, vjerojatno, tri desorpcijska strujna vrha u povratnom dijelu ciklusa. Ova dva osnovna tipa nazivaju se *jako* i *slabo* adsorbirani vodik, od kojih posljednji uzrokuje pozitivniji strujni vrh jer je potrebna veća Gibbsova energija adsorpcije za veći pomak u potencijalu.



**Slika 6.4.** Ciklički voltamogrami koji prikazuju područja adsorpcije i desorpcije vodika za Pt, Rh i Ir, snimljeni s brzinom promjene potencijala od  $100 \text{ mV s}^{-1}$  u  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ .

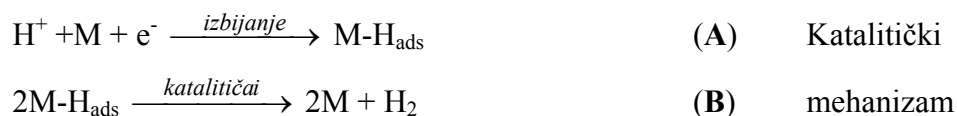
S gledišta mehanizma reakcije razvijanja vodika važni su dodatni reakcijski putevi pretvorbe protona u plinoviti vodik, omogućeni prisutnošću adsorbiranog međuprodukta. Ako ti putevi imaju nižu energiju aktivacije, razvijanje vodika bit će katalizirano. Sljedeće dvije reakcije s adsorbiranim vodikovim atomima široko su razmatrane:



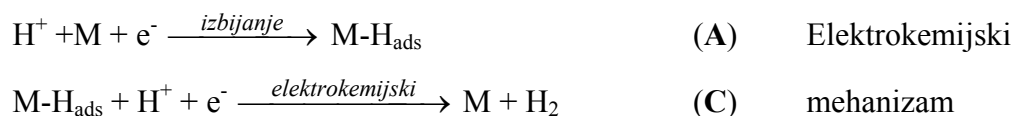
Jasno je da će se te dvije površinske reakcije međusobno natjecati; pri čemu će dominirati ona brža. Izbor materijala katode odredit će relativne brzine tih reakcija, kao i reakcijski mehanizam.

Dakle, dva mehanizma za razmatranje jesu:

(I) **Volmer - Tafelov mehanizam**

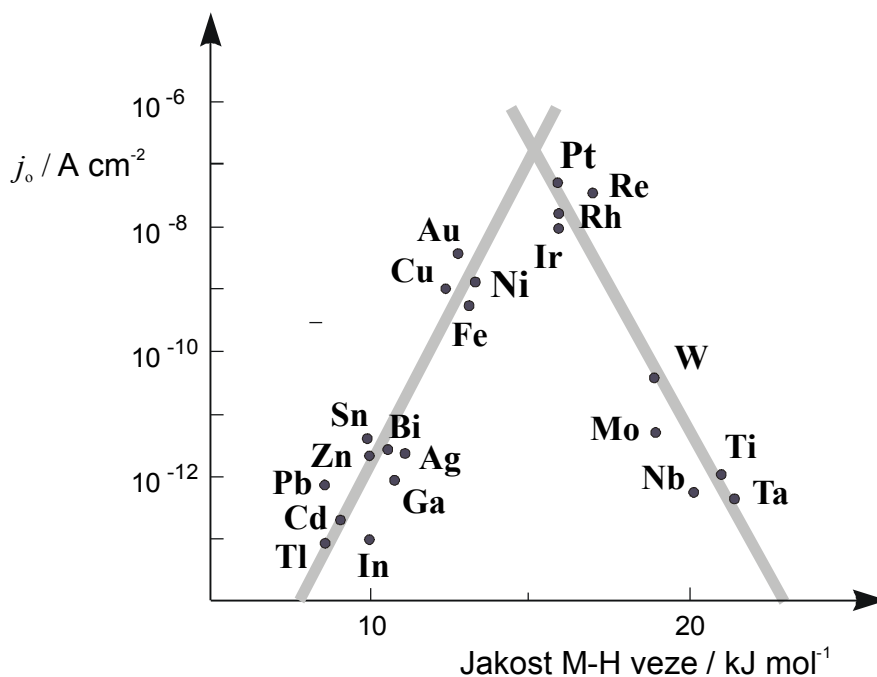


(II) **Volmer - Heyrovsky mehanizam**



U bilo kojem od dva navedena mehanizma spori stupanj mogu biti i prvi (A) i drugi (B ili C) korak. Očito je da oba mehanizma zahtijevaju formiranje i pucanje M-H veze. Stoga, dok će promjena elektrodnog materijala zbog porasta Gibbsove energije adsorpcije uzrokovati porast brzine (A), istovremeno će doći do usporavanja reakcije (B) ili (C) i obratno. Posljedično, očekuje se da će do najveće brzine reakcije razvijanja vodika doći na metalima gdje je M-H veza srednje jakosti, a postoji znatna, ali ne i jednoslojna prekrivenost površine adsorbiranim vodikom. Ova je situacija prikazana na sl. 6.5. gdje je vidljiva ovisnost gustoća struje izmjene za reakciju razvijanja vodika o Gibbsovoj energiji adsorpcije vodikovog atoma, za niz metala. Takvi prikazi, s vidljivim maksimum krivulje na srednjim vrijednostima Gibbsove energije adsorpcije uobičajeni su za heterogenu plinsku katalizu te se još nazivaju ‘*vulkanske krivulje*’.

Tafelov nagib za reakciju redukcije protona i red reakcije u odnosu na proton bit će izvedeni za različite moguće mehanizme odvijanja reakcije, uz pretpostavku da se u stanju ravnoteže prekrivenost površine adsorbiranim vodikom može aproksimirati Langmuirovom izotermom (4.62). Slični su izvodi mogući i za druge izoterme, premda je algebra nešto kompliciranija. Također se pretpostavlja da je spori stupanj pojedinog reakcijskog mehanizma ireverzibilan; te se stoga za reakcije s prijelazom elektrona može primjenjivati Tafelova jednadžba (primjenjuje se značajan negativni prenapon). Teorijski izrazi za oksidaciju vodika ( $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+$ ) mogu se izvesti istim postupcima premda neće biti korisni zbog niske topljivosti vodika u vodenim otopinama koja rezultira nepouzdanim eksperimentalnim mjerenjima.



Slika 6.5. Gustoća struje izmjene za reakciju razvijanja vodika na različitim metalima kao funkcija Gibbsove energije adsorpcije vodika na metalu.

### 6.2.1. Mehanizam I, reakcija (A) kao spori stupanj

Formiranje adsorbiranog vodika svojstveno je i mehanizmu I i II; stoga, na površinama gdje reakcija A određuje kinetiku razvijanja vodika, nije moguće odrediti reakcijski mehanizam. Međutim, moguće je zaključiti da reakcija A određuje ukupnu brzinu.

Brzina reakcije A (pa stoga i ukupna brzina reakcije razvijanja vodika kada je A spori stupanj) može se izraziti jednačinom:

$$v(A) = \vec{k}_A c_{H^+} (1 - \theta) , \quad (6.20)$$

gdje je  $\vec{k}_A$  konstanta brzine za reakciju A u smjeru s lijeva na desno, a  $(1 - \theta)$  je dio ukupnih mjesta na površini elektrode slobodnih za adsorpciju vodika.  $\vec{k}_A$  je ovisna o potencijalu budući da u reakciji dolazi do prijelaza jednog elektrona. Jednačina odražava činjenicu da je brzina reakcije A prvog reda u odnosu na proton i veličinu površine još slobodne za adsorpciju vodika.

*U situaciji u kojoj je korak A mnogo sporiji od koraka B i C brzina uklanjanja adsorbiranog vodika s površine mora biti veća od brzine adsorpcije; tada će površinska*

prekrivenost biti mala. Stoga  $(1 - \theta)$  mora biti blizu jedan pa dobivamo vrlo jednostavan izraz za gustoću struje:

$$j_- = F\bar{k}_A c_{H^+} \quad (6.21)$$

ili:

$$j_- = Fc_{H^+} k_A \exp(-0,5FE / RT) \quad (6.22)$$

budući da će konstanta brzine biti ovisna o potencijalu, pretpostavlja se da je koeficijent prijelaza za reakciju A jednak 0,5. Stoga je odgovarajuća Tafelova jednadžba:

$$\log j_- = \text{konst.} + \log c_{H^+} - 0,5FE / 2,3RT . \quad (6.23)$$

Treba zapaziti da je gustoća struje prvog reda u odnosu na proton, a da Tafelov nagib iznosi 1/120 mV.

### 6.2.2. Mehanizam I, reakcija (B) kao spori stupanj

Brzina reakcije (B) dana je jednadžbom:

$$v(B) = 2k_B\theta^2 , \quad (6.24)$$

gdje je  $k_B$  kemijska konstanta brzine, neovisna o potencijalu. Faktor 2 je potreban jer se dva adsorbirana vodikova atoma gube svaki puta kada reakcija prođe kroz jedan ciklus. Gustoća struje za razvijanje vodika kada je reakcija (B) spori stupanj, jednaka je:

$$j_- = 2Fk_B\theta^2 . \quad (6.25)$$

Prekrivenost elektrodne površine adsorbiranim vodikovim atomima može se odrediti jednadžbom:

$$\frac{d\theta}{dt} = \bar{k}_A c_{H^+} (1 - \theta) - \bar{k}_A \theta - 2k_B \theta^2 \quad (6.26)$$

uz pretpostavku o stacionarnom stanju sustava,  $d\theta / dt = 0$ , dobiva se:

$$\bar{k}_A c_{H^+} (1 - \theta) - \bar{k}_A \theta - 2k_B \theta^2 = 0 \quad (6.27)$$

Za sve praktične uvjete u kojima je reakcija (B) spori stupanj zadnji član jednadžbe (6.27) može se zanemariti (situacija je identična kao i kada reakciju (A) razmatramo kao pred-ravnotežno stanje koje prethodi sporom stupnju, tj. reakciji (B)):

$$\bar{k}_A c_{H^+} (1 - \theta) = \bar{k}_A \theta \quad (6.28)$$

Uzimajući u obzir ovisnost dviju konstanti brzina o potencijalu (uz uobičajenu pretpostavku da su koeficijenti prijelaza jednaki 0,5), slijedi:

$$k_A \exp(-0,5FE / RT) c_{H^+} (1 - \theta) = k'_A \exp(0,5FE / RT) \theta \quad (6.29)$$

i

$$\theta = \frac{K c_{H^+} \exp(-FE / RT)}{1 + K c_{H^+} \exp(-FE / RT)}, \quad (6.30)$$

gdje je  $K$  omjer konstanti,  $k'_A / k_A$ . Ovaj izraz ima dva granična oblika:

(a) Za područje nižih prenapona  $1 \gg K c_{H^+} \exp(-FE / RT)$  i

$$\theta \approx K c_{H^+} \exp(-FE / RT) \quad (6.31)$$

(b) Za područje visokih prenapona:

$$\theta \rightarrow 1 \quad (6.32)$$

**Za područje nižih prenapona** odnos gustoće struje prema potencijalu,  $j$  vs.  $E$ , može se dobiti zamjenom jednadžbe (6.31) u jednadžbu (6.25), tj.:

$$j_- = 2Fk_B K^2 (c_{H^+})^2 \exp(-2FE / RT) \quad (6.33)$$

ili:

$$\log j_- = \text{konst.} + 2 \log c_{H^+} - 2FE / 2,3RT. \quad (6.34)$$

Za ovaj mehanizam unutar navedenog područja potencijala **gustoća struje mijenja se s kvadratom koncentracije protona, a Tafelov nagib iznosi 1/30.**

### 6.2.3. Mehanizam II, reakcija (C) kao spori stupanj

Brzina reakcije (C) dana je jednadžbom:

$$v(C) = \vec{k}_c c_{H^+} \theta \quad (6.35)$$

Budući da ovisi o koncentraciji protona i udjelu površine prekrivene adsorbiranim vodikom,  $\vec{k}_c$  je ponovno ovisna o potencijalu jer reakcija uključuje prijelaz elektrona. Gustoća struje kada je reakcija (C) spori stupanj dana je jednadžbom:

$$j_- = F \vec{k}_c c_{H^+} \theta \quad (6.36)$$

Prekrivenost  $\theta$  može se odrediti na isti način kao gore, a primjenjivi su i granični oblici (6.31) i (6.32).

Dakle u području niskih prenapona odnos struja-potencijal može se predvidjeti zamjenom jednadžbe (6.31) u jednadžbu (6.36) te prepoznavanjem tipa ovisnosti  $\vec{k}_c$  o potencijalu, tj.:

$$j_- = F[k_c \exp(-0,5FE/RT)]c_{H^+} [Kc_{H^+} \exp(-EF/RT)] \quad (6.37)$$

$$= Fk_c K(c_{H^+})^2 \exp(-1,5FE/RT) \quad (6.38)$$

ili:

$$\log j_- = \text{konst.} + 2 \log c_{H^+} - 1,5FE/2,3RT \quad (6.39)$$

Kada je korak (C) najsporiji stupanj u reakciji razvijanja vodika, u području nižih prenapona, reakcija je drugog reda u odnosu na protone, a Tafelov nagib iznosi 1/40 mV.

Ako  $\theta \rightarrow 1$ , pri visokim prenaponima, onda u ovom području potencijala gustoća struje slijedi jednadžbu:

$$j_- = Fk_c c_{H^+} \exp(-0,5FE/RT) \quad (6.40)$$

ili:

$$\log j_- = \text{konst.} + \log c_{H^+} - 0,5FE/2,3RT \quad (6.41)$$

***U području visokih prenapona gustoća struje opet je prvog reda u odnosu na protone i daje Tafelov nagib od 1/120 mV.*** Promjena Tafelovog nagiba od vrijednosti 1/40 mV, pri niskim prenaponima, na 1/120 mV pri visokim prenaponima, nađena je na platini.

Tablica 6.2. ukratko prikazuje Tafelove nagibe i red reakcija za razmatrane mehanizme. Premda se predviđaju različita ponašanja, također se može vidjeti da iznesene karakteristike ne ograničavaju mehanizme. Može se zaključiti da je analiza stacionarnog stanja te Tafelov prikaz struja-potencijal karakteristika vrlo informativan u određivanju mehanizma za reakciju razvijanja vodika. S druge strane, za točno određivanje mehanizma potrebno je provesti dodatne eksperimente.

**Tablica 6.2.** Tafelovi nagibi i red reakcija predviđeni za četiri mehanizma 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

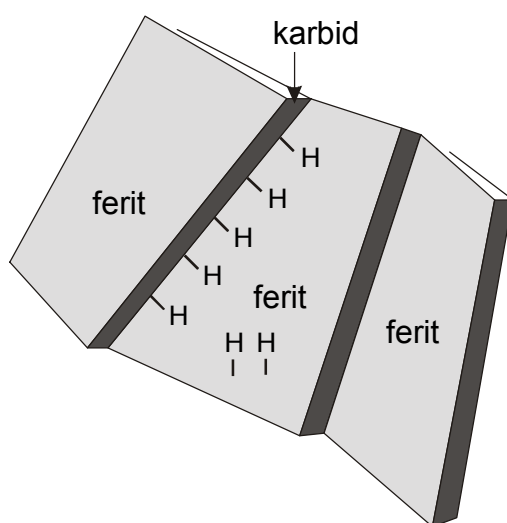
Tablica 6.3. daje vrijednosti gustoća struje izmjene i Tafelovih nagiba reakcije razvijanja vodika za niz metala. Ovi podaci ističu veliku razliku u aktivnosti katoda za taj proces (gustoće struja izmjene razlikuju se za redove veličina!). Kao što je već rečeno na početku poglavlja, takve razlike velika su prednost u elektrokemijskoj tehnologiji budući da je razvijanje H<sub>2</sub> ponekad poželjno, a ponekad smetnja. *Platinski metali smatraju se odličnim elektrokatalizatorima za razvijanje vodika. Živa, kadmij i olovo 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.*

**Tablica 6.3.** Vrijednosti gustoća struje izmjene i Tafelovih nagiba reakcije razvijanja vodika za niz različitih metala

Metal	$\log j_0 / \text{Am}^{-2}$	Tafelov nagib / mV
Ag	-2,4	120
Au	-1,7	120
Cd	-8,0	120
Co	-0,9	120
Cr	-2,4	120
Cu	-3,4	120
Fe	-1,8	120
Hg	-7,9	120
Ni	-1,2	120
Pb	-8,6	120
Pd	+1,6	30
Pt	+0,7	30
Rh	+1,5	60
Ru	+0,7	120
Sn	-5,2	120
Ti	-2,9	120
W	-2,4	60
Zn	-6,5	120

#### 6.2.4. Anomalni Tafelovi nagibi

»Normalni«, odnosno uobičajeni Tafelovi nagibi i njihova povezanost sa specifičnim mehanizmima uključuje pretpostavku da Langmuirova adsorpcijska izoterma vrijedi za ravnotežni stupanj u reakciji, koji prethodi najsporijem stupnju. Kod niskih prekrivenosti površine adsorbiranim vodikom ( $\theta < 0,1$ ) sve izoterme daju linearnu ovisnost  $\theta$  o koncentraciji. Međutim, za  $0,1 < \theta < 0,9$  oblik izoterme pokazuje razlike u odnosima između struje i potencijala od onih očekivanih. Ta promjena u  $\theta$  s potencijalom povratno daje  $\alpha$ , a time i Tafelove nagibe različite od normalnih (ili niskih prekrivenosti). Flitt i Bockris anomalne Tafelove nagibe (veće od  $1/200$  mV, dok je »normalni«  $1/120$  mV) dobivene na čeliku za reakciju razvijanja vodika objasnili su pretpostavkom da se spori stupanj reakcije događa na karbid-feritnoj međufaznoj granici, sl. 6.6. Primjenom Temkinove izoterme u kinetičkom računu, Flitt i Bockris pokazali su da, kada je  $0,3 < \theta < 0,8$ , Tafelov nagib iznosi  $\approx 1/200$  mV, a da su u spori stupanj reakcije razvijanja vodika, na heterogenoj površini, uključene reakcije rekombinacije (B) i elektrokemijske desorpcije (C).



**Slika 6.6.** Skica karbid-feritnih međufaznih područja čelika na kojima se odvija reakcija razvijanja vodika. Na karbidnoj fazi spori stupanj je elektrokemijska desorpcija, a na feritnoj fazi reakcija rekombinacije  $H_{ad}$ .



### 6.3. Gorivni članci

#### 6.3.1. Općenito o gorivnim člancima

Gorivni članak je elektrokemijski galvanski članak u kojem se energija elektrokemijske reakcije konvencionalnih goriva (vodika te fosilnih goriva i tvari izvedenih iz njih) s kisikom ili zrakom pretvara izravno i korisno u istosmjernu električnu energiju niskog napona. Pod izravnom pretvorbom podrazumijeva se oksidacija goriva na anodi i redukcija kisika na katodi, dok korisna pretvorba označava dobivanje napona, ne znatno manjeg od maksimalno mogućeg, uz razumno visoke gustoće struje.

Gorivni članak otkrio je Grove 1839. godine i na taj način zacrtao problematiku istraživanja brojnih znanstvenika za više od jednog stoljeća. 1894. godine Ostwald, proučavajući termodinamičke osnove pretvorbe energije, uočava daleko veći termodinamički stupanj djelotvornosti gorivnog članka u odnosu na izravno kemijsko izgaranje goriva, budući da procesi u gorivnim člancima ne podliježu ograničenjima Carnotovog procesa. Prva tehnički primjenjiva rješenja gorivnih članaka javljaju se tek 1932. godine radom Bacona, a sredinom 50-tih godina ostvareni su prvi gorivni članci pogodni za pogon transportnih sredstava i manjih električnih uređaja. Sredinom 60-tih godina gorivni članci tipa vodik-kisik glavni su sustavi napajanja svemirskih letjelica električnom energijom.

Zbog nedovoljnog poznavanja osnova kinetike i mehanizama elementarnih elektrokemijskih procesa, istraživanja usmjerena prema dobivanju ekonomičnih i tehničkih rješenja gorivnih članaka sporo su napredovala. Ekonomski uvjeti, posebno jeftina energija iz nafte, a kasnije i velike nade u nuklearnu energiju, nisu poticali intenzivna ulaganja u istraživanja gorivnih članaka. Tek akutna energetska kriza početkom 70-tih godina i problemi zagađivanja okoliša daju novi impuls istraživanjima tih ekonomičnih i čistih izvora energije.

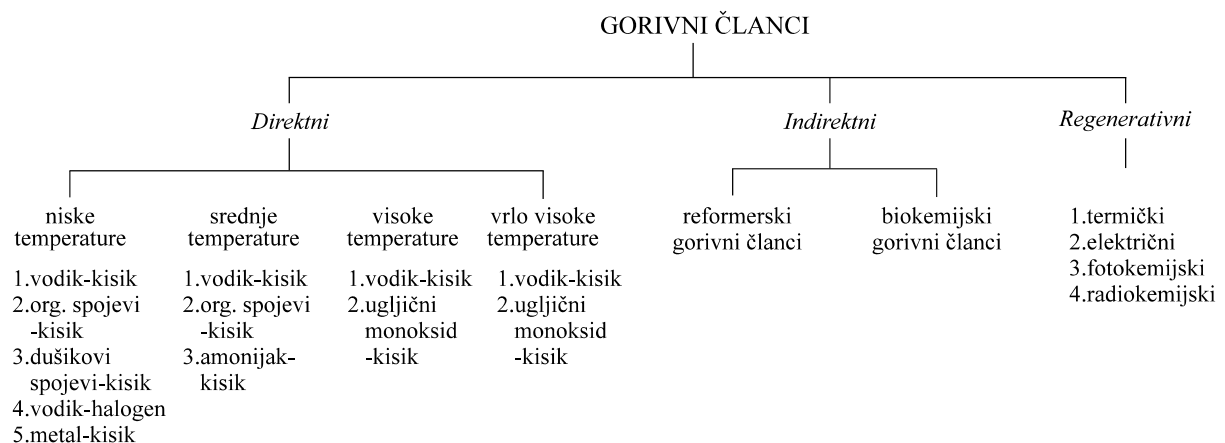
Opravdanost uporabe gorivnih članaka u budućnosti temelji se na:

- *visokom stupnju djelotvornosti.* Iako je ukupni stupanj djelotvornosti gorivnog članka (definiran kao umnožak termodinamičkog, naponskog i Faradayskog stupnja djelotvornosti) niži od termodinamičkog, uglavnom zbog unutrašnjeg pada napona i nepoželjnih promjena koje se događaju unutar gorivnog članka tijekom rada, ukupni stupanj djelotvornosti gorivnog članka znatno je viši nego u svim do sada upotrebljavanim termičkim procesima za proizvodnju električne energije. Najviši do

sada postignuti ukupni stupanj djelotvornosti gorivnog članka (tipa vodik-kisik) jest oko 0,6. Radi usporedbe, maksimalni ukupni stupanj djelotvornosti diesel-motora s unutrašnjim sagorijevanjem iznosi 0,42, dok je kod otto-motora još manji (do 0,32). Konvencionalne elektrane imaju ukupni stupanj djelotvornosti od 0,35-0,40, a nuklearne od 0,30-0,32. Masena gustoća energije koju mogu postići gorivni članci kreće se između 5,2 kWh kg<sup>-1</sup> za gorivni članak na etanol i 32,8 kWh kg<sup>-1</sup> za vodik-kisik gorivni članak, dok najbolji olovni akumulatori daju masenu gustoću energije od 0,035 kWh kg<sup>-1</sup>.

- *malom negativnom utjecaju na okolinu.* Količina otpadne topline iz gorivnih članaka manja je nego iz konvencionalnih postrojenja, a produkti izgaranja ne sadrže štetne sastojke, pogotovo kada je gorivo vodik. Sastav produkata kada u gorivu ima ugljika, ovisi o postignutoj potpunosti izgaranja (u idealnom slučaju konačni bi produkt trebao biti samo CO<sub>2</sub>). Gorivni članci, osim toga, nemaju pokretnih dijelova i rade gotovo bešumno.

Podjela gorivnih članaka prema načinu rada te prema temperaturnom području predviđenom za njihov rad dana je na Sl. 6.7.



**Slika 6.7.** Podjela gorivnih članaka prema načinu rada i temperaturnom području rada.

Zahtjevi koji se postavljaju za rad dobrog gorivnog članka vrlo su visoki. Oksidacija većine goriva u članku treba teći do CO<sub>2</sub> i/ili H<sub>2</sub>O, a rad bi se trebao odvijati kontinuirano najmanje nekoliko mjeseci bez podešavanja. Reaktivnost gorivnog članka sa stehiometrijskog aspekta definirana je maksimalnom količinom elektriciteta, koja se može dobiti jedino u slučaju da su konačni produkti CO<sub>2</sub> i/ili H<sub>2</sub>O, bez sporednih štetnih produkata (npr. CO,

COOH, HCHO i sl.), dok je s kinetičkog aspekta definirana visokom elektrodnom aktivnošću. Zahtjev za reaktivnošću gorivnog članka uključuje poznavanje i utjecaj na brzine i mehanizme elektrodnih reakcija. Na tom su području provedena mnoga istraživanja radi poboljšanja učinkovitosti gorivnih članaka, što je moguće postići na nekoliko načina:

1. povećanjem kontaktne površine plin/elektroda/elektrolit (uporabom poroznih elektroda);
2. uporabom elektrokatalizatora ili kao elektrodnog materijala ili ugrađivanjem u njih;
3. odabirom što pogodnijeg elektrolita;
4. povećanjem tlaka i temperature;
5. pravilnim odabirom i/ili kemijskom modifikacijom goriva.

Uz sve već navedene prednosti gorivnih članaka nad drugim načinima dobivanja energije, oni još uvijek nisu uvedeni u široku primjenu. Za sada se upotrebljavaju isključivo u svemirskim letjelicama i u neke vojne svrhe, dakle tamo gdje niska nabavna cijena nije primarna, ali u novije vrijeme i u gradskom prijevozu izrazito zagađenih ili bogatih gradova. Prije široke komercijalne proizvodnje gorivnih članaka potrebno je riješiti dva ključna problema: prvi je vezan uz izbor elektrodnih materijala (ograničen isključivo na plemenite metale), a drugi uz trajnost i pouzdanost gorivnih članaka. Rješenja oba problema vezana su uz katalitičku aktivnost elektrodne površine, tj. uz mogućnost njenog obnavljanja nakon trovanja katalitičkim otrovima (nečistoćama iz goriva ili međuproduktima reakcije).

### **6.3.2. Elektrode za gorivne članke**

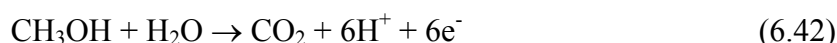
U gorivnom članku pri radnim uvjetima niti gorivo trošeno na anodi niti kisik na katodi ne provode elektrone. Stoga moraju postojati elektrode koje su dobro elektronski vodljive, ali one same moraju proći minimalnu kemijsku promjenu. Površina elektrode mora katalizirati elektrokemijsku reakciju adsorbiranjem i disociranjem reaktanata te brzim desorbiranjem produkata reakcije. Brojni se zahtjevi postavljaju za dobar elektrokatalizator. Ponajprije, elektroda mora biti selektivna za željenu reakciju, za koju bi se na elektrodi trebale postizati velike vrijednosti gustoće struje izmjene, odnosno male vrijednosti nagiba Tafelovog pravca. Od elektrode se traže dobra mehanička svojstva, tako da se mogu izraditi u željenom obliku, s velikom specifičnom površinom i određenom veličinom pora. Elektrode ne smiju korodirati u elektrolitu gorivnog članka, ali su štetni i zaštitni oksidni slojevi koji pružaju otpor prijelazu elektrona. Osim toga, elektrodni materijal treba biti ekološki prihvatljiv i po mogućnosti niske nabavne cijene. Sve ove zahtjeve, izuzev posljednjeg,

ispunjavaju jedino plemeniti metali, kao što su platina, paladij, rodij, rutenij i do neke mjere nikal za anode i srebro za katode. Budući da su plemeniti metali skupi i nema ih dovoljno, pokušava se pronaći prikladniji oblik za primjenu, npr. fine disperzije metala u matrici polimera (npr. polietilena ili teflona) na vodljivom nosaču od nekog neplemenitog metala.

### 6.3.3. Gorivni članak s direktnim sagorijevanjem metanola (DMFC)

Iako je gorivni članak tipa vodik-kisik do sada najbolje istražen od svih gorivnih članaka, osnovni problem - skladištenje vodika još uvijek nije riješen na zadovoljavajuć način. Da bi se izbjeglo skladištenje vodika, najbolje je rješenje izravno sagorijevanje goriva. Među svim do danas ispitivanim gorivima (oktan, mravlja kiselina, formaldehid, etilen, propilen, metanol, etanol, propanol, hidrazin, amonijak, itd.) najbolja svojstva za primjenu ima metanol. Metanol je vrlo reaktivno gorivo pri niskim temperaturama zbog: (i) niskog sadržaja ugljika, (ii) hidroksidne grupe koja se lako oksidira te (iii) vrlo dobre topljivosti u vodenim elektrolitima. Osim toga, lako je dostupan i nije preskup. Po tim svojstvima s metanolom se može usporediti jedino formaldehid, koji je za praktičnu primjenu daleko manje interesantan zbog niskog sadržaja energije. Princip rada metanolnog članka s direktnim sagorijevanjem prikazan je na sl. 6.8.

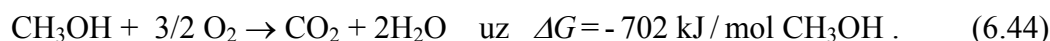
Elektrokemijske reakcije uključene u proces oksidacije metanola su, na anodi:



i na katodi:



tako da ukupna reakcija odgovara kemijskoj oksidaciji metanola:



Elektromotorna sila u termodinamičkoj ravnoteži jednaka je:

$$E_{\text{MS}} = -\frac{\Delta G}{6F} = \frac{702 \times 10^3}{6 \times 96500} = 1,21 \text{ V} \quad (6.45)$$

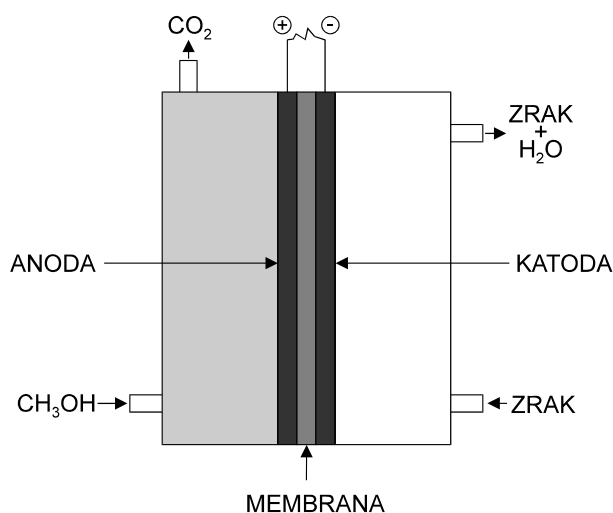
i odgovarajuća masena gustoća energije:

$$W = \frac{(-\Delta G)}{3600 \times M} = \frac{702}{3600 \times 0,032} = 6,09 \text{ kWh kg}^{-1} \quad (6.46)$$

(gdje  $M$  označava molarnu masu metanola), pod uvjetom da je oksidacija do  $\text{CO}_2$  potpuna.

Uobičajena je radna temperatura gorivnog članka s direktnim sagorijevanjem metanola 60 °C, da bi se izbjegao previsok tlak pare metanola (pri atmosferskom tlaku vrelište metanola je na 65 °C).

Idealan elektrolit za metanol trebao bi imati dobru vodljivost, ne bi smio uzrokovati koroziju članka ili katalitičkog materijala, niti sudjelovati u sporednim reakcijama itd. Zbog toga se na prvi pogled čini da bi alkalni elektroliti trebali pružiti bolje uvijete za rad gorivnog članka od kiselih. Međutim, taloženje karbonata, kao i opadanje pH vrijednost s vremenom znatno umanjuju struje oksidacije metanola. Stoga se u članku rabi kiseli elektrolit, iz kojeg je CO<sub>2</sub>, nastao reakcijom oksidacije, istisnut. U kiseloj sredini izbor katalizatora vrlo je ograničen. Jedini aktivni katalizatori za direktnu oksidaciju metanola u kiseloj sredini su platina i legure na osnovi platine.



Slika 6.8. Princip rada gorivnog članka s direktnim sagorijevanjem metanola.

## 6.4. Elektrokemijska korozija metala

### 6.4.1. Termodinamika elektrokemijske korozije metala

Elektrokemijska priroda korozije može se zorno prikazati djelovanjem klorovodične kiseline na cink. Ako se cink uroni u razrijeđenu klorovodičnu kiselinu, dolazi do reakcije u kojoj se razvija vodik, a cink otapa stvarajući topljivi cinkov klorid. Budući da kloridni ion nije uključen u reakciju, reakcija se može pojednostavniti:



Jednadžba (6.47) može se raščlaniti na dvije reakcije koje se odvijaju na površini cinka, oksidaciju cinka (anodna reakcija):

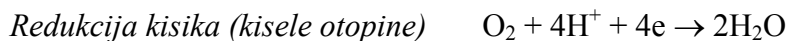


i redukciju vodikovih iona (katodna reakcija):



Reakcije (6.48) i (6.49) su parcijalne reakcije – obje se moraju odvijati istovremeno i s istom brzinom na površini metala. Kada taj uvjet ne bi bio ispunjen, metal bi se spontano električki nabio, što je gotovo nemoguće. To dovodi do jedne od najvažnijih postavki korozije: **za vrijeme korozije metala brzina oksidacije jednaka je brzini redukcije** (u smislu stvaranja i trošenja elektrona).

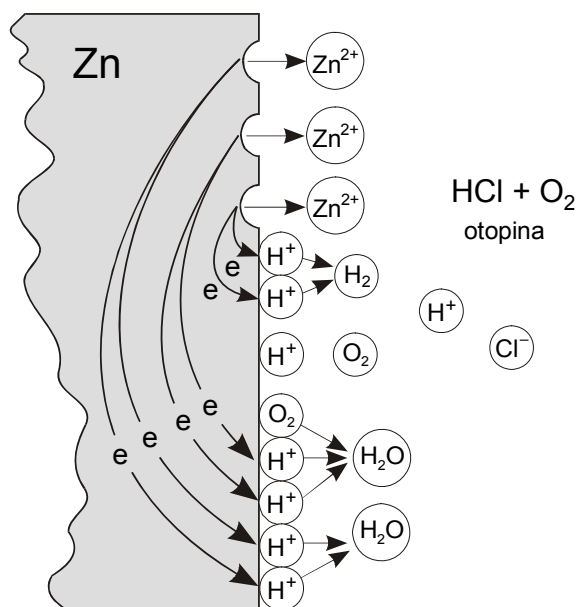
Kada je u elektrolitnoj otopini prisutan otopljeni kisik, moguće je istovremeno odvijanje dviju katodnih reakcija: razvijanje vodika i redukcija kisika (kao što je skicom prikazano na sl. 6.9):



Budući da brzine reakcija oksidacije i redukcije moraju biti jednake, povećanje ukupne brzine redukcije ubrzava i otapanje cinka. Stoga će kisele otopine koje sadrže otopljeni kisik biti korozivski agresivnije, tj korozivnije od običnih kiselina. Ovdje atom cinka prelazi u cinkov ion, a elektroni koji ostaju u metalu odmah se troše na redukciju vodikovih iona ili redukciju otopljenih molekula kisika. Zbog jasnoće sl. 6.9. prikazuje reakcije korozijskog procesa odvojeno. Jesu li ovi procesi stvarno odvojeni ili se odvijaju na istom mjestu na površini, ne utječe na gornju postavku o očuvanju naboja. U nekim korozivskim reakcijama, reakcija oksidacije odvija se ravnomjerno na površini, dok je u drugim slučajevima lokalizirana i odvija se na specifičnim mjestima.

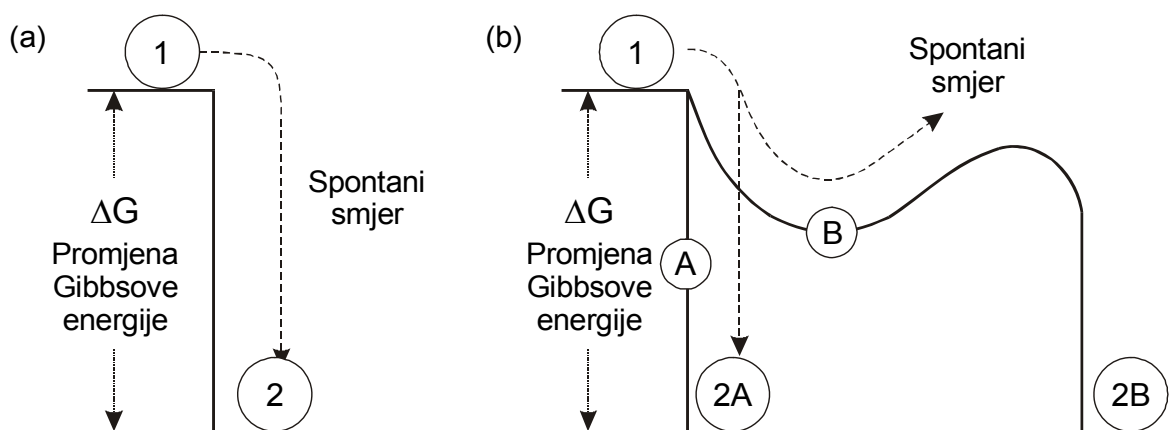
Korozija cinka u klorovodičnoj kiselini elektrokemijski je proces, tj. bilo koja reakcija koja se može razdijeliti u dvije (ili više) parcijalnih reakcija oksidacije i redukcije, naziva se elektrokemijskom reakcijom. Raščlanjivanje korozije ili drugih elektrokemijskih reakcija u parcijalne reakcije čini ih lakše razumljivim.

Korozijski procesi, s kojima se svakodnevno susrećemo i koji rezultiraju pretvaranjem velikog broja korisnih metala u nekorisne, pa i štetne korozijske produkte, u suštini su spontani procesi između metala i komponenti okoline, praćeni negativnom promjenom Gibbsove energije.



**Slika 6.9.** Elektrokemijska korozija cinka u otopini HCl + O<sub>2</sub>.

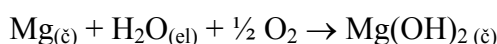
*Termodinamika elektrokemijske korozije metala.* Promjena Gibbsove energije neposredna je mjera maksimalnog rada ili maksimalno korisne električne energije elektrokemijskog sustava. Negativna promjena Gibbsove energije, pri prijelazu sustava iz jednog stanja u drugo, označava gubitak Gibbsove energije i smjer spontanog odvijanja reakcije. U tom slučaju, ako ne djeluju vanjske sile, sustav prelazi u stanje najniže energije. Pri pozitivnoj promjeni Gibbsove energije za prijelaz iz jednog stanja u drugo, potreban je višak energije koji se sustavu dovodi izvana. Ti principi promjene stanja prikazani su na sl. 6.10 (a) pomoću analognog primjera iz mehanike. Pri kretanju od položaja 1 prema položaju 2 kugla gubi jedan dio energije; prijelaz od položaja 1 do položaja 2 spontani je smjer kretanja kugle. Kretanje kugle u obrnutom smjeru, od položaja 2 prema položaju 1, nije spontani smjer i on se odvija uz utrošak energije.



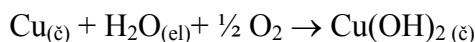
Slika 6.10. Sličnost promjene slobodne entalpije s padom tijela (a) i utjecaj reakcijskog puta na brzinu reakcije (b).

Promjena Gibbsove energije funkcija je stanja i ne ovisi o reakcijskom putu, kao što se vidi na sl. 6.10 (b), koja prikazuje dva reakcijska puta: A i B. Promjena Gibbsove energije pri prijelazu iz stanja 1 u stanje 2A ili 2B po bilo kojem putu je ista. Za prijelaz u stanje 2 putem B potrebno je više vremena, odnosno prijelaz putem B sporiji je nego putem A. Kemijske i korozijske reakcije odvijaju se na potpuno isti način, stoga nije moguće točno predvidjeti brzinu reakcije na osnovi promjene Gibbsove energije. Ta veličina pokazuje svojim predznakom samo smjer odvijanja reakcije, a ne i brzinu reakcije.

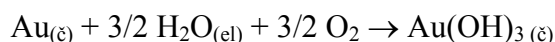
Za reakciju:



promjena Gibbsove energije na 25 °C iznosi  $\Delta G^\circ = -597494 \text{ J mol}^{-1}$ . Negativna vrijednost promjene Gibbsove energije ukazuje na koroziju magnezija u vodi u prisutnosti kisika. Promjena Gibbsove energije za reakciju:



iznosi  $\Delta G^\circ = -119834 \text{ J mol}^{-1}$ . Negativna vrijednost promjene Gibbsove energije pokazuje da bakar nije kemijski stabilan u vodi u prisutnosti kisika. Međutim, za reakciju:



promjena Gibbsove energije iznosi  $\Delta G^\circ = 65783 \text{ J}$ . Pozitivna vrijednost promjene Gibbsove energije pokazatelj je kemijske i korozijske stabilnosti zlata u vodi u prisutnosti kisika. Prema tome, mogućnost pojave elektrokemijske korozije metala određuje se preko predznaka promjene Gibbsove energije reakcije prema kojoj se odvija proces korozije metala. Promjena Gibbsove energije  $\Delta G$  neke elektrokemijske ili korozijske reakcije izračunava se primjenom



jednadžbe (3.25), tj.:

$$\Delta G = -zEE_{MS},$$

gdje je  $z$  broj elektrona izmijenjenih u reakciji,  $F$  Faradayeva konstanta i  $E_{MS}$  elektromotorna sila članka (ravnotežni napon) u kome se odvija elektrokemijska reakcija odnosno elektromotorna sila korozijskog članka.

Najveći broj metala, u normalnim uvjetima upotrebe (u prisutnosti  $O_2$  iz zraka, iona  $H^+$ , agresivnih plinova i sl.), ispunjava taj termodinamički uvjet korozije. Međutim, zahvaljujući relativnoj sporosti tih procesa, korozija ipak ne čini štete koje bi mogla činiti da su reakcije brže. Poznavanjem mehanizma i kinetike korozijskih reakcija može ih se znatno usporiti ili onemogućiti, te na taj način kontrolirati koroziju metala. S obzirom na reakcijski mehanizam svi korozijski procesi mogu se podijeliti u dvije vrste; kemijsku i elektrokemijsku. Kemijska korozija posljedica je odvijanja kemijskih procesa između metala i okoline, i podliježe zakonima kemijske kinetike. *Elektrokemijska korozija posljedica je odvijanja elektrokemijskih reakcija i podliježe zakonima elektrokemijske kinetike.* Bitan uvjet njene pojave jest dodir metala s drugom fazom koja ima osobine elektrolita, pri čemu na metalu dolazi do stvaranja tankog sloja s osobinama elektrokemijskog dvosloja. Ovdje spadaju svi slučajevi korozije u vlažnoj atmosferi, korozija metala uronjenog u elektrolitne otopine, pa i korozija u plinovima na povišenoj temperaturi kod koje korozijski produkti koji se stvaraju na metalu imaju ili ionski ili elektronski karakter vodljivosti. *Više od 95 % štete od korozije posljedica je djelovanja elektrokemijske korozije, a osobito korozije u elektrolitima.* Stoga ćemo se ukratko zadržati na osnovnim kinetičkim fenomenima koji prate elektrolitnu koroziju.

#### 6.4.2. Miješani potencijal

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. Ta ravnoteža iskazuje se kao  $j_+ = |j_-| = j_0$  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. Wagner i Traud razradili su taj 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, odnosno zbroj svih parcijalnih katodnih struja mora biti jednak zbroju svih anodnih struja:

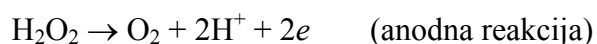
$$\Sigma j_a = \Sigma |j_k|$$

Potencijal koji se uspostavlja na svakoj elektrodi, kada nije polarizirana strujom iz vanjskog izvora, uvjetovan je tom pravilnošću i naziva se **miješani potencijal**. Primjena toga principa mogla bi se pokazati na primjeru korozije metala uz razvijanje vodika, koji je dan na sl. 6.11. Ako bi se u slučaju reakcije razvijanja vodika i u reakciji anodnog otapanja metala pojavljivao samo elektrokemijski prenapon, na oba procesa mogle bi se primijeniti odgovarajuće kinetičke jednadžbe, odnosno u prikazanom koordinatnom sustavu nalazili bi se odgovarajući Tafelovi pravci za svaki pojedinačni proces.

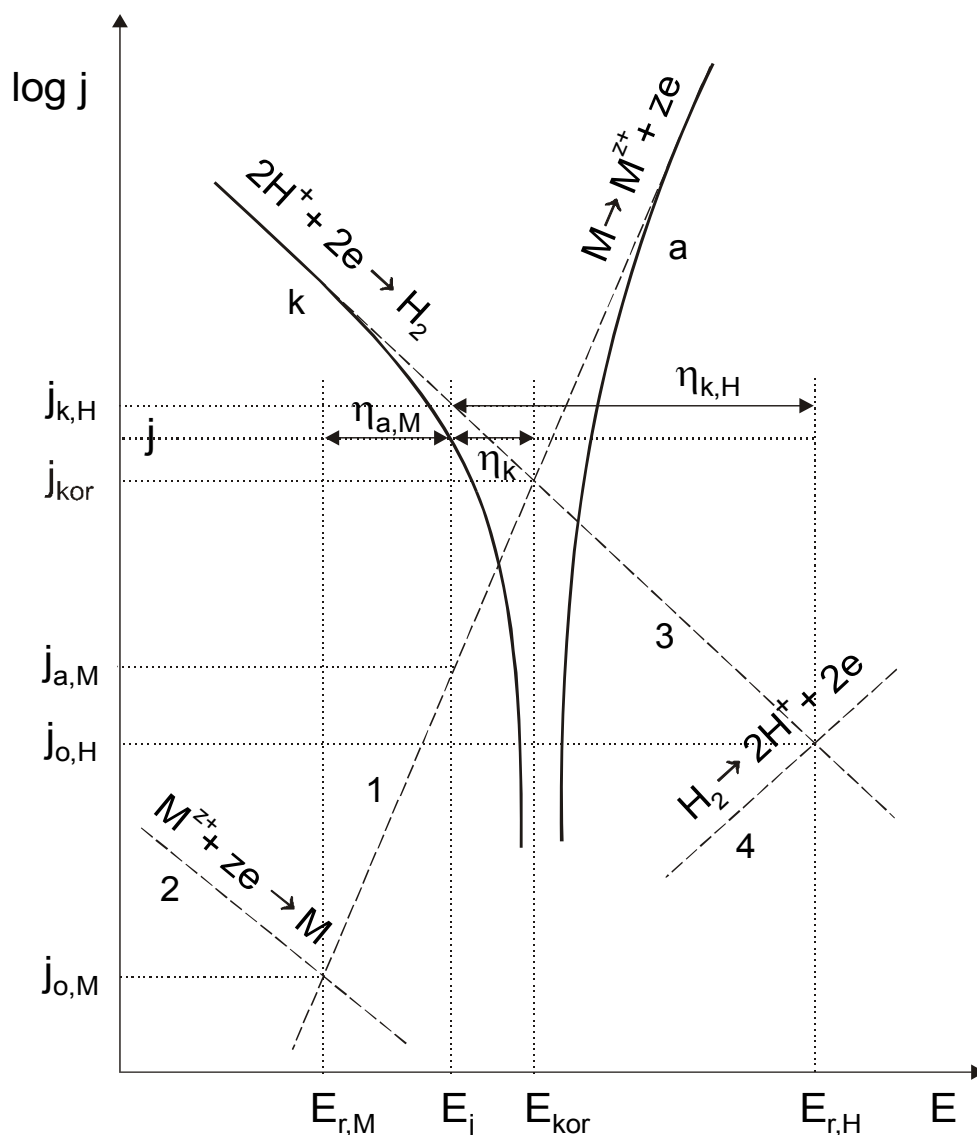
Na sl. 6.11. prikazan je proces otapanja i taloženja nekog elektronegativnog metala (krivulje 1 i 2) s odgovarajućom gustoćom struje izmjene  $j_{o,M}$  i proces razvijanja i ionizacije vodika na istom metalu (krivulje 4 i 3), sa svojom strujom izmjene  $j_{o,H}$ . Parametri tih procesa ovise o svim onim čimbenicima o kojima je već bilo riječi, odnosno o sastavu elektrolita i čistoći metala. Na dijagramu 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 tom 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 mirujućí potencijal**, a označava se s  $E_{kor}$ ,  $E_o$  ili  $E_{ok}$ . Anodna struja otapanja metala koja odgovara tom potencijalu naziva se **korozijskom strujom** i ona je direktna mjera brzine korozije pri danim uvjetima. U korozijskoj kinetici elektrodnih reakcija stacionarno stanje sustava definirano je sljedećim uvjetom:

$$\Sigma j_a = \Sigma j_k = j_{kor} \quad (6.50)$$

Na potencijalu otvorenog kruga na elektrodi mogu se uspostavljati i druge vrste miješanog potencijala, ukoliko je ispunjen uvjet o mogućnosti istovremenog odvijanja dva suprotna elektrokemijska procesa. Tako je, npr., Gerischer pokazao da je katalitičko razlaganje vodikovog peroksida na pojedinim metalima (Pt, Pd, Ag i dr.) posljedica dva suprotna elektrokemijska procesa koji se na površini metala odvijaju jednakim brzinama:



pri čemu se na metalu uspostavlja stabilna vrijednost miješanog potencijala, čija brojčana vrijednost ovisi o koncentraciji  $\text{H}_2\text{O}_2$  i iona  $\text{H}^+$ .



**Slika 6.11.** 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.

*Wagner-Traudova teorija miješanog potencijala zapravo je samo dosljedna primjena istih principa, primijenjenih pri definiranju ravnotežnog potencijala za jednostavan elektrodni sustav, kada je taj potencijal bio određen jednakošću parcijalne katodne i anodne struje za promatranu reakciju (vidi sl. 5.16). Prema tome, ravnotežni potencijal može se shvatiti šire kao miješani potencijal elektrode, kod koje samo jedan proces određuje elektrodnu kinetiku, dok drugi, iako postoje, nemaju bitnog utjecaja, odnosno vrlo su spori.*

Sve što je ovdje rečeno o koroziji uz razvijanje vodika, odnosno kada je katodni proces reakcija razvijanja vodika, odnosi se i na bilo koji drugi slučaj elektrolitne korozije koji se može od ovoga razlikovati samo po vrsti katodne reakcije i kinetici njenog odvijanja (npr. redukcija  $O_2$ ,  $Fe^{3+}$ , itd.). Bitan uvjet pri tome je termodinamički uvjet korozije, tj. ***ravnotežni potencijal katodnog procesa mora biti pozitivniji od ravnotežnog potencijala metala u razmatranoj elektrolitno otopini***, određenog sastava i pH vrijednosti. Stoga, ukoliko se želi dobiti ravnotežni potencijal neke elektrode od metala koji je po tablici standardnih potencijala (vidi tablicu 3.3) elektronegativniji od vodika, nužno je tako podesiti pH otopine i koncentraciju metalnih iona da ravnotežni potencijal izlučivanja vodika u toj otopini bude negativniji od ravnotežnog potencijala metala. U nekim slučajevima to je nemoguće, budući da povećanje pH - kojim se pomiče ravnotežni vodikov potencijal - može dovesti do stvaranja metalnog hidroksida odnosno oksida a time i do pomicanja ravnotežnog potencijala metala (zbog smanjenja koncentracije iona metala) u istom smjeru. U kiselim i slabo kiselim otopinama svi ti metali podliježu procesu korozije uz razvijanje vodika, pri čemu se na metalu uspostavlja korozijski potencijal. U prisutnosti kisika, naravno, odvijat će se istovremeno i korozija uz utrošak kisika.

### **6.4.3. Vanjski utjecaji na korozijske procese: stacionarne polarizacijske krivulje**

Na korozijske procese može se djelovati polariziranjem elektrode pomoću vanjskog električnog kruga, ili takvom izmjenom sastava elektrolita koja utječe ili na parametre katodnog ili anodnog procesa (struju izmjene, korozijsku struju, prenapone, polarizaciju, nagibe polarizacijskih krivulja).

Polarizacijske krivulje (gustoća struje-potencijal krivulje) za parcijalne anodne i katodne procese, ucrtane isprekidanim linijama na sl. 6.11., nisu izravno dostupne eksperimentalnom određivanju. U kratkom vremenu nakon uspostavljanja dodira između metala i korozivne okoline na elektrodi se uspostavlja korozijski potencijal  $E_{kor}$ , a metal korodira određenom korozijskom strujom  $j_{kor}$ . Ako se elektroda katodno polarizira različitim gustoćama struje, dobit će se polarizacijska krivulja  $k$  označena punom linijom. Slično tome, ako se elektroda pod istim uvjetima polarizira anodno, dobit će se krivulja  $a$ . Iz istih razloga kao i u slučaju prikazanom na sl. 5.16. (vanjska struja  $j$  jednaka je razlici parcijalnih struja  $j_a$  i  $j_k$ ) dobiva se ovisnost prenapona o gustoći struje, koja se pri većim gustoćama asimptotski približava linearnoj Tafelovoj ovisnosti.

Dijagram na sl. 6.11. također pokazuje da se korozijska struja može odrediti ekstrapolacijom linearnih dijelova polarizacijskih krivulja, tj. Tafelovih pravaca do točke međusobnog presjeka, na korozijskom potencijalu. Ako se elektroda polarizira katodno, nekom gustoćom struje  $j$ , postići će se neki elektrodni potencijal, na sl. 6.11. označen kao  $E_j$ . Na tom primjeru može se jasno uočiti prednost Vetterovog prijedloga za razlikovanje pojmova prenapona i polarizacije (vidi poglavlje 5.1). Pri katodnoj polarizaciji,  $\eta_k = (E_j - E_{kor})$ , razlikujemo 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 toj vrijednosti katodne polarizacije vanjska struja je:

$$j = j_{a,M} - j_{k,H} \quad (6.51)$$

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

Iz toga dalje slijede tri važne činjenice. Prvo, pri katodnoj polarizaciji elektrode koja korodira, sve do potencijala koji odgovara ravnotežnom potencijalu  $E_{r,M}$  metala, jedini katodni proces na elektrodi je razvijanje vodika. Drugo, katodno taloženje metala nastupa tek pri potencijalima negativnijim od ravnotežnog potencijala metala, i to *istovremeno* uz razvijanje vodika (iskorištenje struje za taloženje metala uvijek je manje od 100 %). Treće, s povećanjem katodne polarizacije smanjuje se anodna struja otapanja metala  $j_{a,M}$ , a time i brzina korozije metala. *Ta pojava je temeljni princip katodne i protektorske zaštite metala od korozije.*

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 te pojedinačne procese što *veći*, imat će za rezultat presjek tih krivulja (Tafelovih pravaca) kod manjih vrijednosti gustoća struje, a time će i brzina korozije biti manja. To se može postići smanjenjem koncentracije elektroaktivne vrste koja sudjeluje u katodnoj reakciji (u ovom primjeru iona  $H^+$ ). Primjerice, povećanjem pH vrijednosti otopine kao rezultat adsorpcije  $OH^-$  iona, ili direktne reakcije s metalnim ionima, na površini metala stvara se film odgovarajućeg metalnog oksid-hidroksida, koji sprečava daljnje otapanje metala i uzrokuje prijelaz metala iz aktivnog stanja korozije u pasivno stanje. Isti efekt može se postići ako se u otopinu dodaju aditivi koji se na površini metala mogu adsorbirati, i na taj način inhibirati ili katodnu ili anodnu reakciju, ili istovremeno obje (vidi poglavlje 6.4.6). Krajnji rezultat opet će biti smanjenje korozije

metala. Kao inhibitori upotrebljavaju se razni organski spojevi koji su pri tim potencijalima stabilni, kao što su derivati heterocikličkih spojeva, amini i dr.

#### 6.4.4. 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:

$$j = j_{kor} \left\{ \exp \left[ \frac{2,3(E - E_{kor})}{b_a} \right] - \exp \left[ -\frac{2,3(E - E_{kor})}{b_k} \right] \right\}, \quad (6.52)$$

koja je u svojoj suštini **Butler-Volmerova jednačba** (5.34). U jednačbi (6.52)  $j$  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. Gustoća struje-potencijal krivulja koju opisuje jednačba (6.52) prikazana je na sl. 6.12. punom linijom. Prema Vetterovoj definiciji razlika potencijala u eksponencijalnim članovima ( $E = E_{kor}$ ) predstavlja polarizaciju elektrode:

$$\eta = E - E_{kor} . \quad (6.53)$$

Eksponencijalna ovisnost između struje polarizacije i prenapona pri  $|\eta| = |E - E_{kor}| \gg RT/F$  dovodi do toga da jedan član u jednačbi (6.52) postaje zanemariv u odnosu na drugi, pa jednačba (6.52) prelazi u Tafelovu jednačbu (5.5):

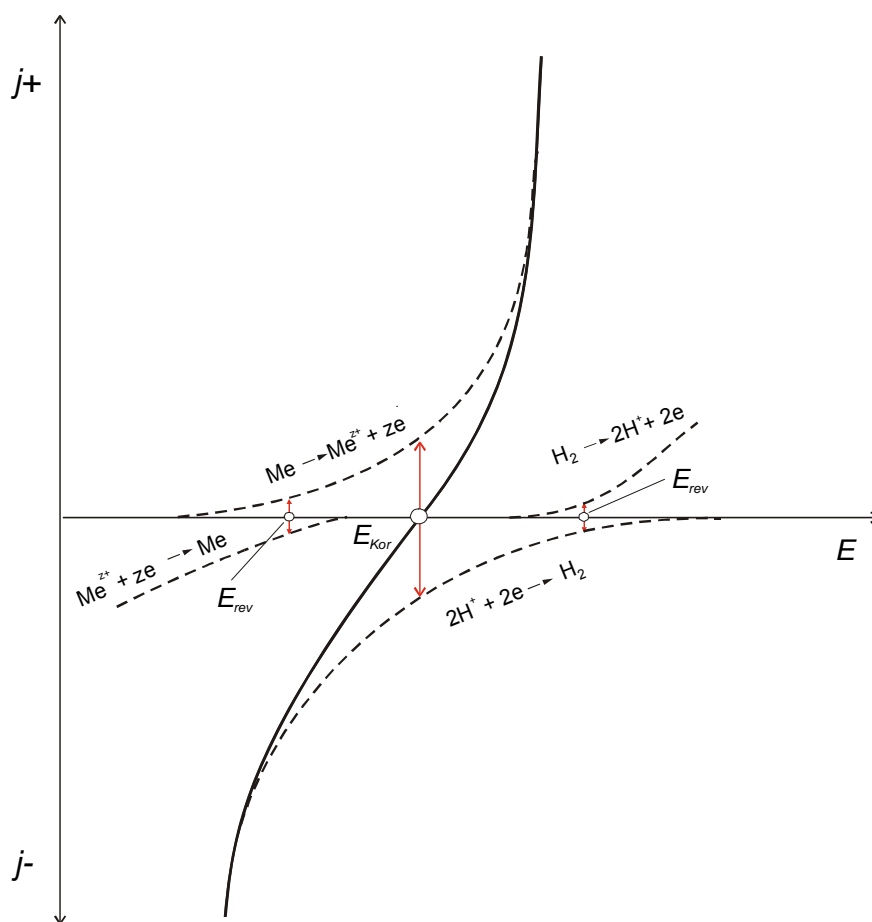
$$\eta = a \pm b \log j$$

Slijedi zaključak da se Tafelova ovisnost eksperimentalno može naći samo u području većih polarizacija. To se vidi i na sl. 6.11. gdje se krivulje ovisnosti vanjske struje o potencijalu asimptotski približavaju pravim linearnim ovisnostima. Ekstrapolacija anodne ili katodne polarizacijske krivulje do korozijskog potencijala  $E = E_{kor}$  daje izravno gustoću korozijske struje:

$$j_{kor} = \sum_j (j_+, j)_{E=E_{kor}} = \sum_j (j_-, j)_{E=E_{kor}} . \quad (6.54)$$

Ekstrapolacijska procedura vrlo je primjenljiva u slučaju reakcija koje su kontrolirane prijelazom naboja i koje daju dobro definirane Tafelove pravce. *Određivanje brzine korozije tzv. Tafelovom metodom* temelji se je na elektrokemijskoj teoriji korozijskih procesa, koju su

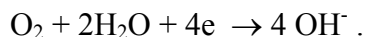
razvili Wagner i Traud. Njihovo objašnjenje pojava pri elektrokemijskoj koroziji, pored suštinskog doprinosa razumijevanju korozijskih procesa i dovođenja hipoteze o radu lokalnih članaka u realne okvire, omogućilo je elektrokemijsko određivanje brzine korozije ekstrapolacijom Tafelovih pravaca anodne i katodne polarizacijske krivulje do međusobnog presjeka, na korozijskom potencijalu. Brzina ravnomjerne korozije metala u mineralnim kiselinama određena prema jednadžbama (6.52 i 6.54) vrlo dobro se slaže s onom dobivenom mjerenjima gubitka težine.



**Slika 6.12.** 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.

Međutim, u slabo kiselim korozivnim medijima koji sadrže kisik, neutralnim ili slabo alkalnim, gustoća korozijske struje često je određena difuzijom kontroliranim procesom redukcije kisika:  $j_{kor} = j_{d,O_2}$ , gdje  $j_{d,O_2}$  predstavlja gustoću granične difuzijske struje redukcije kisika. Na sl. 6.13. prikazane su polarizacijske krivulje (anodne i katodne) za željezo i bakar u neutralnoj elektrolitnoj otopini u prisutnosti otopljenog kisika.

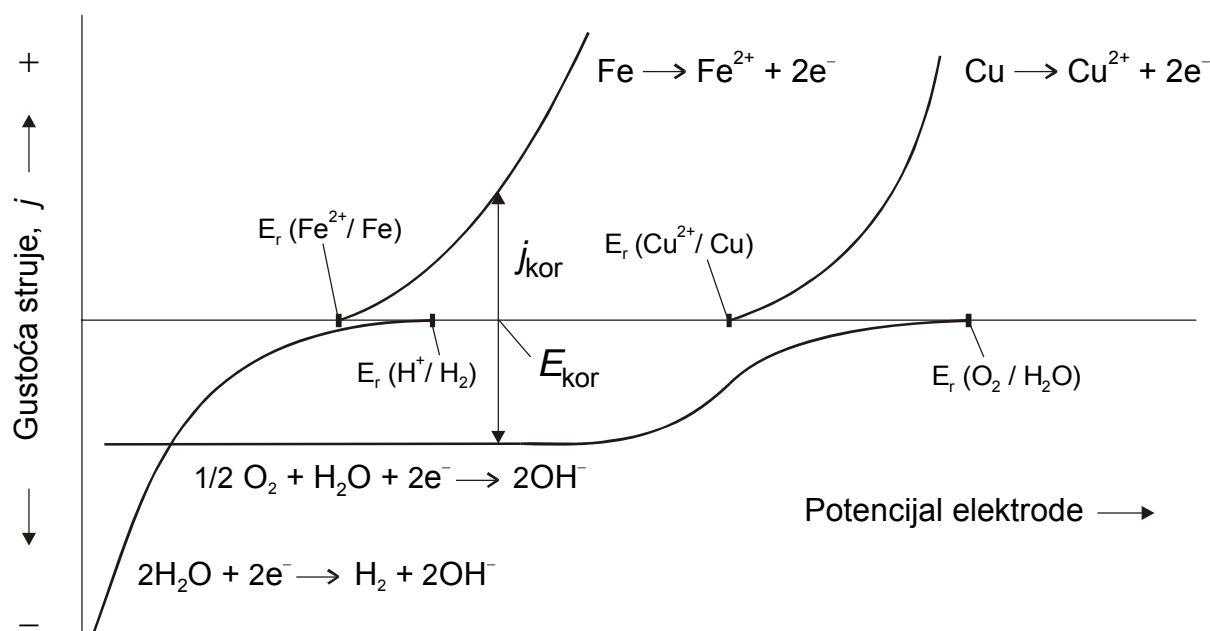
Eksponencijalna ovisnost anodnih struja o potencijalu pokazuje da su procesi otapanja oba metala pod kontrolom prijenosa naboja. Katodni proces je redukcija kisika:



Neovisnost katodne struje o potencijalu, tj. pojava granične struje upućuje na spori proces kontroliran prijenosom elektroaktivne vrste do elektrodne površine, dok je izmjena naboja na elektrodi brzi proces. U uvjetima konvektivne difuzije granična difuzijska struja  $j_{d,\text{O}_2}$ , prema poznatoj relaciji (5.146), jednaka je:

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

i ovisi o koncentraciji otopljenog kisika i debljini difuzijskog sloja.



**Slika 6.13.** Polarizacijske krivulje snimljene na elektrodama od željeza i bakra u neutralnoj elektrolitnoj otopini. Katodne krivulje odgovaraju redukciji kisika (pod kontrolom difuzije) i kod negativnih potencijala redukciji vodika (pod kontrolom prijenosa naboja).

Na sl. 6.13. također se jasno vidi da je gustoća korozivne struje jednaka graničnoj difuzijskoj struji redukcije  $\text{O}_2$ , tj.  $j_{\text{kor}} = j_{d,\text{O}_2}$ . Intenziviranjem miješanja ili protoka elektrolitne otopine uz elektrodu, kao i povećanjem koncentracije otopljenog kisika povećava se i brzina korozije željeza i bakra. Treba reći da su u praksi češći slučajevi kisikove korozije, koji se odvijaju u uvjetima nestacionarne difuzije (vidi poglavlje 5.3), kao što je korozija velikih metalnih površina u moru (platforme, brodovi). Pod tim uvjetima na površini korodirajućeg metala



može se stvarati voluminozni porozni sloj korozivnih produkata. Zbog toga brzina korozije jako ovisi o hidrodinamičkim uvjetima i o vremenu izlaganja metalne konstrukcije korozivnom okolišu.

Tafelova metoda analize korozivnih kinetičkih parametara zahtijeva snimanje struja – potencijal karakteristika u širokom području potencijala, tj. polarizacija, pri čemu je  $|\eta| = |E - E_{kor}| \gg RT/F$ . Velike polarizacije mogu biti uzrokom ireverzibilnih promjena u korozivnom sustavu i iskrivljavanja rezultata zbog apsorpcije vodika (pojava vodikove krtosti metala) i nekontroliranog povećanja hrapavosti elektrodne površine kao posljedice intenzivnog otapanja metala ili razvijanja kisika. Te promjene u korozivnom sustavu zbog velike amplitude polarizacijskog (naponskog) signala moguće je izbjeći analizom korozivnih kinetičkih parametara u blizini korozivnog potencijala, pri čemu se primjenjuje tzv. metoda linearne polarizacije ( $|\eta| = \pm 5-10 \text{ mV } E_{kor}$ ) ili metoda polarizacijskog otpora  $R_p$ .

*Polarizacijski otpor*  $R_p$  definiran je kao tangenta polarizacijske krivulje na korozivnom potencijalu, tj. kada  $\eta \rightarrow 0$  (sl. 6.12) i može se mjeriti pod stacionarnim i nestacionarnim uvjetima polarizacije, primjenjujući niske amplitude naponskog signala,  $|\eta| = \pm 5-10 \text{ mV vs. } E_{kor}$ :

$$R_p = \left( \frac{dE}{dj} \right)_{E=E_{kor}} \quad (6.55)$$

U području niskih vrijednosti prenapona eksperimentalni rezultati mogu se opisati samo primjenom Butler-Volmerove jednadžbe (6.52). Za prenapone od 5-10 mV može se s dovoljnom točnošću izvesti tzv. linearna aproksimacija ako se eksponencijalni članovi razvijaju u niz ( $e^x = 1 + x + \frac{1}{2} x^2 + \dots$ ) i zamijene u jednadžbi (6.52). Nakon sređivanja dobiva se jednadžba oblika

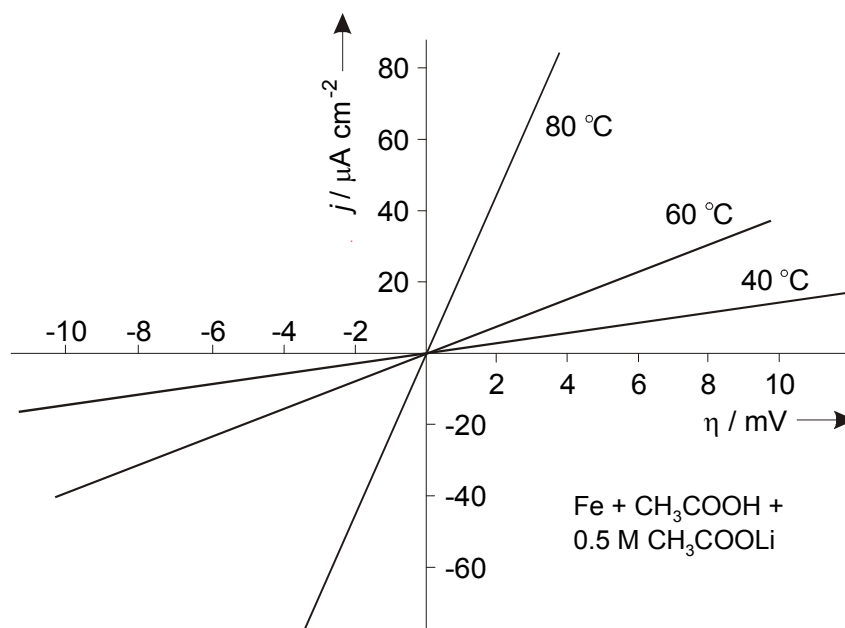
$$j_{kor} = \frac{b_a \times b_k}{2,303 (b_a + b_k)} \cdot \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (6.56)$$

poznata kao **Stern-Gearyeva jednadžba**. Ako je katodni proces pod difuzijskom kontrolom jednadžba (6.56) reducira se na oblik:

$$j_{kor} = \frac{b_a}{2,203} \frac{1}{R_p} \quad (6.57)$$

U koordinatnom sustavu  $j$  prema  $\eta$ , kao na sl. 6.14., do prenapona od  $\pm 20 \text{ mV}$  prema korozivnom potencijalu  $E_{kor}$  dobiva se pravac iz čijeg se nagiba može odrediti gustoća

korozijske struje  $j_{kor}$ , prema relaciji (6.56). Na sl. 6.14. prikazana je linearna aproksimacija dobivena u sustavu Fe + 1 M CH<sub>3</sub>COOH + 0,5 M CH<sub>3</sub>COOLi.



**Slika 6.14.** Određivanje polarizacijskog otpora iz nagiba struja-potencijal krivulja.

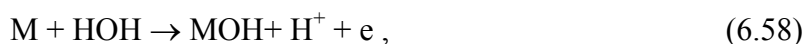
Radi elektrokemijske prirode korozijskog procesa različite elektrokemijske mjerne tehnike (galvanostatska, potenciostatska i kvazipotenciostatska, te pulsne tehnike kronoamperometrija i kronopotencijometrija) primjenjuju se na korozijski sustav radi određivanja brzine korozije. Sve elektrokemijske tehnike direktne su metode koje se temelje na Faradayevim zakonima, koji dovode u vezu maseni fluks po jedinici površine i vrijeme sa strujnim fluksom. Najveća je prednost elektrokemijskih metoda 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 (mjenju) polarizacijskog otpora  $R_p$ .

#### 6.4.5. Pasivitet i pasivnost metala

Pojava pasiviteta i pasivnosti metala otkrivena je prilikom ispitivanja mehanizma otapanja željeza. Primijećeno je da metal koji bi se prema termodinamičkim zakonima trebao otapati ostaje pasivan. Brzina otapanja željeza bila je smanjena za nekoliko redova veličine zbog formiranja pasivnog (oksidnog) filma, koji je imao ograničenu ionsku vodljivost. Već

početkom 20. stoljeća znalo se da legiranje željeza s kromom znatno smanjuje koroziju, međutim mehanizam takvog djelovanja razjašnjen je mnogo kasnije.

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. Utvrđeno je da kemijska i strukturna svojstva oksidnog filma, njegova elektronska struktura te ionska i elektronska vodljivost određuju brzinu korozije. Ta činjenica vrlo je važna u tehnološkoj primjeni metala i njihovih slitina jer se smanjenjem brzine otapanja materijala produljuje njegova trajnost. Bez pasiviranja elektroda čitav niz tehnoloških procesa bio bi nemoguć, npr. elektroliza vode na anodama od nikla, proizvodnja klora i lužine pomoću dimenzijski stabilnih  $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$  anoda, kao i elektrokatalitičke reakcije oksidacije mnogobrojnih organskih spojeva u kojima kisik kemisorbiran pasivnim filmom može poticati i/ili sudjelovati u reakciji oksidacije. 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 za reakciju (6.59) može potjecati ili iz vanjskog izvora 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 oksidacija metala može se odvijati preko više stupnjeva, tako da prvo dolazi do formiranja nižih, a zatim viših oksida metala, što najčešće rezultira tzv. dupleks strukturom površinskog filma. Ti filmovi u pravilu imaju izuzetna zaštitna svojstva i u vrlo agresivnoj okolini.

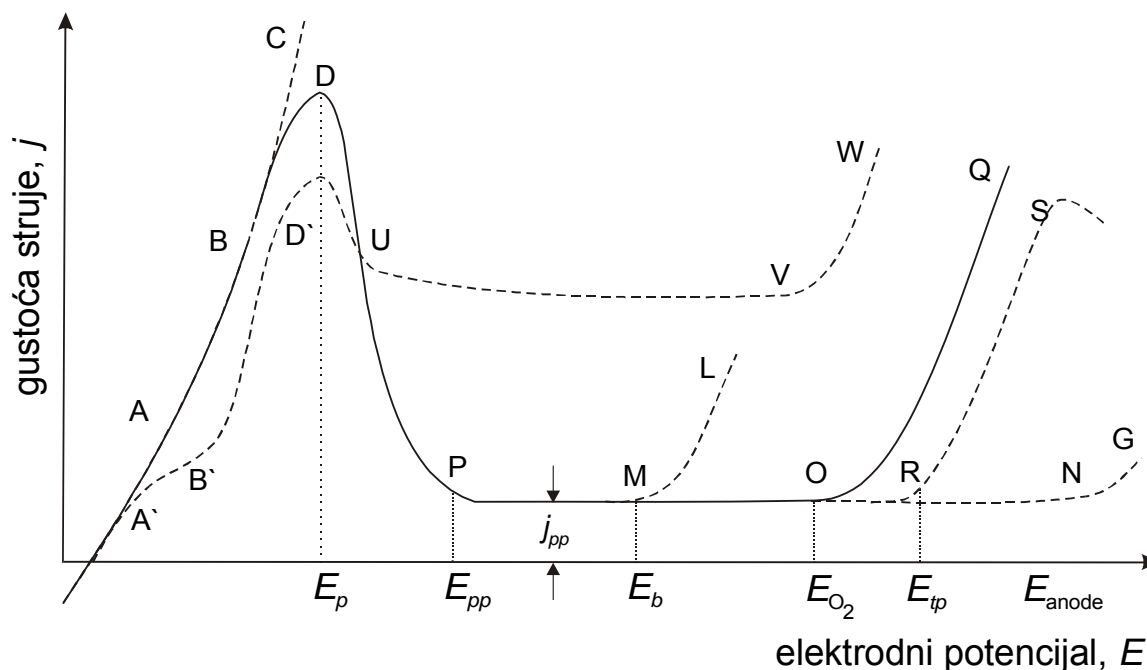
Izraz "*pasivnost*" nerijetko se upotrebljava za poboljšanu korozijsku stabilnost metala u elektrolitu ili (na zraku) bez obzira na uzrok. Međutim, u znanstvenoj literaturi jasno je ograničena upotreba tog termina. Izraz se može primijeniti samo ako je metal termodinamički nestabilan pod određenim uvjetima i kada se njegova povećana korozijska stabilnost može povezati s istovremenim pomakom potencijala u pozitivnom smjeru zbog stvaranja oksidnog filma i prijelaza metala u pasivno stanje. Wagner je dao sljedeću fenomenološku definiciju pasivnosti:

"Metal se može smatrati pasivnim kada je brzina korozije metala u kemijskoj ili elektrokemijskoj reakciji, u danom vremenu, značajno manja u uvjetima koji odgovaraju većem

termodinamičkom afinitetu reakcije (tj. većem smanjenju Gibbsove energije) nego u uvjetima koji odgovaraju manjem afinitetu reakcije".

Ta definicija omogućuje da se bez nagađanja o prirodi oksidiranog stanja razluči razlika između "pasivacije" i "inhibicije" (smanjenje brzine korozije aditivima, organskim i anorganskim prevlakama ili prevlakama dobivenim elektroplatingom). U navedenim primjerima adsorpcija aktivnih specija iz otopine utječe na reakcijsku kinetiku na međufaznoj granici metal - elektrolit, bez bitnijeg utjecaja na potencijal (prenapon). Elektrokemijski primjer koji je dao Wagner jest da je stacionarna brzina anodnog otapanja metala u danoj okolini znatno manja kod pozitivnijih nego kod negativnijih potencijala; to je tipična struja-potencijal krivulja koja pokazuje postojanje negativnog nagiba prikazana na sl. 6.15.

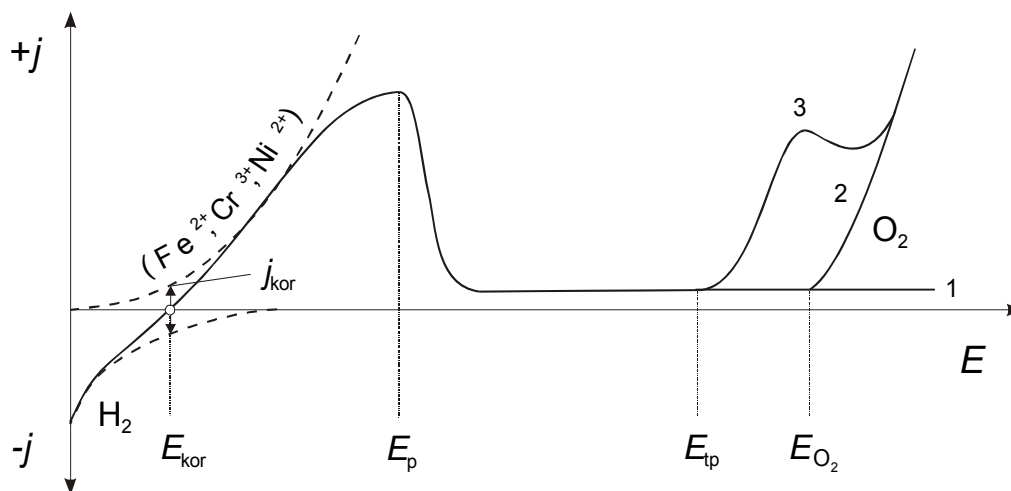
Pojava pasivnosti metala obično se razmatra pomoću anodne polarizacijske krivulje snimljene u potenciostatskim ili potenciodinamičkim uvjetima eksperimenta, tj. u uvjetima linearne promjene potencijala s vremenom. Na sl. 6.15. skicirane su te krivulje za različite metale.



**Slika 6.15.** Skica  $j - E$  karakteristika snimljenih pri potenciostatskim ili potenciodinamičkim uvjetima eksperimenta za anodni proces na različitim metalima

Krivulja ABC odgovara anodnom otapanju metala. U točki D krivulja mijenja smjer nagiba. U dijelu krivulje DP odvija se pasivacija. Struja u točki D strujnog vrha ADP odgovara kritičnoj struji pasivacije  $j_p$  na **potencijalu pasivacije**  $E_p$ . Za strujni vrh ADP upotrebljava se izraz **aktivacijski strujni vrh**. 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. Na slici je zamjetljivo da se širina područja potencijala u kome je struja neovisna o potencijalu mijenja ovisno o metalu i agresivnom mediju. Neovisnost struje o potencijalu u potenciostatskim i potenciodinamskim uvjetima eksperimenta označava rast filma kod konstantne struje  $j_{pp}$  ( $dE / dt = j_{pp}$ ), pri čemu je i diferencijalna jakost polja  $d\bar{E}$  kroz rastući film konstantna ( $dE / dl = d\bar{E}$ , gdje je  $dl$  prirast debljine filma s vremenom). Područje neovisnosti struja o potencijalu najuže je u prisutnosti agresivnih aniona (npr.  $Cl^-$  i  $SO_4^{2-}$  iona), koji se specifično adsorbiraju, te uzrokuju proboj (*engl. breakdown*) pasivnog filma na potencijalu označenom s  $E_b$  i pojavu specifičnih oblika korozije (kao što je, npr., jamičasta (*engl. pitting*) korozija), koji su praćeni naglim porastom struje i lokalnim otapanjem metala.

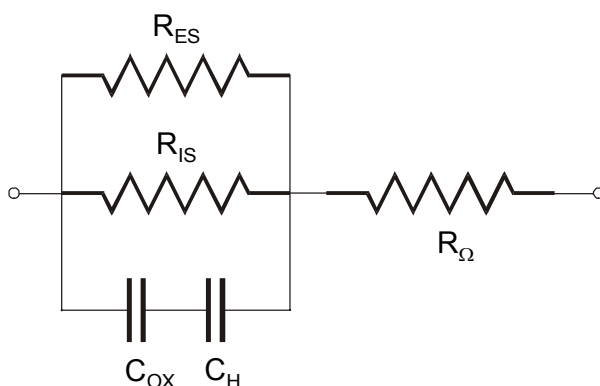
Bez prisutnosti agresivnih aniona tok anodne krivulje tipičnih pasivnih metala (Fe, Cr, Sn, Ni itd.) odgovara krivuljama (ADPOQ) i (ADPRS) na sl. 6.15. Nagli porast anodne struje na potencijalu označenom s  $E_{O_2}$  povezan je s procesom razvijanja kisika na elektronski vodljivom oksidnom filmu. Ako se oksidacija metala odvija u više stupnjeva, tijekom anodne polarizacije prvo se stvaraju niži oksidi koji metal prevode u pasivno stanje, npr.  $Cr_2O_3$ ,  $NiO$  i dr. Na potencijalu označenom s  $E_{tp}$  nagli porast struje rezultat je istovremenog razvijanja  $O_2$  i transpasivnog otapanja metala u viši oksidacijski stupanj, npr.  $CrO_4^{2-}$ ,  $Ni^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ . Transpasivno otapanje metala pod određenim uvjetima može rezultirati pojavom sekundarnog pasiviteta u vrlo uskom području potencijala prije intenzivnog razvijanja kisika. Primjerice, ovisno o sastavu i pH elektrolitne otopine moguće je formiranje  $CrO_3$ ,  $Ni_2O_3$  ili  $Co_2O_3$  filma. Na anodnoj polarizacijskoj krivulji kroma prikazanoj na sl. 6.16., krivulja 3, jasno je primjetljivo područje **sekundarnog pasiviteta**.



Slika 6.16. Skica  $j$ - $E$  prikaza pasivacijskog procesa za metale Fe, Cr i Ni.

Područje neovisnosti struje o potencijalu pokazuje anodna krivulja (ADPNG), koja je karakteristična za ventilne metale. Tipični predstavnici ventilnih metala su Ta, Al, Zr, W i Bi. Neovisnost struje o potencijalu rezultat je rasta oksidnog filma ionskom vodljivosti. Udio elektronske vodljivosti zanemariv je, stoga je onemogućen elektronski proces oksidacije vode, tj. razvijanja  $O_2$ , kao u prethodno razmatranim primjerima. Ovisno o sastavu i pH vrijednosti otopine anodni potencijal može se povećavati do vrijednosti od nekoliko desetaka pa i nekoliko stotina volti (nevodeni mediji), pri čemu se oksidni film podebljava. Kemijska, mehanička, strukturna, električna i dielektrična svojstva anodno formiranog filma određuju potencijal kod kojeg, konačno, "lavina" elektrona dovodi do njegovog loma, tj. proboja oksidnog filma i opće korozije osnovnog metala ili slitine.

Oksidni sloj može pokazivati svojstva elektronske i ionske vodljivosti, kao što je shematski prikazano na sl. 6.17.



Slika 6.17. Ekvivalentni električni krug oksidnog filma.  $R_i$  je otpor ionskoj vodljivosti,  $R_e$  je otpor elektronskoj vodljivosti,  $C_{ox}$  je kapacitet oksida, a  $R_\Omega$  je otpor elektrolita.

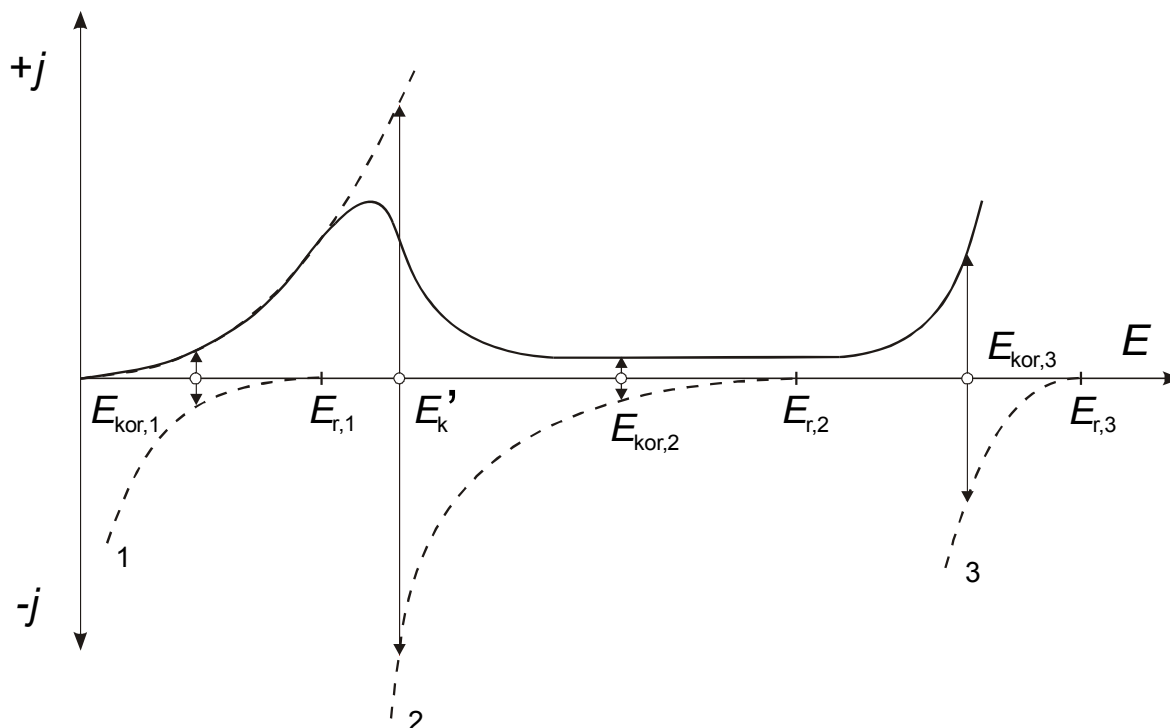
Vodljivost oksida predstavljena je otporima  $R_e$  i  $R_i$  (prvi se odnosi na udio elektronske, a drugi ionske vodljivosti kroz oksid). Kod barijernih anodnih filmova, koji imaju amorfnu strukturu, ionska vodljivost znatno je veća od elektronske. Za vrijeme anodizacije, koja se odvija pod utjecajem visokih polja ( $E \geq 10^6 \text{ V cm}^{-1}$ ), ionska struja je dominantan način prijenosa naboja. Električno polje omogućuje kretanje iona metala i kisika kroz oksidni sloj, što dovodi do kontinuiranog rasta oksidnog filma. Taj rast na "ventilnim" metalima (Al, Ta, Ti, Zr, Bi, Sb...) može se odvijati do vrlo visokih potencijala od 10-100 V ovisno o sastavu i pH vrijednosti elektrolitne otopine. Na prijelaznim metalima (npr. Cr, Co, Ni, Fe, Cu, Zn) nestehiometrijski defekti anodno formiranog filma uzrokom su povećanju udjela elektronske vodljivosti, smanjenja ionske i prestanka rasta filma. Takav film, ovisno o tome da li su prisutne anionske ili kationske vakancije u višku, ponaša se kao  $n$ - ili  $p$ -tip poluvodiča, tj. pokazuje  $n$ - ili  $p$ -tip elektronske vodljivosti. Stoga se pri daljnjoj anodnoj polarizaciji mogu odvijati drugi oksidacijski procesi s učešćem elektrona, kao što je izlučivanje kisika ili redukcija nekog oksidansa. Na granicama faza metal/oksid i oksid/elektrolit moguće je akumuliranje naboja. U ekvivalentnom krugu na sl. 6.17. to je prikazano kondenzatorom  $C_{ox}$  u kojem oksidni film predstavlja dielektrični materijal kondenzatora.

#### 6.4.5.1. Spontana pasivacija – samopasivacija metala

Da bi se metal ili legura dovela u pasivno stanje, ne mora se uvijek koristiti anodna polarizacija (potenciostatska ili galvanostatska). Pasivni sloj formira se i ostaje stabilan ako je redoks potencijal korozivne sredine ili nekog oksidansa dodanog toj sredini pozitivniji od potencijala pasivacije metala  $E_p$ . Kemijska pasivnost, spontana pasivacija metala u prisutnosti nekog oksidansa može se postići kada je parcijalna anodna struja jednaka parcijalnoj katodnoj struji na potencijalima znatno pozitivnijim od reverzibilnog potencijala otapanja i taloženja metala  $E_r (M^{z+}/M)$ . U tom slučaju korozijski potencijal nalazi se u pasivnom području strujapotencijal krivulje. Tipičan je primjer samopasivacija Fe u dušičnoj kiselini.

Kinetika redukcije nekog oksidacijskog sredstva koje može prevesti metal u pasivno stanje prikazna je polarizacijskim krivuljama na sl. 6.18. Jasno je vidljivo da kinetika redukcije oksidansa utječe na kinetiku oksidacije metala. Bilo koje oksidacijsko sredstvo čiji se ravnotežni potencijal nalazi u području pasivnog stanja može izazvati pasivaciju metala ako njegov prenapon redukcije nije velik. 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 sl. 6.18.



**Slika 6.18.** Spontana pasivacija metala u prisutnosti različitih redoks sustava ( $E_{r,1} < E_{r,2} < E_{r,3}$ ).

Vrlo dobre preglede eksperimentalnih uvjeta i teorijskih osnova pasivnog stanja metala dali su Vetter i Tomašov. Prema Tomašovu, pojavu pasivnosti karakteriziraju sljedeće eksperimentalne činjenice. Pasivirati se može ne samo željezo već i čitav niz drugih metala, npr. Cr, Ni, Co, Mo, Al, Ta, Nb, W, Ti. Uvjeti pasiviranja i stabilnost pasivnog stanja različiti su za različite metale. Teorijski bi se mogli naći uvjeti u kojima se gotovo svi metali ponašaju manje ili više pasivno. Metali koji se teže pasiviraju mogu se legiranjem s lako pasivirajućom komponentom pretvoriti u lako pasivirajuću leguru. Na tom principu osniva se dobivanje tzv. nehrđajućih čelika (legiranjem željeza s kromom) i niza drugih korozivno stabilnih slitina, npr. Cu - Ni, Al - Ti, Zr - Cu slitina, koje se mogu "dizajnirati" za određene uvjete primjene.

Dušična kiselina poznata je kao snažan pasivator - oksidans, no pasivacijsku sposobnost pokazuju i druga oksidacijska sredstva, kao npr.  $HClO_3$ ,  $KClO_3$ ,  $HIO_3$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,



$\text{KMnO}_4$ . Vrlo aktivno pasivirajuće sredstvo može biti i kisik otopljen u tankom sloju vlage na metalu ili u elektrolitu (iako može davati i suprotne efekte). Pasivacijsku sposobnost sredine ne određuje jednoznačno samo njena oksidacijska sposobnost (njen oksido-redukcijski potencijal) već i specifično djelovanje aniona. Pasivno stanje metala može se duže ili kraće vrijeme zadržati i poslije izmjene vanjskih uvjeta koji su izazvali pasivaciju. Na primjer, željezo pasivirano u koncentriranoj  $\text{HNO}_3$  zadržava svoju stabilnost i u razrijeđenoj  $\text{HNO}_3$  dugo nakon takvog obrađivanja, iako bi se bez prethodne pasivacije vrlo brzo otapalo. Sniženje temperature povećava jakost veze metal-kisik (izražene preko topline adsorpcije kisika) i olakšava prijelaz metala u pasivno stanje. Bakar koji se otapa u koncentriranoj  $\text{HNO}_3$  na sobnoj temperaturi pasivira se pri  $-11\text{ }^\circ\text{C}$ . To pasivno stanje bakar zadržava određeno vrijeme i pri sobnoj temperaturi.

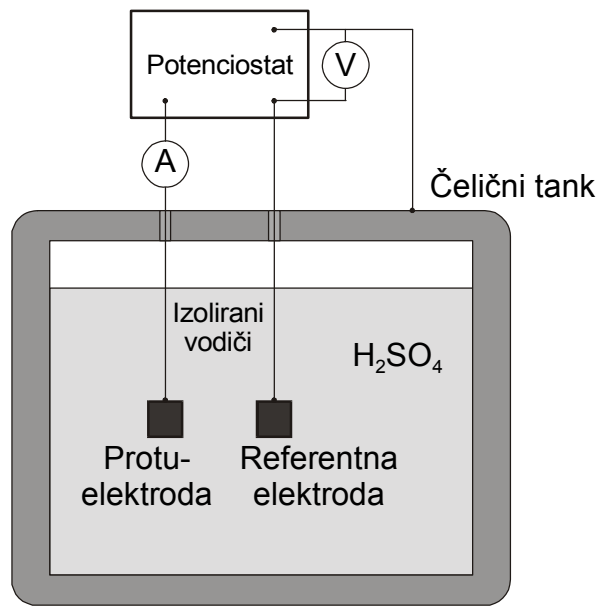
Metali ili slitine koji se lako pasiviraju pod djelovanjem kisika nazivaju se i **samopasivirajući**. Takvi su metali Cr, Al, Ti i neki drugi, kod kojih se pasivnost javlja kao rezultat neposrednog dodira metala s kisikom u vlažnom zraku ili otopini. Tanki film oksidohidroksida stvoren pod tim uvjetima naziva se "*prirodni*" ili "*spontani*" pasivni film. Samopasivirajući metali su u stabilnom pasivnom stanju koje se brzo obnavlja ako se pasivna prevlaka ukloni, npr. mehaničkim putem. 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.

Karakteristično je za pasivitet da se pri pasivaciji potencijal metala znatno pomiče u pozitivnom smjeru, i obrnuto, da se pri aktivaciji pasivnog metala potencijal metala znatno pomiče u negativnom smjeru. I kod potpune pasivnosti dolazi do neznatnog otapanja pasiviranog metala. Postoji čitav niz čimbenika koji utječu na narušavanje pasivnog stanja metala, tj. izazivaju aktivaciju ili sprečavaju pasivaciju. Tako zagrijavanje otopine, dodavanje agresivnih iona ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  i dr.) ili redukcijska atmosfera ( $\text{H}_2$ ) aktiviraju pasivni metal. Stavljanje pasiviranih metala u neke kiseline ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ , i u manjoj mjeri  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ili nekih amfoternih metala (Al, Zn) u alkalne otopine također dovodi do aktivacije metala. Isto tako, pasivno stanje narušava i katodna polarizacija ili kontakt pasiviranog metala s nekim elektronegativnijim metalom. Primjenom anodne polarizacije (potenciostatske ili galvanostatske) spontano nastali oksidni filmovi podebljavaju se i postaju kompaktniji, ali jednako tako povećanje potencijala u anodnom smjeru može rezultirati i transpasivnim otapanjem metala ili anodnim probijem filma ("anodic breakdown"), vidi sl. 6.15.

Elektrokemijske metode nalaze široku primjenu u istraživanjima pasiviteta i karakterizaciji spontanih ili anodno formiranih oksidnih filmova. Elektrokemijskim *in situ* metodama (kvazipotenciostatska linearna polarizacija, ciklička voltometrija, kronoamperometrija i kronopotenciometrija) dobivaju se informacije o mehanizmu i kinetici nukleacije, formiranju i rastu oksidnog filma. Dodatne informacije dobivaju se tijekom redukcijskih procesa, tj. katodne dekompozicije anodno formiranog oksidnog filma. Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom primjenjuje se mali signal pobude izmjenične struje, a dobivaju se informacije o debljini, kapacitetu, otporu, vodljivosti oksida. Fotoelektrokemijske metode daju informacije o elektronskoj strukturi pasivnih filmova, nestehiometričnosti, poluvodičkim svojstvima, tipu nosilaca naboja i njihovoj koncentraciji.

#### 6.4.5.2. 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 unutrašnju zaštitu tankova i reaktora koji sadrže jake mineralne ili organske kiseline. U tim uvjetima katodna zaštita bila bi potpuno nedjelotvorna zbog velike brzine razvijanja vodika (vidi sl. 6.12). Princip anodne zaštite je održavanje potencijala metala u pasivnom području primjenom troelektrodnog sustava i potenciostata, tj. uređaja koji omogućuje kontrolu konstantnog potencijala. Tank ili reaktor, kako se vidi iz skice prikazane na sl. 6.19, priključuje se na potenciostat kao radna elektroda. Kao inertna protuelektroda upotrebljava se Pt-lim ili grafitna elektroda, dok izbor referentne elektrode ovisi o korozivnom mediju. S obzirom 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 potenciostatu. 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 sl. 6.19, može elektrokemijski štititi velika površina tanka ili nekog reaktora.



Slika 6.19. Skica izvedbe anodne zaštite čeličnog tanka.

#### 6.4.6. Inhibitori korozije

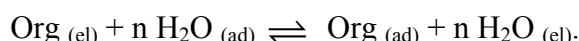
Inhibitori su tvari koje se dodaju korozivnom mediju da smanje brzinu korozije nekog materijala. Oni su često već u najmanjim količinama djelotvorni, pri čemu smanjuju brzinu korozije anodnog ili katodnog parcijalnog procesa promjenom stanja granice faza metal / elektrolit kemijskim odnosno fizikalnim putem.

Fizikalna adsorpcija (Van der Waalsova) i kemisorpcija glavne su vrste međudjelovanja između organskih inhibitora i metalne površine. Fizikalna adsorpcija rezultat je elektrostatskih privlačnih sila između organskih iona ili dipola i električki nabijene površine metala. Proces elektrostatske adsorpcije ima malu energiju aktivacije, te je relativno neovisan o temperaturi, a ovisi o svojstvima organskog inhibitora, vrijednosti korozijskog potencijala te tipu prisutnih aniona u agresivnom mediju. Kemisorpcijski proces odvija se znatno sporije od elektrostatske adsorpcije i s višom energijom aktivacije. Taj proces ovisi o temperaturi, tj. veći stupanj inhibicije očekuje se kod viših temperatura. Kemisorpcija uključuje stvaranje koordinacijskih veza između inhibitora i metalne površine prijenosom naboja. Općenito, jakost adsorpcije ovisi o topljivosti tvari koja se adsorbira na površinu metala. Što je topljivost tvari koja se adsorbira manja, to su adsorpcijske sile jače, a energije aktivacije veće.

Stupanj djelotvornosti inhibitora izražava se u postocima odnosom gustoće korozijske struje, tj. brzine korozije metala u elektrolitnoj otopini bez i s inhibitorom:

$$\eta = \frac{j_{\text{kor,o}} - j_{\text{kor,i}}}{j_{\text{kor,o}}} \times 100, \quad (6.60)$$

gdje je  $j_{\text{kor,o}}$  - brzina korozije u korozivnom okolišu bez inhibitora, a  $j_{\text{kor,i}}$  - brzina korozije uz dodatak inhibitora. Djelotvornost organskog inhibitora jako je ovisna o njegovoj adsorpciji na metalnu površinu koja se sastoji od zamjene vode organskim inhibitorom na međufaznoj granici:



Polazeći od te činjenice, u prvoj aproksimaciji može se pretpostaviti da će zbog adsorpcije inhibitora na jednom dijelu površine metala (na aktivnim mjestima) korozijski proces biti zakočen, tj. da se na inhibitorom prekrivenoj površini neće odvijati elektrokemijska reakcija. Ako se prekrivenost metalne površine adsorbiranim inhibitorom označi s  $\theta_{\text{inh}}$ , onda će se korozija odvijati samo na dijelu površine  $(1 - \theta_{\text{inh}})$ . Na svim potencijalima, uključujući i korozijski potencijal, gustoća struje smanjena je u odnosu na gustoću struje u elektrolitu bez inhibitora za  $(1 - \theta_{\text{inh}})$ -ti dio, tj.:

$$j_{\text{kor,i}} = j_{\text{kor,o}}(1 - \theta_{\text{inh}}). \quad (6.61)$$

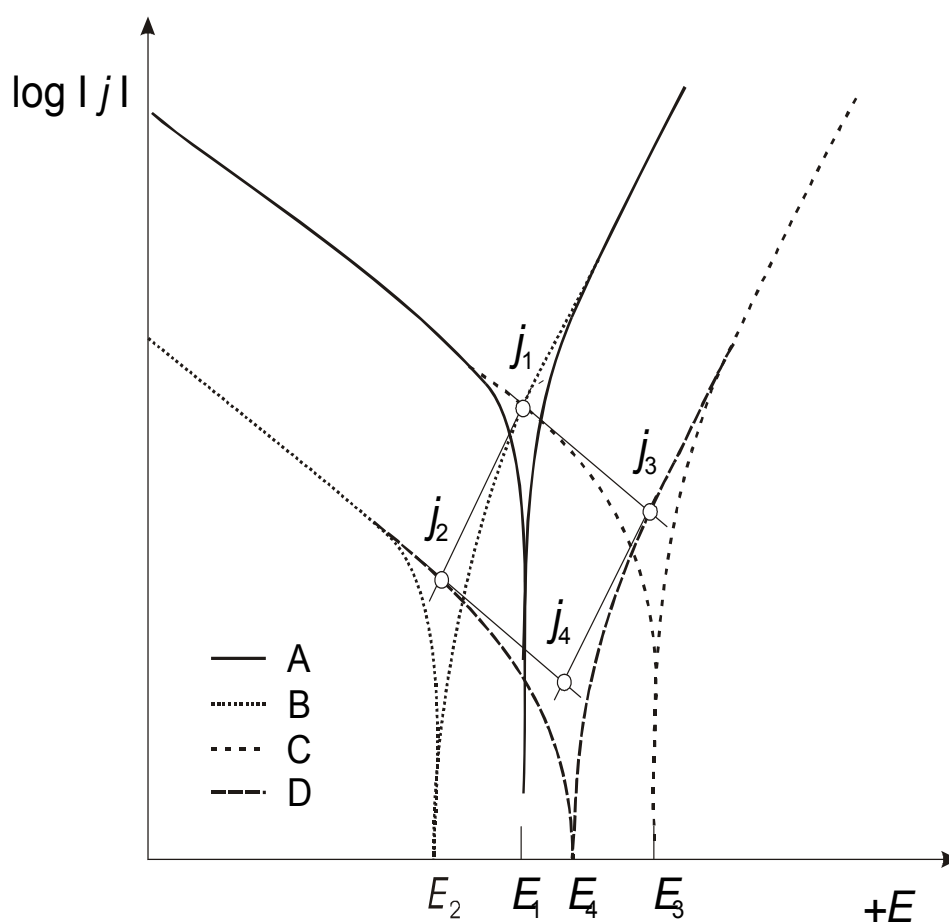
Prema tome, djelotvornost inhibitora na osnovi jednadžbe (6.56) jednaka je:

$$\eta = \theta_{\text{inh}} \times 100. \quad (6.62)$$

Važnu ulogu pritom imaju površina molekule i molekulska masa inhibitora. Što je veća molekula inhibitora, veća je njegova djelotvornost. Djelotvornost organskog inhibitora ovisi o elektronskoj strukturi i prirodi njegovih funkcionalnih grupa koje imaju važnu ulogu u adsorpciji inhibitora na metalnu površinu. Elektronska gustoća kao i polarnost funkcionalnih skupina oko reakcijskog centra utječe na jakost adsorpcijskih veza. Jakost tih veza ovisi još i o svojstvima metala, tj. nepopunjenosti d-orbitala prijelaznih metala. Mnogi organski inhibitori sadrže u svojoj strukturi barem jednu polarnu grupu i atom dušika ( $\equiv \text{N}$ ), sumpora ( $= \text{S}$ ), kisika ( $= \text{O}$ ) ili fosfora ( $\equiv \text{P}$ ).

Sa stajališta reakcijske kinetike inhibitori mogu smanjivati brzinu anodnog, katodnog ili oba procesa u heterogenom sustavu metal/elektrolit. Analiza dijagrama na sl. 6.20. pokazuje da se inhibiranjem katodnog procesa dijagram (B), anodno Tafelovo područje nije promijenilo u odnosu na elektrolitnu otopinu bez inhibitora. U isto vrijeme gustoće katodne

struje snižavaju se, a korozijski potencijal pomiče prema negativnijim vrijednostima potencijala. Pri inhibiranju anodnog procesa vrijednosti korozijskog potencijala pomiču se prema pozitivnijim potencijalima s povećanjem koncentracije inhibitora. Promjena korozijskog potencijala kod miješanog inhibiranja ovisi o procesu koji je jače inhibiran. Na sl. 6.20. miješani inhibitor podjednako djeluje i na katodni i na anodni proces, dijagram (D). Prema podacima iz literature takav utjecaj na koroziju željeza u sumpornoj kiselini (pH = 2) ima b-naftokinolin. Inhibitor može inhibirati katodni proces, a u isto vrijeme stimulirati anodni proces ili obrnuto, npr. utjecaj mravlje kiseline na koroziju željeza u kiselinama. U danom primjeru miješani inhibitor najjače inhibira ukupni korozijski proces jer je  $j_{kor,4} \ll j_{kor,1}$ .



**Slika 6.20.** Skica struja-potencijal dijagrama koja prikazuje utjecaj inhibitora na korozijsku struju i korozijski potencijal. A – bez inhibitora i u prisutnosti tri različita aditiva koji inhibiraju, B – katodni proces, C – anodni proces dok aditiv D – inhibira oba procesa

## 6.5. Formiranje i rast faza

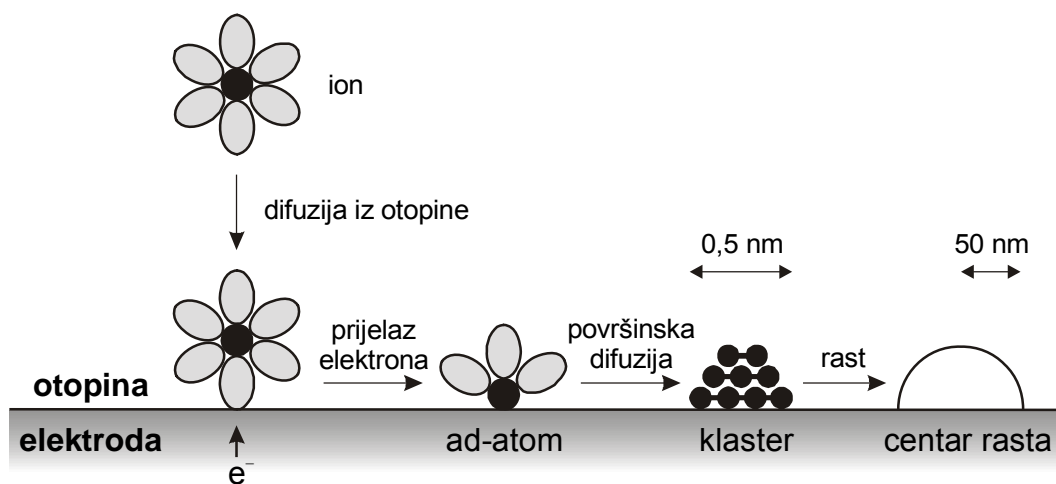
Elektrodne reakcije koje uzrokuju formiranje nove faze na površini elektrode vrlo su česte, a razlikuju se po svojim svojstvima. Primjeri takvih reakcija su: (i) katodna depozicija metala, (ii) anodno formiranje oksidnih slojeva  $MO_x$ , ili korozijom metala M, ili oksidacijom metalnog iona u otopini, npr. depozicija  $PbO_2$  oksidacijom  $Pb^{2+}$  u slabo kiselom nitratnom mediju, (iii) depozicija elektronski vodljivih organskih polimera, npr. depozicija polipirola oksidacijom pirola ili polianilina oksidacijom anilina, (iv) formiranje netopljivih soli MX na anodi M, npr.  $AgCl$ ,  $Ni(OH)_2$ ,  $CuS$ , (v) pretvorba jedne čvrste faze na površini u drugu s različitom strukturom rešetke, npr. pretvorba  $PbO_2$  u  $PbSO_4$  za vrijeme izbijanja olovnog akumulatora i obratni proces za vrijeme nabijanja, (vi) depozicija nevodljivih organskih polimera ili anodnim ili katodnim procesima, tj. elektroforetsko bojenje. Takvi depoziti mogu biti elektronski vodiči, ionski vodiči ili izolatori, a naravno, vrsta i efikasnost vodljivosti imaju veliki utjecaj u određivanju kako se elektrokemijski odziv mijenja tijekom deponiranja.

Navedene mogućnosti bit će razmotrene na primjeru depozicije metala na inertnu katodu, tj. Cu na elektrodu od ugljika. Pretpostavlja se idealna katodna površina, bez defekata, glatka čak i na atomskom nivou. Sl. 6.21. prikazuje skicu različitih stupnjeva pri formiranju i rastu jednog metalnog nukleusa (jezgre) na inertnoj podlozi. Koraci u ukupnom procesu su:

- (i) prijenos solvatiziranih metalnih iona kroz otopinu do elektrodne površine,
- (ii) prijelaz elektrona,
- (iii) djelomični ili potpuni gubitak solvacijskog sloja radi formiranja adatomska,
- (iv) površinska difuzija adatomska,
- (v) grupiranje adatomska zbog formiranja stabilnog nukleusa,
- (vi) rast nukleusa uklapanjem adatomska na pogodna mjesta u strukturnoj rešetki metala.

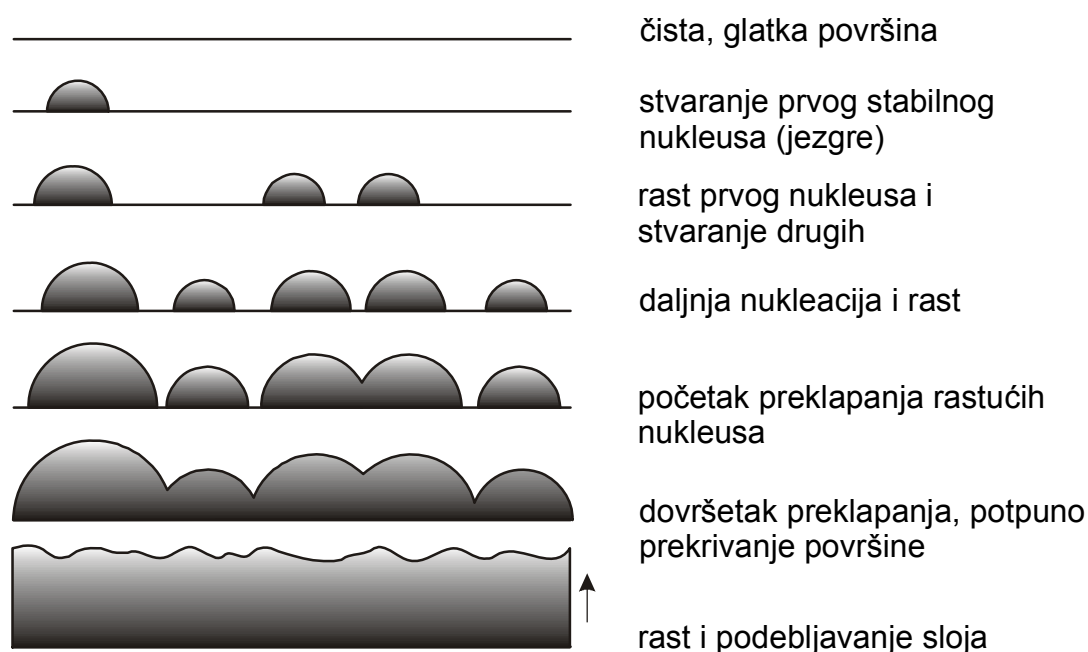
Prije daljnje rasprave o gore navedenim stupnjevima, važno je, također, prepoznati stanja rasta makrodepozita:

- (i) stvaranje nukleusa,
- (ii) rast svakog pojedinog centra,
- (iii) preklapanje rastućih centara,
- (iv) formiranje kontinuiranog sloja preko čitave površine elektrode,
- (v) debljanje ukupnog sloja.



**Slika 6.21.** Stupnjevi pri formiranju stabilnog rastućeg metalnog nukleusa na inertnoj podlozi od različitog materijala, npr. ugljika.

Stupnjevi razvoja prikazani su skicom na sl. 6.22. za slučaj progresivne nukleacije i trodimenzijskog rasta. Odmah se vidi da je stvaranje nukleusa koji vode do taloženja debelog sloja na metalu zapravo proces koji se odvija u više stupnjeva, od kojih svaki može biti spori stupanj reakcije. Stoga se može očekivati velik broj mogućih odziva pri eksperimentima s linearnom i skokovitom promjenom potencijala, što je potvrđeno i u praksi.



**Slika 6.22.** Razni stupnjevi depozicije debelog sloja metala na inertnoj katodi.

### 6.5.1. Nukleacija

Kao što kemičari znaju iz prakse i pokušaja da organske produkte dobiju u obliku kristala, formiranje nukleusa novih faza uvijek je malo vjerojatna pojava. Razlog što do kristalizacije teško dolazi očit je; mali centri bilo kakve faze termodinamički su nestabilni te se lako otapaju. To je vidljivo iz jednadžbe:

$$\Delta G_{\text{faze}} = \Delta G_{\text{površine}} + \Delta G_{\text{mase}} \quad (6.63)$$

gdje je prvi član s desna pozitivan i proporcionalan površini, a drugi je negativan i njegova veličina proporcionalna je volumenu faze. Mali centri su nestabilni jer je njihov omjer površina/volumen velik, a  $\Delta G_{\text{faze}}$  pozitivan. Jasno, da bi nukleus postao stabilan, mora dostići svoju kritičnu veličinu, do čega dolazi samo kada se adatomski nakupljaju vrlo brzo. Kod homogenog formiranja faze potrebno je upotrebljavati medij koji je prezasićen s tvari od koje se tvore kristali. Kod elektrokristalizacije velika koncentracija adatomske postize se upotrebom otopine s visokom koncentracijom metalnih iona, a proces elektronskog prijelaza potiče se narinutim prenaponom.

Formiranje stabilne jezgre odvija se prema kinetici prvog reda, a gustoća  $N(t)$  dana je jednadžbom:

$$N(t) = N_0 \{1 - \exp(-At)\} \quad (6.64)$$

gdje je  $N_0$  ukupan broj mjesta na kojima nukleusi mogu nastajati, a  $A$  je konstanta brzine procesa nukleacije. Ta jednadžba ima dva granična oblika. Kada je  $At \gg 1$ :

$$N(t) = N_0 \quad (6.65)$$

svi nukleusi nastaju odmah i stvoreni su uvjeti za nukleaciju, tj. dolazi do **trenutne nukleacije**. S druge strane, kada je  $At \ll 1$ :

$$N(t) = N_0 A t \quad (6.66)$$

nukleusi se stvaraju postepeno, tj. dolazi do **progresivne (postepene) nukleacije**. Razlika koja je rezultat te dvije situacije raspodjela je 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. Ta dva granična oblika jednadžbe (6.64) primjenjuju se kao kriteriji ranih stupnjeva depozicije metala.



Treba ponovno naglasiti da se za takvo razmatranje pretpostavlja savršena površina. Stvarne površine vjerojatno imaju dosta defekata i mjesta koja su energijski i sterički puno pogodnija za nukleaciju, i u tom slučaju će  $N_0$  imati drugačiju interpretaciju. Vrlo je vjerojatno da postoji i određeni broj mjesta gdje će Gibbsova energija nukleacije biti različita.

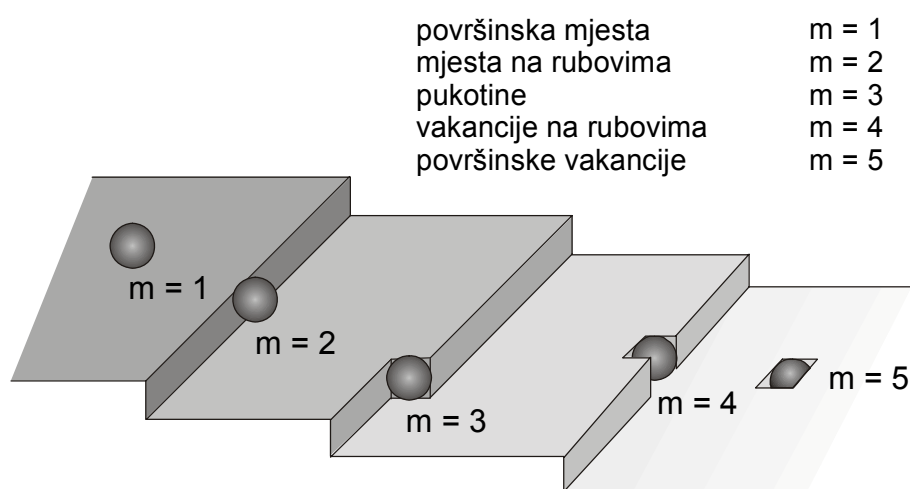
### 6.5.2. Rast izoliranih jezgri

Jednom kada su stabilni nukleusi stvoreni, nesmetano će rasti sve dok se uvjeti depozicije (npr. potencijal) ne promijene. Rast može biti ili (a) dvodimenzijski, kada se samo jedan sloj može deponirati bez dodatne nukleacije ili (b) trodimenzijski, u obliku stožaca ili hemisfera, kada se u teoriji slojevi mogu podebljavati nastavkom rasta. Brzina rasta nukleusa općenito se određuje iz brzine pretvorbe metalnih iona u atome na rastućim površinama centra, tj. ili na rubu sloja ili na površini hemisfere. Stoga će se brzina depozicije metala prvo povećati, jer se samom depozicijom povećava površina dostupna za daljnju redukciju. Brzina redukcije metalnih iona, i stoga brzina depozicije metala na površinu, ovisit će ili o kinetici procesa elektronskog prijelaza na površini ili o brzini prijenosa mase u otopini. Do difuzije će doći u sfernom polju oko svakog rastućeg centra, a brzina difuzije bit će veća od brzine predviđene linearnom difuzijom na ravnoj elektrodi iste površine kao što je površina centra.

Na mikroskopskom nivou rast faza odvija se ugradnjom atoma na slobodna mjesta u rešetki na čvrstoj površini. Čak i kod naizgled savršenog kristala postoji određeni broj pogodnih mjesta, vidi sl. 6.23., koja se mogu prepoznati efektivnim koordinacijskim brojem mjesta; Gibbsova energija formiranja rešetke postaje negativna kako se koordinacijski broj mjesta povećava. Stoga se atomi formiraju preko cijele površine metalnog centra, a zatim difundiraju preko površine do mjesta gdje se mogu koordinirati s nekoliko drugih atoma; znači na rubove i u pukotine. Kod pravih, makroskopskih krutina situacija je nešto kompliciranija zbog postojanja defekata uzrokovanih stezanjem dislokacija, koji se proširuju ugradnjom atoma i održanjem konstantnog broja mjesta na kojima je moguće daljnje širenje rešetke.

### 6.5.3. Daljnji stupnjevi formiranja sloja

Kada katodna površina dosegne stupanj prekrivenosti velikim brojem rastućih centara, struja, tj. brzina depozicije jednaka je zbroju struja na svim centrima, koji mogu biti različite veličine. Kako pojedini nukleusi rastu, postaju »svjesni« prisutnosti okolnih nukleusa. U početku doći će do smetnji između susjednih difuzijskih polja, a kasnije i do fizičkog preklapanja rastućih centara. Centri više neće rasti očekivanom brzinom i struja će se povećavati sporije nego prije. Detaljan opis odziva za vrijeme odvijanja tog stupnja rasta je kompliciran, a najbolje ga objašnjava Avramijev teorem.



Slika 1.23. Kubična koordinacijska mjesta u rešetki savršenog kristala.

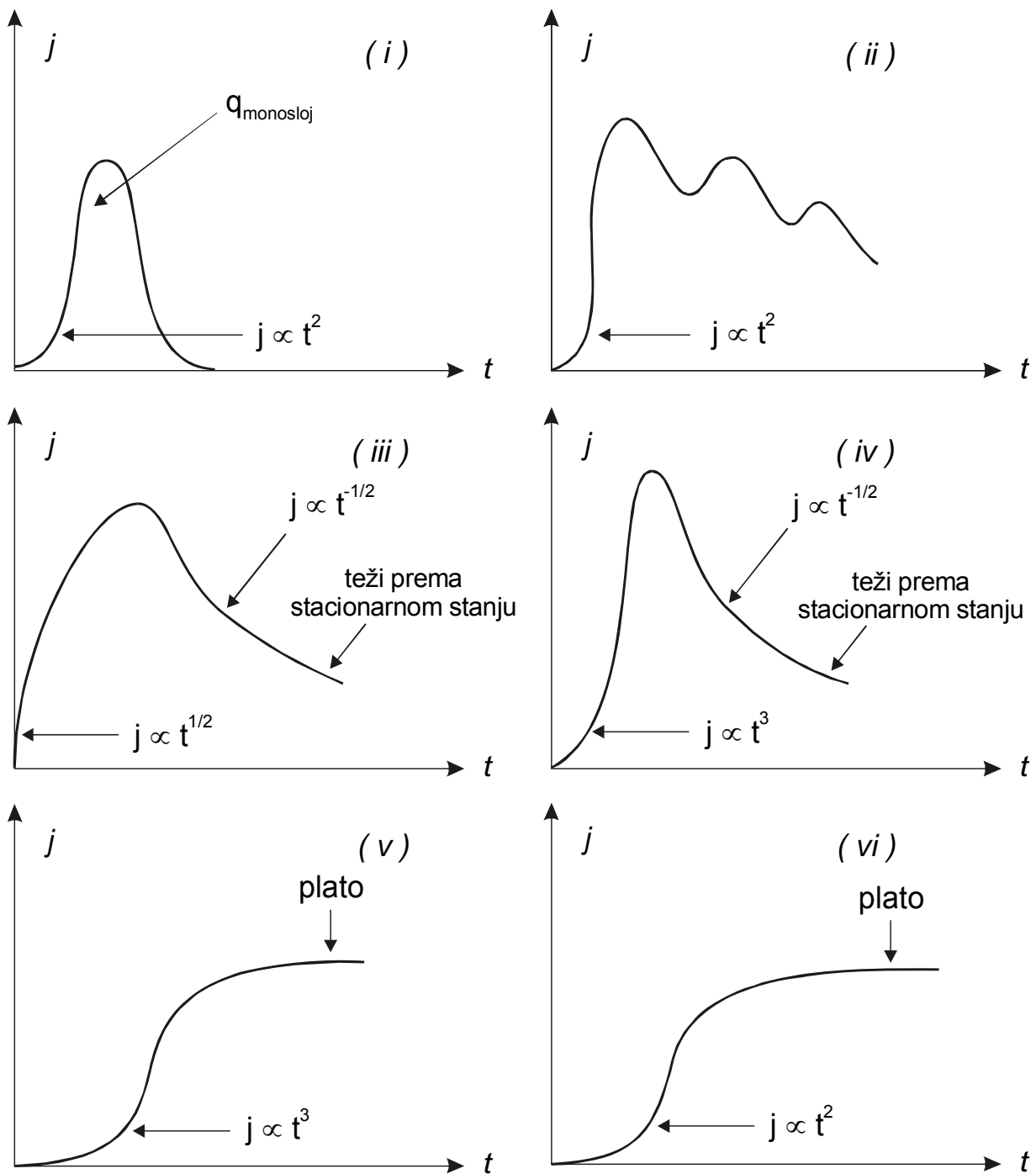
### 6.5.4. Podebljavanje elektrodeponiranog sloja

Nakon preklapanja rastućih centara preko cijele površine, sloj će se podebljavati s nastavkom depozicije na čitavoj površini katode. Spori stupanj reakcije opet može biti elektronski prijelaz ili prijenos mase. U mirnom elektrolitu difuzija će se odvijati kroz linearno difuzijsko polje, tako da će se pri konstantnom potencijalu moći primijeniti Cottrellova jednadžba (5.109).

### 6.5.5. Proučavanje nukleacije i rasta

Najbolja elektrokemijska tehnika za proučavanje ranih stupnjeva depozicije metala je skokovita promjena potencijala čiste, polirane elektrode od vrijednosti gdje ne dolazi do redukcije do vrijednosti na kojoj može doći do nukleacije metalne faze (pri ovom potencijalu nukleusi će slobodno rasti). Takav kronoamperometrijski eksperiment rezultira rastućim  $I - t$  tranzijentom. U trenutku kada se primijeni potencijal na površini nema nukleusa, a struja reakcije depozicije mora biti nula. Kasnije se struja povećava, jer se (*a*) broj nukleusa povećava (ako nukleacija napreduje) i (*b*) površina svakog nukleusa povećava se s vremenom. Štoviše, moguće je izvesti izraz ovisnosti struje o vremenu, a detalji oblika rastućeg tranzijenta ovisit će o kinetici nukleacije, je li rast dvodimenzijski ili trodimenzijski, te o sporom stupnju reakcije. Tranzijenti su opisani  $I$  vs.  $t^n$  krivuljama gdje  $n$  može biti 0,5; 1; 1,5; 2 ili 3. Kada dođe do prekrivanja centara, nagib tranzijenta se smanjuje, a s formiranjem potpunog sloja struja dostiže plato (ako je podebljavanje pod kontrolom elektronskog prijelaza) ili prolazi kroz vrh (maksimum) i pada (ako je podebljavanje pod kontrolom difuzije). Takva analiza tranzijenata je, međutim, otežana nekim praktičnim problemima (samo prvih 20 % rastućeg tranzijenta nije pod utjecajem efekata do kojih dolazi zbog prekrivanja, a taj se vremenski interval često mijenja zbog nabijanja i sporednih struja). Stoga završni oblik tranzijenta i njegova ovisnost o potencijalu pokazuje koji je mehanizam nukleacije u pitanju. Sl. 6.24. pokazuje neke moguće oblike strujnih tranzijenata.

Eksperimenti s vremenskom promjenom potencijala prilično su složeni, jer dolazi do miješanog (superponiranog) utjecaja vremena i potencijala, pri čemu je uvijek očito da su odzivi prije i poslije nukleacije (i rasta) metalnog sloja prilično drugačiji. Osim elektrokemijskih metoda, optička i elektronska mikroskopija također su bitni u proučavanjima procesa nukleacije.



**Slika 6.24.** Mogući oblici strujnih tranzijenata kod kronoamperometrijskih eksperimenata sa skokovitom promjenom potencijala i različitim mehanizmima:

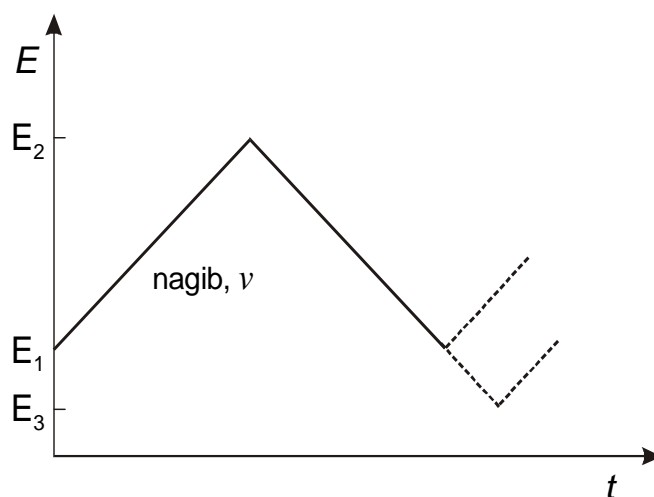
- (i) depozicija monosloja – progresivna nukleacija i 2-D rast,
- (ii) depozicija sloj na sloj,
- (iii) trenutna nukleacija i 3-D rast pod difuzijskom kontrolom,
- (iv) progresivna nukleacija i 3-D rast jezgri pod kontrolom prijelaza elektrona; rast sloja pod kontrolom prijelaza elektrona,
- (v) progresivna nukleacija,
- (vi) trenutna nukleacija i 3-D rast jezgri pod kontrolom prijelaza elektrona; rast sloja pod kontrolom prijelaza elektrona.

## 7. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA

Ciklička voltametrija vrlo je popularna tehnika, posebno efikasna kod proučavanja novih sustava. Mnogi se eksperimenti mogu provesti u samo nekoliko minuta, a podaci se prikazuju u obliku koji dopušta brzu i kvalitativnu interpretaciju bez nepotrebnih detaljnih računa. Stoga se informacije dobivene iz jednog eksperimenta mogu odmah iskoristiti za dizajn sljedećeg. Ciklički voltamogrami također su prikladni za kvantitativnu analizu i određivanje kinetičkih parametara, premda je teško u nekim slučajevima zaobići eksperimentalne probleme kao što su interferencija sa strujom nabijanja pri istraživanju formiranja novih faza. Stoga su metode skokovite promjene potencijala prikladnije za rješavanje tog problema.

Krivulja pobude potencijal-vrijeme koja se primjenjuje u cikličkoj voltametriji prikazana je na Sl. 7.1., s odgovarajućim  $j$ - $E$  odzivom (treba primijetiti da premda se ovaj odziv uvijek prikazuje na isti način, graf se isto tako može iskazati i kao  $j$  vs.  $t$  jer se potencijal linearno mijenja s vremenom). Potencijal se mijenja linearno kroz područje potencijala u kojem se odvija reakcija na elektrodi prije nego što se obrne smjer promjene potencijala kako bi se odredilo da li je: (a) produkt elektronskog prijelaza stabilan ili (b) reakcijski međuprodukt i završni produkt elektroaktivni. Eksperimentalne varijable specifične za cikličku voltametriju su:

- (i) granice potencijala,  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  i smjer promjene potencijala
- (ii) brzina promjene potencijala,  $v$ .



Slika 7.1. Potencijal-vrijeme pobuda cikličke voltametrije.

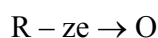
Granice potencijala definiraju dopuštene elektrodne reakcije. Obično eksperiment počinje na potencijalu gdje nema elektrodne reakcije ( $j = 0$ ) i zatim se pomiče prema pozitivnijim

vrijednostima za proučavanje oksidacije i prema negativnijim za proučavanje redukcije. Brzina promjene potencijala efektivno određuje duljinu trajanja reakcije. Brzine promjene potencijala u području od 25-500 mV s<sup>-1</sup> najčešće se primjenjuju; gornja granica se može proširiti do 10-100 V s<sup>-1</sup> upotrebom osciloskopa, dok je primjenom specijalnih tehnika temeljenih na mikroelektrodama (elektrode polumjera manjeg od 10 μm) moguće postići brzinu od 1000000 V s<sup>-1</sup>. Takve brzine omogućavaju proučavanje međuprodukata s poluživotom reda veličine 1 μs. Eksperimentalni postupci kojima se mogu dobiti određeni podaci o ispitivanom sustavu jesu:

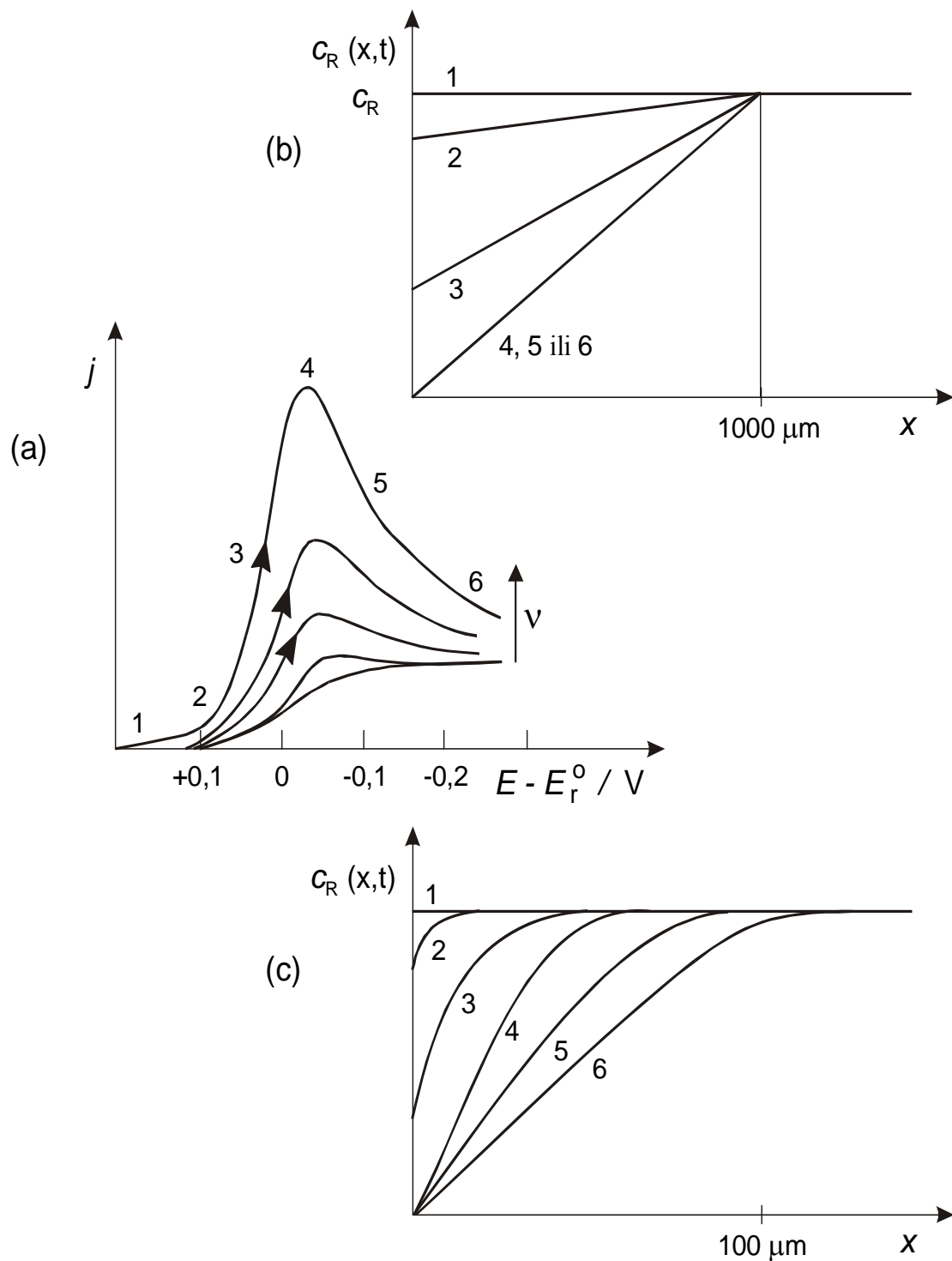
- (i) promatranje efekta prekida promjene potencijala na odabranom potencijalu za određeni vremenski period te nastavljanje snimanja ciklusa,
- (ii) bilježenje razlike između prvog i n-tog ciklusa. Samo se prvi ciklus može primjenjivati za izračunavanje kinetičkih parametara (prvobitne uvjete moguće je definirati samo za prvi ciklus). n-ti ciklus često pokazuje povećane strujne vrhove koji odgovaraju taloženju produkata unutar reakcijskog sloja ili povećanju hrapavosti elektrodne površine.

Nadalje, podaci sakupljeni mijenjanjem granica potencijala i brzine promjene potencijala ili njezinog smjera mogu se nadopuniti promjenom drugih eksperimentalnih uvjeta, kao što su koncentracija reaktanata, pH, temperatura, itd.

Sl. 7.2 (a) uspoređuje *j-E* odzive zabilježene za stacionarno stanje i promjenu potencijala u polaznom smjeru za nekoliko cikličkih voltamograma. U voltametrijskom odzivu vidi se (i) da krivulja ima izraženi strujni vrh u usporedbi s glatkim S-oblikom za stacionarno stanje i (ii) da je gustoća struje veća na svim potencijalima i da se povećava s porastom brzine promjene potencijala. Oblik cikličkog voltamograma posljedica je provođenja eksperimenta u kratkom vremenu, pri čemu je difuzija u nestacionarnom stanju vrlo važan čimbenik. Razmotrimo opet reakciju:



(kroz opću raspravu u ovom poglavlju, prvobitni proces elektronskog prijelaza pisat će se kao oksidacija – primjena za katodni proces je jednostavna). Kako se potencijal mijenja prema pozitivnijim vrijednostima kroz područje potencijala u kojem se odvija reakcija  $R \rightarrow O$ , površinska koncentracija R se smanjuje. Taj proces će se nastaviti sve dok površinska koncentracija ne postane 0 (reakcija postaje kontrolirana difuzijom) i ostane nula pri pozitivnijim potencijalima. Površina je međutim jedina točka u prostoru gdje se promjena koncentracije događa trenutno; na drugim mjestima bitan je utjecaj difuzije.



**Slika 7.2.** Utjecaj brzine promjene potencijala na  $j - E$  odziv:

- (a)  $j - E$  krivulje snimljene u stacionarnom stanju s rastućom brzinom promjene potencijala;
- (b) razvoj koncentracijskih profila za vrijeme stacionarnog stanja pri odvijanju eksperimenta, i
- (c) razvoj koncentracijskih profila za vrijeme polaznog dijela ciklusa cikličkog voltamograma.

Sl. 7.2 (c) prikazuje razvoj koncentracijskih profila za vrijeme cikličko-voltametrijskog eksperimenta. Vidljivo je da se prvobitni fluks mase elektroaktivne tvari do površine (pa stoga i

anodna gustoća struje) povećava s vremenom (zbog promjene u narinutom potencijalu) te se nastavlja povećavati dok površinska koncentracija ne postane nula. Nakon toga situacija postaje slična eksperimentu skoka potencijala budući da površinska koncentracija ostaje nula, a fluks do površine se smanjuje; slijedi ga i gustoća struje te vrh odziva. Za usporedbu, koncentracijski profili za R, za vrijeme eksperimenta u stacionarnom stanju, prikazani su na sl. 7.2 (b). U takvim eksperimentima debljina difuzijskog sloja ograničena je prirodnom konvekcijom, a koncentracijski profili unutar tog sloja postigli su svoj linearni oblik tipičan za stacionarno stanje. Gustoća struje u nestacionarnom stanju mora biti veća nego u stacionarnom stanju jer je difuzijski sloj tanji, pa će kao posljedica fluks prema površini biti brži. Očito je i zašto se gustoća struje povećava s brzinom promjene potencijala; što je brzina promjene potencijala veća, manje će vremena biti potrebno da reakcija proteče kroz čitavo područje potencijala, stoga će, pri svakom potencijalu, difuzijski sloj biti tanji, a fluks reaktanata prema površini još brži.

U cikličkoj voltametriji bilježi se također  $j$ - $E$  odziv u povratnom dijelu ciklusa. Blizu ravnotežnog potencijala  $E_r$  za O/R redoks-par omjer R i O na površini morat će se naglo promijeniti, što se može postići u kratkom vremenskom periodu, samo povratnim elektron-skim prijelazom  $O \rightarrow R$ , koji će se događati na elektrodi. Stoga će struja u povratnom dijelu ciklusa promijeniti predznak (uz uvjet da je O kemijski stabilan). I katodna će struja proći kroz svoj maksimum jer se eksperiment odvija pod uvjetima nestacionarne difuzije.

### 7.1. Reverzibilne reakcije

Odziv u cikličkoj voltametriji za reverzibilni jednoelektronski ( $1e^-$ ) prijelaz prikazan je na sl. 7.3. Primjetljivo je da krivulja ima opći oblik predviđen gore, a točan opis proizlazi iz rješenja difuzijskih jednadžbi:

$$\frac{\partial c_R(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_R(x,t)}{\partial x^2} \quad (7.1)$$

i

$$\frac{\partial c_O(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_O(x,t)}{\partial x^2} \quad (7.2)$$

s početnim uvjetima:

$$\text{kod } t = 0, c_R(x,0) = c_R \quad \text{i} \quad c_O(x,0) = 0 \quad (7.3) \text{ i}$$

graničnim uvjetima:

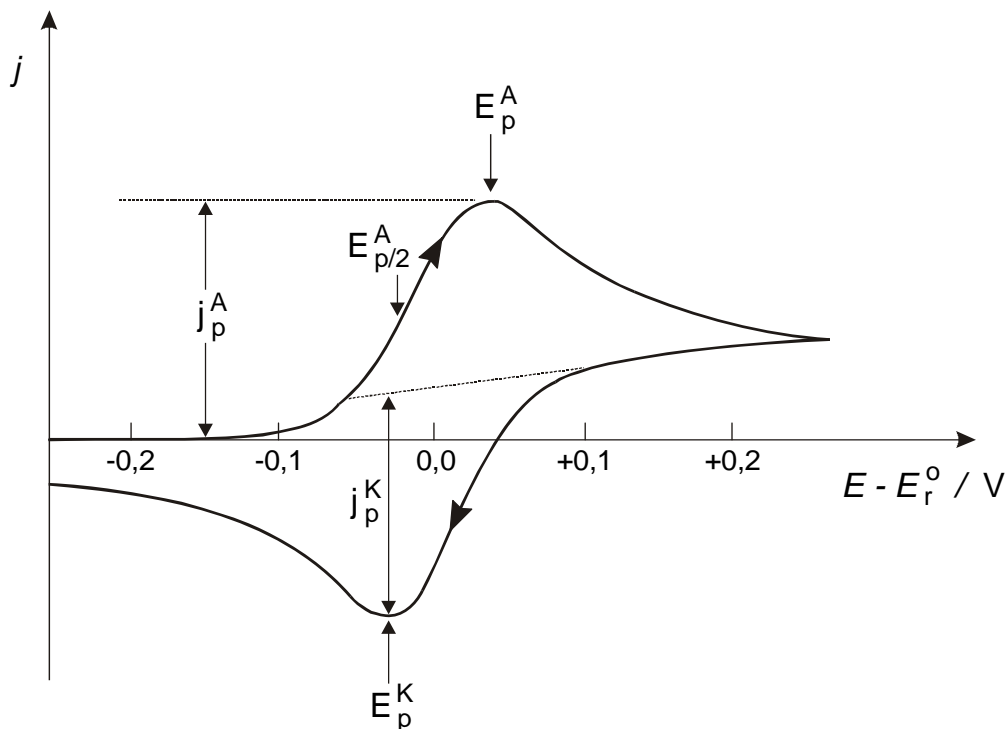
$$\text{kod } x = \infty, c_R(\infty, t) = c_R \quad \text{i} \quad c_O(\infty, t) = 0 \quad (7.4) \text{ i}$$



$$\text{kod } x=0, D\left(\frac{\partial c_R(x,t)}{\partial x}\right)_{x=0} = -D\left(\frac{\partial c_O(x,t)}{\partial x}\right)_{x=0} \quad (7.5)$$

$$E = E_r^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_O(0,t)}{c_R(0,t)}, \quad (7.6)$$

gdje je za vrijeme početnog dijela ciklusa  $E = E_1 + vt$ , a za vrijeme povratnog dijela voltametrijskog ciklusa  $E = E_2 - vt$ . Matematički račun je složen zbog vremenski ovisnih graničnih uvjeta pri  $x = 0$ . Teorija pokazuje da je oblik voltametrijskog odziva neovisan o brzini promjene potencijala, ali naravno ne i vrijednosti gustoća struje; ako se vrijednosti gustoća struje isprave zbog efekta brzine prikazom  $j / v^{1/2}$  vs.  $E$ , tada voltamogrami pri svim brzinama promjene potencijala postaju identični.



**Slika 7.3.** Ciklički voltamogram za reverzibilnu reakciju jednoelektronskog prijelaza. Elektrolitna otopina prvobitno sadrži R, ali ne i O.

Kvalitativno, oblik odziva za reverzibilnu reakciju jednoelektronskog prijelaza može se s iskustvom prepoznati i bez analize. Ipak, dobro je ovakav površni zaključak potvrditi usporedbom cijelog eksperimentalno dobivenog voltamograma s predviđenim teorijskim odzivom. Takva usporedba bit će otežana bez računala koji *online* može analizirati eksperimentalne podatke, pa se stoga za uspoređivanje teorije i eksperimenta uglavnom upotrebljavaju dijagnostički kriteriji navedeni u tablici 7.1. Vidi se da je težište kriterija upravo

na vrhovima krivulja (i potencijala i gustoća struje). Maksimum gustoće struje za reverzibilni proces ne određuje se prema nultoj točki za struju; kako bi dobili omjer 1 (i kako bi naglasili simetriju voltamograma), maksimum gustoće struje određuje se prema vrijednosti struje stacionarnog stanja za početnu reakciju, kao što je prikazano na sl. 7.3. Dijagnostički kriteriji navedeni u tablici 7.1. mogu se odrediti iz rješenja jednadžbi 7.1. do 7.6.

**Tablica 7.1.** Dijagnostički kriteriji za oblik cikličko voltametrijskog odziva za reverzibilnu reakciju elektronskog prijelaza na 298 K.

1.  $\Delta E_p = E_p^A - E_p^K = 59/z \text{ mV}$ ,
2.  $E_p - E_{p/2} = 59/z \text{ mV}$ ,
3.  $\frac{-j_p^K}{j_p^A} = 1$  (napomena:  $j_p^K$  i  $j_p^A$  imaju drugačije predznake),
4.  $j_p \propto \nu^{1/2}$ ,
5.  $E_p$  je neovisan o  $\nu$ ,
6. na potencijalima iza  $E_p$ ,  $1/j^2 \propto t$ .

Analiza cikličkih voltamograma za reverzibilnu reakciju elektronskog prijelaza daje samo termodinamičke parametre i difuzijski koeficijent. Reverzibilni potencijal elektrode za redoks par O/R dan je relacijom:

$$E_r^o = \frac{E_p^A + E_p^K}{2} \quad (7.7)$$

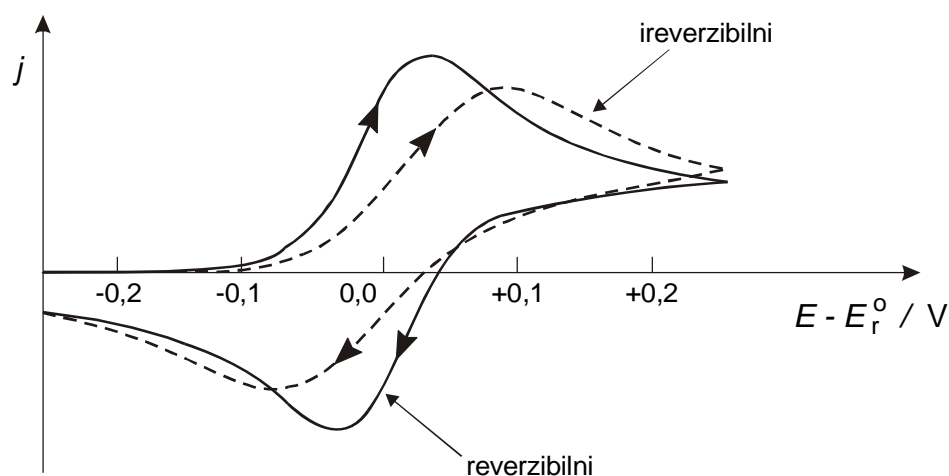
a difuzijski koeficijent može se izračunati iz Randles-Sevcikove jednadžbe, koja je za 298 K jednaka:

$$j_p = 2,69 \times 10^5 z^{3/2} cD^{1/2} \nu^{1/2} \text{ ,} \quad (7.8)$$

gdje maksimum gustoće struje  $j_p$  ima jedincu  $A \text{ m}^{-2}$ , koncentracija elektroaktivnih specija  $\text{mol m}^{-3}$ , difuzijski koeficijent  $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$  i brzina promjene potencijala  $V \text{ s}^{-1}$ .

## 7.2. Reakcije sporog elektronskog prijelaza

Do reverzibilnosti dolazi kada O/R redoks par ima dovoljno brzu kinetiku da proces elektronskog prijelaza na površini postigne stanje ravnoteže. Kinetika para mora se razmotriti u dva slučaja: (a) kada se istražuje reakcija koja se odvija sporije ili (b) kada se brzina promjene potencijala poveća tako da brzina nestacionarne difuzije sprečava postizanje ravnoteže reakcije elektronskog prijelaza. Promjena u cikličkom voltamogramu vrlo se lako može predvidjeti. Reakcije sporog elektronskog prijelaza moraju se potaknuti narintim prenaponom (viškom potencijala od termodinamički uvjetovanog potencijala)  $E_r$ , kako je bilo naglašeno u poglavlju 5.1. Tada se strujni vrh za oksidacijski proces pomiče prema pozitivnijim potencijalima, a za redukciju prema negativnijim vrijednostima potencijala. Razmak između vrhova se povećava i postaje veći od onog za reverzibilni proces. I oblici vrhova će se promijeniti; postat će razvučeniji jer se prenapon povećava s povećanjem gustoće struje. S druge strane, pri visokim prenaponima (izvan vrhova) elektrodna reakcija će i dalje biti pod difuzijskom kontrolom. Sl. 7.4. uspoređuje strujne vrhove cikličkih voltamograma za reverzibilni i ireverzibilni proces.

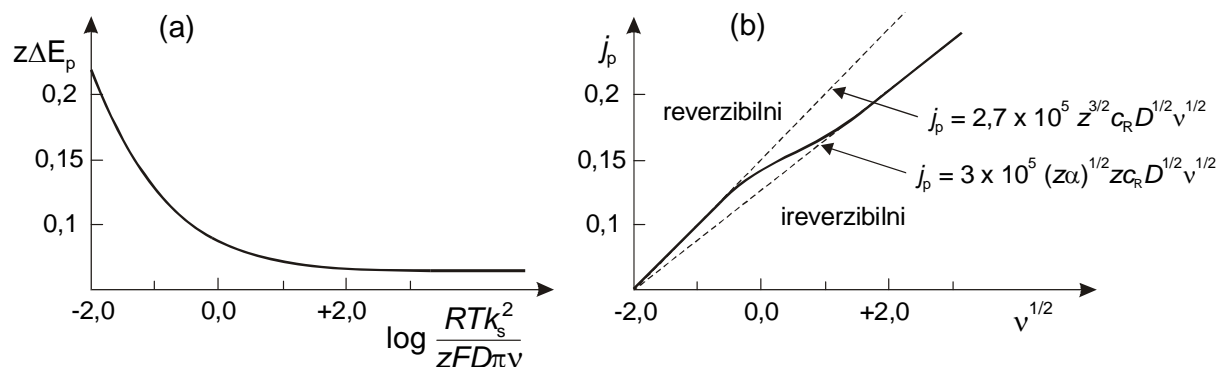


**Slika 7.4.** Usporedba cikličkih voltamograma za reverzibilni i ireverzibilni proces redoks-para, pri jednakim eksperimentalnim uvjetima.

Kvantitativna obrada daje nam dijagnostičke testove za spore elektronske prijelaze (vidi tablicu 7.2), te metodu za određivanje (a) koeficijenta prijelaza iz oblika strujnog vrha  $E_p - E_{p/2}$  i (b) standardne konstante brzine za redoks par iz razmaka između strujnih vrhova  $\Delta E_p$ , vidi sl. 7.5 (a).

**Tablica 7.2.** Dijagnostički kriteriji cikličko voltametrijskog odziva za sporu (ireverzibilnu) reakciju elektronskog prijelaza na 298 K.

1.  $\Delta E_p = E_p^A - E_p^K > 59/z \text{ mV}$   
i  $\Delta E_p = f(k_s \nu)$ , vidi Sl. 7.5 (a)
2.  $E_p - E_{p/2} = 48/\alpha z \text{ mV}$
3.  $\frac{-j_p^K}{j_p^A} = 1$
4.  $j_p$  se povećava s  $\nu$ , ali samo za  $\frac{k_s}{\nu^{1/2}} < 0,3$ , vidi sl. 7.5 (b)
5. Pomak  $E_p$  s rastućim  $\nu$ , tako kao da se povećava  $\Delta E_p$



**Slika 7.5.** Ovisnost razmaka između strujnih vrhova  $\Delta E_p$  (a) i gustoće struje strujnog vrha (b) o standardnoj konstanti brzine za redoks par O/R na reverzibilnom potencijalu  $k_s$  i brzini promjene potencijala.

### 7.3. Sparivanje susljednih homogenih kemijskih reakcija

Kao što je već spomenuto, ciklička voltametrija posebno je pogodna metoda za istraživanje mehanizma i kinetike susljednih homogenih kemijskih reakcija. Danas je postalo moguće istraživati vrlo složene kemijske procese te razlikovati između mogućih reakcijskih mehanizama.

Isprva, bit će razmotren vrlo jednostavan sustav u kojem se odvija elektrokemijsko-kemijski (EC) proces, tj.:

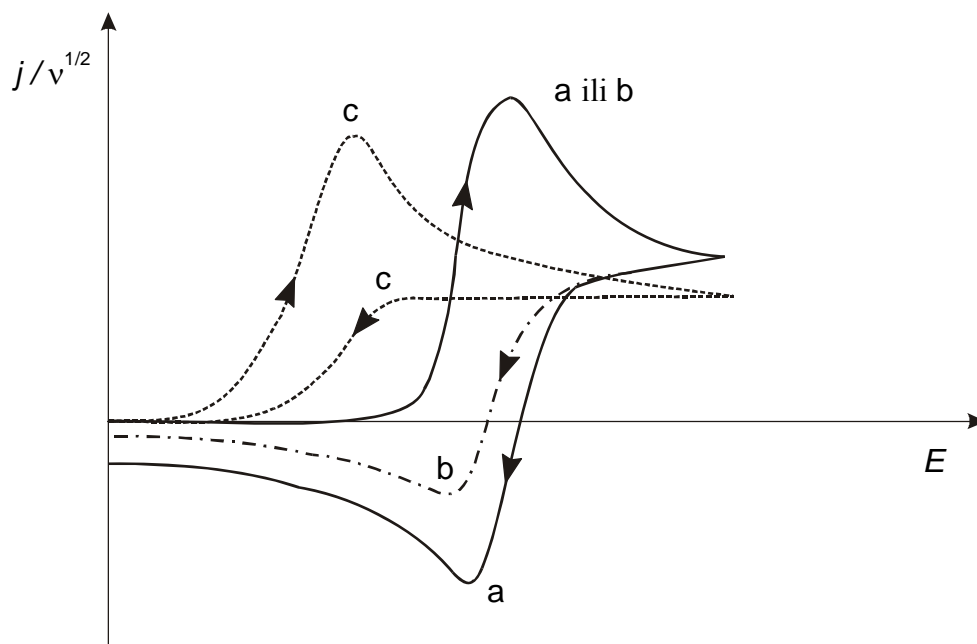


gdje je reakcija prijelaza elektrona brza i P nije elektroaktivan. Oblik cikličkog voltamograma ovisit će o vrijednostima konstante brzine  $k$  i brzine promjene potencijala  $\nu$ . Za početak, zbog

jednostavnosti bit će pretpostavljena određena vrijednost za  $k$  te razmotren utjecaj pri promjeni vrijednosti  $v$ . Dobivaju se tri slučaja:

- (i) Kada je trajanje eksperimenta kratko u odnosu na poluživot međuprodukta O (tj. brzina promjene potencijala je velika), odziv se neće značajno mijenjati u susljednim kemijskim reakcijama, te će ciklički voltamogram poprimiti oblik kao i za reverzibilnu reakciju prijelaza jednog elektrona, vidi krivulju na sl. 7.6.
- (ii) U drugoj krajnosti, pri niskim brzinama promjene potencijala, sve specije O formirane na potencijalima pozitivnijim od potencijala oksidacijskog strujnog vrha, pretvorit će se u P i niti jedna se neće reducirati na elektrodi za vrijeme povratnog dijela ciklusa. Stoga, katodna struja neće biti zabilježena i neće postojati povratni, redukcijski strujni vrh. Sl. 7.6., krivulja c, prikazuje oblik voltamograma za tu situaciju. Može se primijetiti da povratni dio ciklusa prikazuje val koji odgovara gašenju reakcije oksidacije kada se potencijal mijenja unutar područja gdje pretvorba R u O više nije povoljna. Oblik polaznog, anodnog dijela ciklusa također podliježe nekim promjenama. Strujni vrh se pomiče prema manje pozitivnom potencijalu, tj. elektrodna reakcija se lakše odvija. Na prvi pogled, takav se pomak čini nemogućim s termodinamičkog gledišta, ali treba primijetiti da će pretvorba  $R \rightarrow P$ , a ne  $R \rightarrow O$  odrediti elektrodni potencijal, dok pretvorba  $O \rightarrow P$  može dovesti do velikog prinosa Gibbsove energije. Pomak potencijala može se razumjeti na još jedan način. Na potencijalu u rastućem dijelu  $j-E$  odziva trošenje specija O kemijskom reakcijom (7.10) uzrokovat će protok veće količine struje kroz elektrodu kako bi se omjer  $(c_O/c_R)_{x=0}$  održao na vrijednosti koju zahtijeva Nernstova jednadžba. Stoga će, na svakom potencijalu, gustoća struje biti veća u prisutnosti kemijskog procesa, a vrh će se pojaviti na manje pozitivnim potencijalima.
- (iii) Na srednjim vrijednostima brzine promjene potencijala, kada je trajanje eksperimenta otprilike jednako poluživotu vrste O, ciklički voltamogram će poprimiti oblik prikazan na sl. 7.6 (b). Doći će do pojave znatno manjeg povratnog strujnog vrha. Očito je da će se vrijednost  $-j_p^K / j_p^A$  povećavati s porastom  $v$ . Također, oksidacijski strujni vrh može se pomaknuti prema manje pozitivnim potencijalima.

Slična tendencija u obliku cikličkih voltamograma od krivulje (c) prema krivulji (a) na sl. 7.6. može se dobiti i smanjivanjem konstante brzine za kemijsku reakciju, snižavanjem temperature ili promjenom strukture reaktanta R.

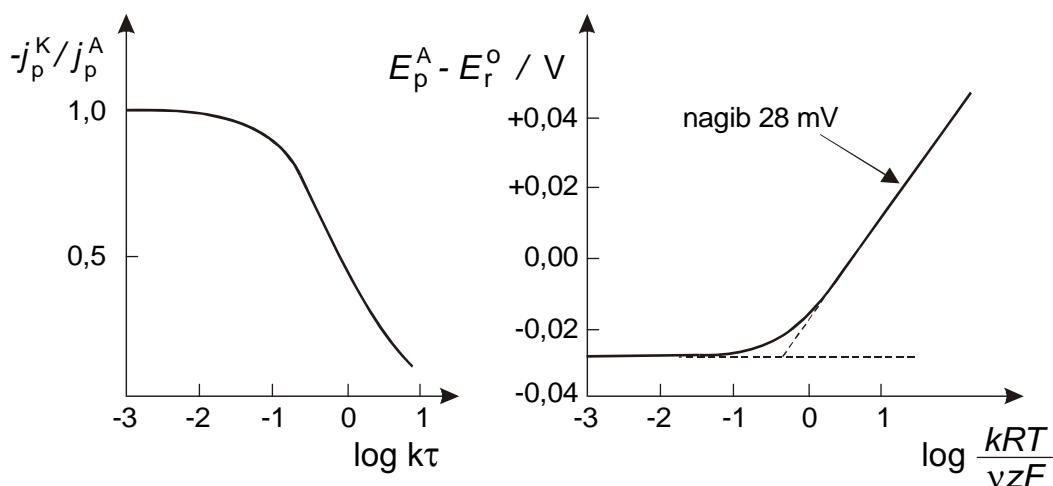


**Slika 7.6.** Ciklički voltamogrami za *EC* sustav: (a) mali *k* ili vrlo velike brzine promjene potencijala  $\nu$ , (b) srednji *k* i  $\nu$ , (c) veliki *k* ili mali  $\nu$ .

Dijagnostički testovi za *EC* reakciju navedeni su u tablici 7.3. Kao i kod ostalih reakcijskih putova, važno je primijetiti da će se sva svojstva cikličkih voltamograma trenutno promijeniti kada se promijene i uvjeti reakcije te sustav prijeđe iz reverzibilnog u ireverzibilni. Stoga se, na primjer, konstanta brzine reakcije za kemijsku reakciju može odrediti ili iz analize ovisnosti  $-j_p^K / j_p^A$  o  $\nu$  ili iz ovisnosti pomaka potencijala strujnog vrha o  $\nu$ . Dvije bezdimenzijske krivulje koje su rezultat takve analize prikazane su na sl. 7.7.

**Tablica 7.3.** Dijagnostički kriteriji za *EC* reakciju kada je elektrodna reakcija oksidacija.

1.  $\frac{-j_p^K}{j_p^A} < 1$ , ali će se povećati s rastućim  $\nu$
2.  $\frac{j_p}{\nu^{1/2}}$  lagano opada s rastućim  $\nu$
3.  $E_p^A$  je negativniji od  $E_r^\circ$  za redoks par O/R
4. Vrijednost  $E_p^A$  se pomiče prema pozitivnim vrijednostima s rastućim  $\nu$  - kada povratni, redukcijski strujni vrh nije opažen,  $\frac{\partial E_p^A}{\partial \log \nu} = 30 \text{ mV}$



**Slika 7.7.** Bezdimenzijske krivulje za određivanje konstante brzine kemijske reakcije za *EC* proces:  
 a) iz omjera gustoće struje katodnog i anodnog strujnog vrha kao funkcije brzine promjene potencijala  
 ( $\tau$  je vrijeme potrebno da se potencijal promijeni od vrijednosti  $E_p$  do graničnog potencijala,  $E_2$ )  
 b) iz pomaka potencijala vrha s promjenom brzine promjene potencijala.

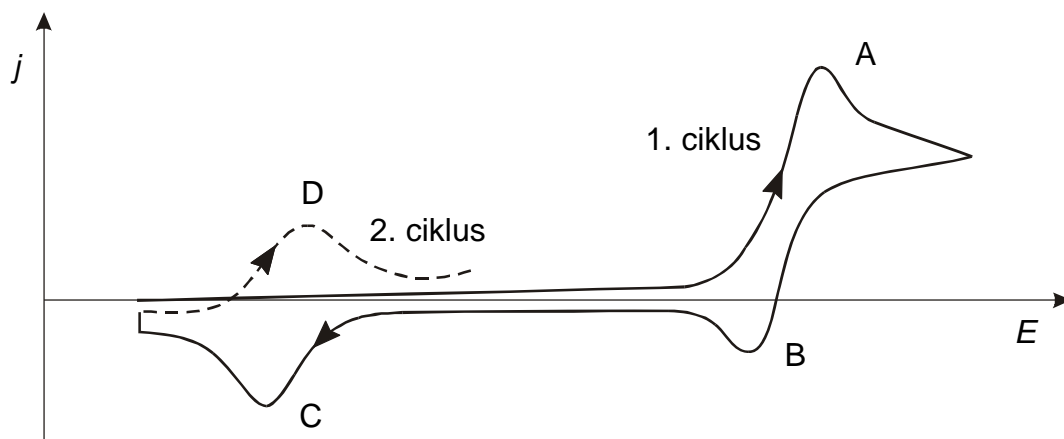
Treba primijetiti da obadvije krivulje sadrže (a) područje koje odgovara O/R redoks paru koji se ponaša kao reverzibilni sustav ( $-j_p^K / j_p^A = 1$  i  $E_p^A$  neovisan o  $\nu$ ); (b) područja u kojima je redoks par potpuno ireverzibilan (povratni strujni vrh ne postoji i  $\partial E_p^A / \partial \log \nu = 30 \text{ mV}$ ) i (c) srednje/prijelazno područje. Konstanta brzine određuje se ili iz vrijednosti  $-j_p^K / j_p^A$  ili iz presjeka dva linearna dijela  $E_p^A - E_r^o$  vs  $\log RTk / \nu F$  krivulje. U svim tim eksperimentima određivanje mehanizma i kinetičkih parametara temeljeno je na odabiru brzine promjene potencijala tako da se trajanje eksperimenta i poluživot međuprodukta preklapaju. Tako je moguće istraživati kemijske procese s konstantama brzine u području  $10^{-2}$ - $10^2 \text{ s}^{-1}$  bez upotrebe mikroelektroda; a njihovom upotrebom, moguće je približno odrediti konstante i do vrijednosti od  $10^6 \text{ s}^{-1}$ .

U drugim sustavima P može biti elektroaktivan (organske reakcije gotovo uvijek uvjetuju prijelaz dva elektrona jer nastali radikali nisu stabilni) te reakcijski mehanizmi postaju složeniji. Kao što je već navedeno, istraživanje takvih sustava znatno je potpomognuto promatranjem pojavljivanja novih strujnih vrhova s promjenom brzine promjene potencijala i granica potencijala i snimanjem prvog i n-tog ciklusa. Razmatrat će se *ECE* (*E* - elektrokemijska, *C* - kemijska reakcija) reakcija:

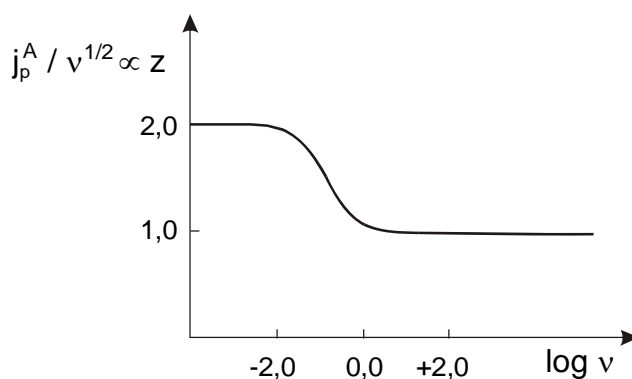


(gdje se prvobitni produkt P lakše oksidira nego reaktant R) kao ilustracija logike koja se primjenjuje pri proučavanju složenijih sustava. Sl. 7.8., krivulja c, prikazuje ciklički voltamogram zabilježen za prvi ciklus snimljen na srednjim vrijednostima brzine promjene potencijala. Iz prikaza se može zaključiti: (a) da par strujnih vrhova A i B može odgovarati reverzibilnoj  $1e^-$  oksidaciji, premda je omjer gustoća struje u vrhovima manji od jedan i (b) da se redukcijski vrh C nalazi na negativnijim potencijalima. Povećanje brzine promjene potencijala dat će vrhovima A i B obilježja reverzibilne  $1e^-$  oksidacije, vidi u tablici 7.1., i pod ovim uvjetima vrh C se ne javlja. Pažljiva analiza gustoće struje vrha A s promjenom brzine promjene potencijala pokazuje da funkcija  $j_p^A / \nu^{1/2}$  nije konstanta. Odnosno, podaci imaju oblik prikazan na sl. 7.9.: funkcija struje pri vrlo malim brzinama promjene potencijala dvostruko je veća od vrijednosti pri velikim brzinama. To je tipično za *ECE* mehanizam jer se (a) pri velikim brzinama promjene potencijala reakcija (7.12) ne odvija znatnom brzinom, te ciklička voltometrija zapaža samo R/O redoks par i (b) za vrijeme snimanja voltagrama pri malim brzinama promjene potencijala kemijska reakcija može se dogoditi čim dođe do pretvorbe  $O \rightarrow P$ ; P se dalje oksidira. Ukupan proces tada postaje dvoelektronski prijelaz. Funkcija struje (kao i maksimalna gustoća struje za pojedinu  $\nu$ ) proporcionalna je broju elektrona koji sudjeluju u ukupnoj reakciji koja se odvija na elektrodi. Ponovno treba naglasiti da do povećanja vrijednosti  $j_p^A / \nu^{1/2}$ , nestanka vrha B i pojave vrha C (povezanog s elektrokemijskom reakcijom od Q) dolazi istovremeno jer isti proces kontrolira sve promjene u cikličkom voltamogramu, tj. kemijska reakcija (7.12). Stoga se bilo koja od tih pojava može primijeniti za određivanje konstante brzine  $k$ . Sl. 7.8. također prikazuje početni dio drugog cikličkog voltagrama zabilježenog bez prekida promjene potencijala (da je prikazan i preostali dio drugog ciklusa, sličio bi prvom). Novi strujni vrh D javlja se kod drugog ciklusa, ali samo kod onih brzina kod kojih se pojavljuje i vrh C. Par strujnih vrhova C i D ima obilježja reakcije jednoelektronskog prijelaza. Ako se vrh C javlja zbog reakcije  $Q + e^- \rightarrow P$ , sloj blizu površine elektrode sadržavat će i R i P na početku drugog ciklusa, pa će se vrhovi pojaviti i kod oksidacije R (strujni vrh A) i P (strujni vrh D). Međutim, prije prvog ciklusa (nakon miješanja otopine ili držanja potencijala na vrijednosti kod koje ne dolazi do oksidacije) P nije prisutan u dovoljno visokoj koncentraciji bilo gdje u sustavu, i voltamogram će prikazati samo vrh za oksidaciju R.





**Slika 7.8.** Prvi i drugi ciklus cikličkog voltamograma snimljenog sa srednjim brzinama promjene potencijala za ECE mehanizam



**Slika 7.9.** Promjena funkcije struje  $j_p^A / v^{1/2}$ , za vrh A i broj elektrona koji sudjeluju u oksidaciji  $z$ , u ovisnosti o brzini promjene potencijala. Krivulja je izračunata za vrijednost konstante brzine reakcije  $k = 10 \text{ s}^{-1}$ .

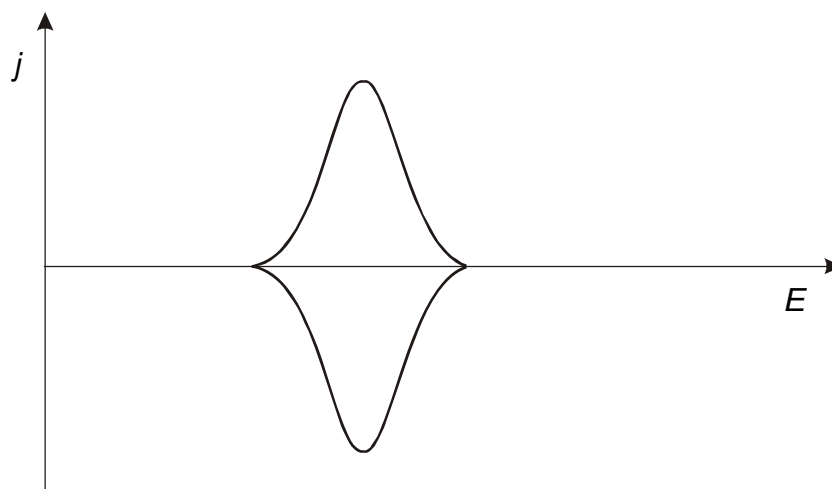
#### 7.4. Reakcije u kojima sudjeluju adsorbirane specije

Elektrodna reakcija u kojoj dolazi do oksidacije adsorbiranog sloja, tj.:



rezultat će cikličkim voltamogramom s bitno drugačijim karakteristikama prema onome za reakciju oksidacije bez adsorpcije, vidi sl. 7.10. i tablicu 7.4. Svojstva takvog voltamograma velikim dijelom ovisit će o količini reakcije koja je određena brojem mjesta na površini elektrode na kojima može doći do adsorpcije (ni u kojem slučaju difuzijom R u otopinu). Na primjer, (a) strujni vrh je simetričan i gustoća struje pada na nulu izvan područja vrha gdje je reaktant potpuno potrošen; (b) gustoća struje u vrhu proporcionalna je brzini promjene potencijala – naboj potreban za oksidaciju adsorbiranog sloja (tj. površina ispod vrha budući da os potencijala odgovara vremenskoj) neovisan je o brzini promjene potencijala; (c) razmak između polaznog

(anodnog, oksidacijskog) i povratnog strujnog vrha je 0 mV za brzi prijelaz elektrona redoks para budući da difuzija ne igra nikakvu ulogu u procesu.

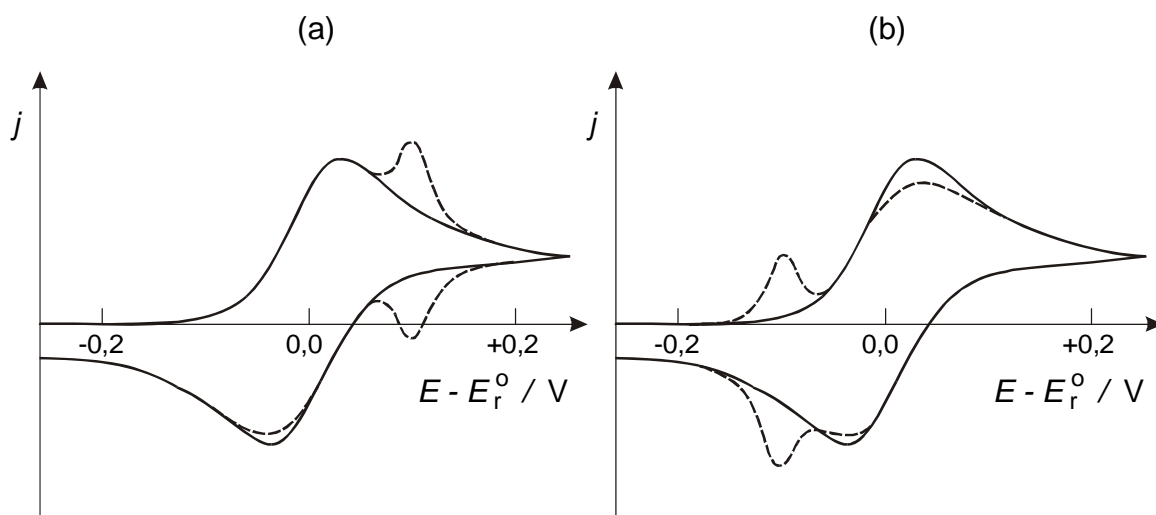


**Slika 7.10.** Ciklički voltamogram za oksidaciju adsorbiranog sloja reaktanta. Voltamogram je prikazan za slučaj kada je: (a) reakcija reverzibilna i (b) prekrivenost adsorbiranim specijama slijedi Langmuirovu izotermu.

**Tablica 7.4.** Dijagnostički kriteriji cikličkih voltamograma za reverzibilni prijelaz elektronskog para gdje su O i R adsorbirani na površini elektrode.

1.  $\Delta E_p = 0 \text{ mV}$
2.  $\frac{-j_p^K}{j_s^A} = 1$
3.  $j_p \propto \nu$
4.  $E_p$  je neovisan o  $\nu$
5.  $q_A = q_C \leq q_{\text{jednosloja}}$

Na cikličkim voltamogramima često ćemo primijetiti strujne vrhove potpuno različitih karakteristika, vidi tablice 7.1. i 7.4, za oksidaciju i adsorbiranih i slobodnih R. Formiranje veze između R i površine može stabilizirati reaktant i tada ga je teže oksidirati. Adsorpcijski vrh se u tom slučaju javlja na pozitivnijem potencijalu, što ukazuje da do oksidacije slobodnog reaktanta (iz otopine) dolazi dok na površini još postoji sloj adsorbiranog R. Obrnuto, ako se produkt adsorbira, prije će doći do formiranja adsorbiranog sloja nego slobodnog produkta, a adsorpcijski strujni vrh će se javiti na negativnijem potencijalu. Opet će se reakcija u otopini odvijati u prisutnosti adsorbiranog sloja. Različiti oblici strujnih vrhova i različite ovisnosti struja vrhova o brzini promjene potencijala omogućuju prepoznavanje ovakvih situacija. Sl. 7.11. prikazuje nekoliko oblika rezultirajućih voltamograma.



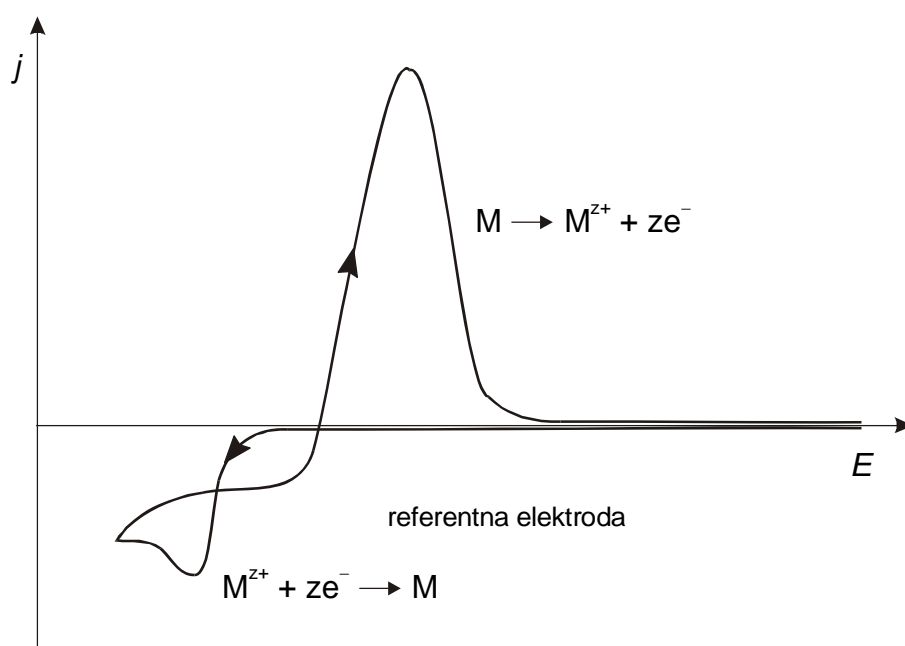
**Slika 7.11.** Teorijski ciklički voltamogrami za oksidaciju R kada je:  
 (a) R jako adsorbiran, (b) O jako adsorbiran. Isprekidane linije prikazuju odziv s adsorpcijom, a puna linija onu za jednostavan reverzibilni proces bez adsorpcije.

## 7.5. Reakcije formiranja faza

Sl. 7.12. prikazuje tipični ciklički voltamogram za  $M^{z+}/M$  redoks par na katodi drugačijoj od M (obično ugljikovoj); u prikazanom eksperimentu, otopina elektrolita sadrži samo malu koncentraciju iona metala  $M^{z+}$ . Opet, primjetljiv je prilično drugačiji oblik voltamograma u odnosu na dosadašnje. Tri karakteristike se ističu:

- (i) Katodni strujni vrh ima oblik sličan onomu za redukciju slobodnih specija. Detaljnija analiza pokazuje da se u podnožju vrha struja naglo povećava.
- (ii) U povratnom dijelu ciklusa (anodnom) postoji područje potencijala u kojem je gustoća struje veća nego u naprednom (katodnom) dijelu ciklusa. Do ove neobične pojave dolazi zbog potrebe da se formiraju nukleusi metalne faze M na površini elektrode. Nukleacija na elektrodi (vidi poglavlje 6.5) uvijek je zahtjevan proces za koji je potreban prenapon. Stoga, u naprednom dijelu ciklusa ne može doći do depozicije metala sve dok se ne primijeni određeni prenapon. U povratnom dijelu ciklusa metal već postoji na površini i rast faze se nastavlja sve dok je reakcija  $M^{z+} \rightarrow M$  termodinamički i kinetički povoljna. Drugim riječima, u području nukleacijske petlje, u polaznom dijelu ciklusa pokušava se, ali ne uspijeva formirati nukleuse M na površini od ugljika, dok u povratnom dijelu ciklusa vrlo lako dolazi do zadebljanja metalnog sloja. U naprednom dijelu ciklusa, kada već dođe do nukleacije, gustoća struje će se naglo povećati, a primijenjeni potencijal odgovarati prenaponu za  $M^{z+}/M$  par; površina nove faze naglo će se proširiti.

- (iii) Povratni dio ciklusa pokazuje oštar, simetrični anodni strujni vrh koji odgovara uklanjanju metalnog sloja; vrh je simetričan jer je proces ograničen količinom metala deponiranom za vrijeme eksperimenta. S druge strane, maksimalna gustoća struje može biti visoka jer se metal već nalazi na površini i difuzija ne ograničava dopremu reaktanta. Ako su reakcije  $M^{z+} = M$  jedini elektrodni procesi, anodni naboj i ukupan katodni naboj (površine ispod naprednog i povratnog dijela ciklusa) moraju biti jednaki, budući da će se sav metal deponiran na površini elektrode otopiti u anodnom procesu. Štoviše, ako je par  $M^{z+}/M$  brz, odziv u povratnom dijelu ciklusa proći će izravno kroz nulu na strujnoj osi; do preklapanja će doći blizu  $E_r$ .



**Slika 7.12.** Ciklički voltamogram za reakciju  $M^{z+} + ze^{-} \leftrightarrow M$  na nekoj inertnoj katodi, npr. ugljikovoj. Prikazani odziv pretpostavlja značajni prenapon za nukleaciju i brzi  $M^{z+}/M$  par.

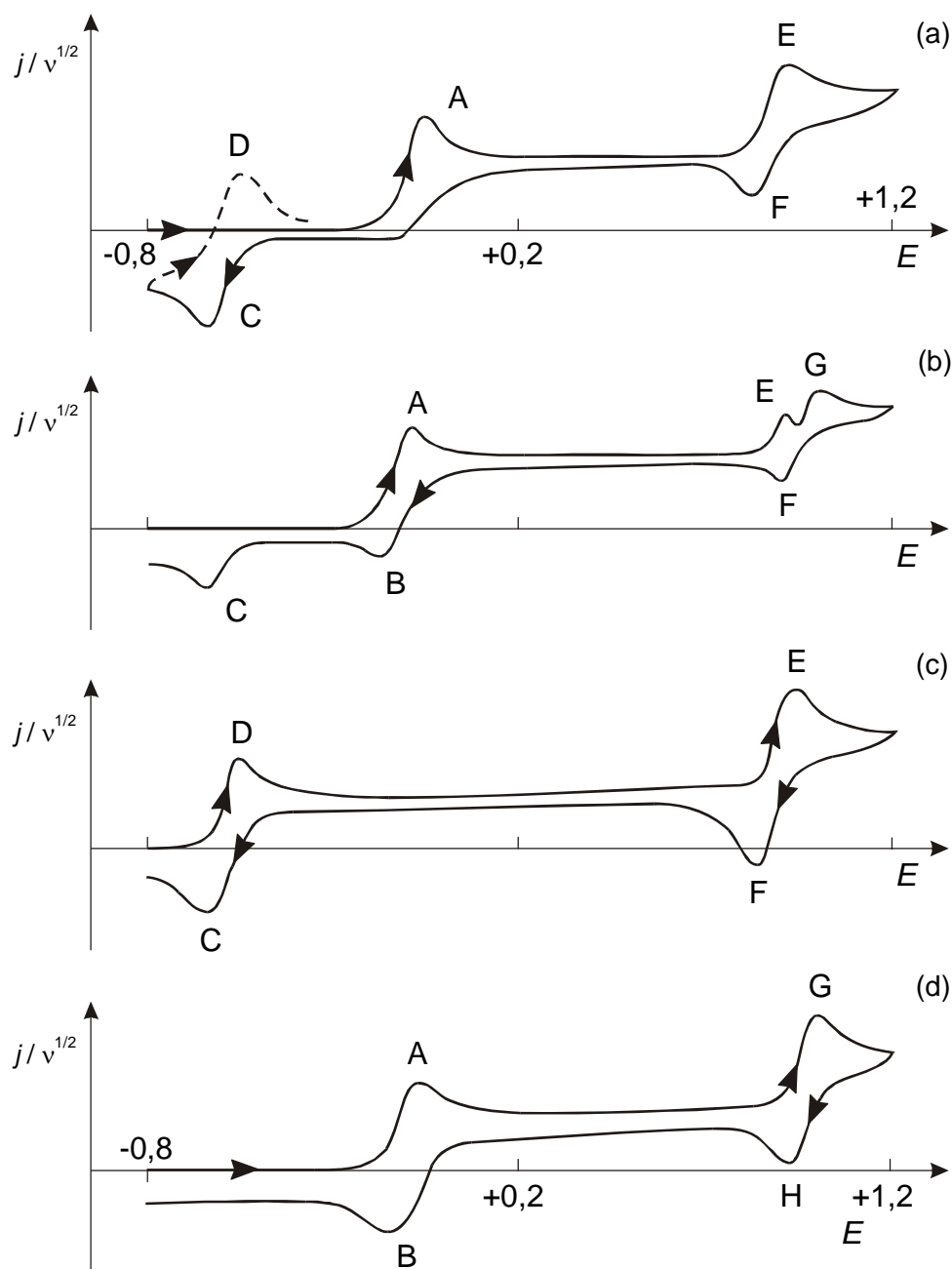
## 7.6. Pristup proučavanju novog sustava

Tipično, eksperimentalni pristup novom sustavu čija je kemija nepoznata prolazi kroz nekoliko koraka:

- (i) Odrediti područje potencijala gdje je  $j = 0$ . Kasnije, osim ako postoji određeni razlog, svi ciklički voltamogrami imat će početni potencijal  $E_1$  unutar tog područja.
- (ii) Nakon odabira  $E_1$  snima se nekoliko cikličkih voltamograma s već usvojenom brzinom promjene potencijala, najčešće  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ; područje potencijala se postepeno proširuje te se bilježi broj oksidacijskih i redukcijskih strujnih vrhova kao i njihove općenite karakteristike.  $E_2$  će se polagano pomicati u pozitivnom smjeru (prema pozitivnijim vrijednostima potencijala) ako se ispituje oksidacija ili u negativnom smjeru ako je u pitanju redukcija. Podaci se upotrebljavaju za stvaranje slike u mogućem mehanizmu.
- (iii) Granice potencijala se namještaju tako da se bilježi samo prvi oksidacijski (ili redukcijski) strujni vrh. Određuje se oblik vrha, njegov potencijal, gustoća struje itd.; slični se podaci prikupljaju i za bilo koje redukcijske strujne vrhove redoks para u povratnom dijelu ciklusa. Brzina promjene potencijala mijenja se što je više moguće; bilježe se promjene oblika voltamograma kao i prije spomenuti kvantitativni podaci. Eksperimentalni podaci uspoređuju se s ranije diskutiranim kriterijima i primjenjuju se kao temelj pri određivanju da li ova elektrodna reakcija pripada bilo kojem od iznesenih modela.
- (iv) Ponovno, proširuju se granice potencijala te se istražuju svojstva drugih strujnih vrhova, kao i konačan oblik voltamograma, za čitav niz vrijednosti brzina.
- (v) Ciljani eksperimenti (npr. usporedba prvog i n-tog ciklusa, držanje potencijala na određenim vrijednostima prije promjene potencijala, promjena medija, koncentracije reaktanata i temperature) razvijeni su radi testiranja mogućih mehanizama.

Prvi set eksperimenata trebao bi biti dovršen kroz jedan sat što omogućuje razmatranje više kvantitativnih eksperimenata.

Proučavanje oksidacije dva izomera krom karbonila, cis i trans- $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{P-P})_2$  u acetonu jako dobro opisuje te principe (ligand P-P je 1,2-bis(difenilfosfino)etan). Sustav je prvo proučavao Bond i suradnici. Sl. 7.13 (a) prikazuje ciklički voltamogram zabilježen pri  $200 \text{ mV s}^{-1}$  između  $-0,8 \text{ V}$  (gdje je  $j = 0$ ) i  $+1,2 \text{ V}$  za cis-izomer.

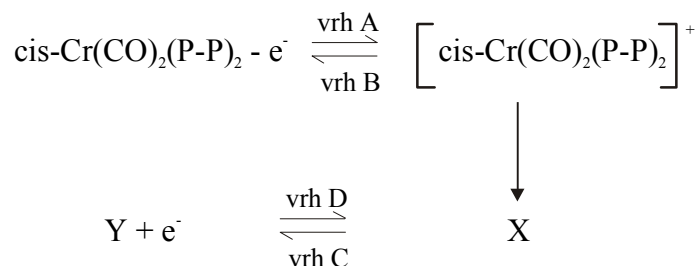


**Slika 7.13.** Ciklički voltamogrami za krom karbonil u acetonu/ $\text{Et}_4\text{N}_4\text{ClO}_4$  snimljeni na Pt-elektrodi:

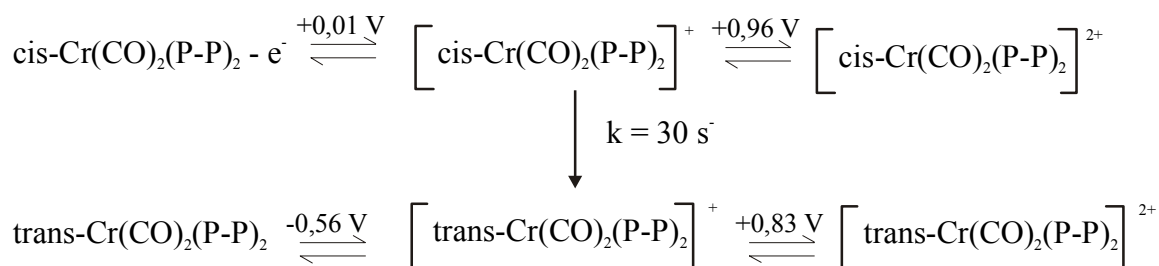
- (a)  $\text{cis-Cr(CO)}_2(\text{P-P})_2$  na  $200 \text{ mV s}^{-1}$ , 298 K;
- (b)  $\text{cis-Cr(CO)}_2(\text{P-P})_2$  na  $1 \text{ V s}^{-1}$ , 292 K;
- (c)  $\text{trans-Cr(CO)}_2(\text{P-P})_2$  na  $200 \text{ mV s}^{-1}$ , 298 K;
- (d)  $\text{cis-Cr(CO)}_2(\text{P-P})_2$  na  $200 \text{ mV s}^{-1}$ , 198 K.

U polaznom dijelu ciklusa vidi se oksidacijski strujni vrh A na  $+0,05 \text{ V}$  i vjerojatno dva manja strujna vrha na pozitivnijim potencijalima. U povratnom dijelu ciklusa vidi se samo jedan jasno izražen strujni vrh C na  $-0,6 \text{ V}$ . Drugi je ciklus prikazan kako bi potvrdili da taj reduksijski strujni vrh (vrh C) odgovara reverzibilnom  $1e^-$  prijelazu. Ograničavanje pozitivne granice potencijala na  $+0,4 \text{ V}$  pokazuje da reduksijski vrh C proizlazi iz oksidacijskog procesa (strujni

vrh A). Održavanjem područja potencijala na -0,8 V do +0,4 V i povećanjem brzine promjene potencijala na 10 V s<sup>-1</sup>, proces A na +0,05 V postaje gotovo reverzibilan i redukcijski vrh C na -0,6 V više se ne može opaziti; sl. 7.13 (b) prikazuje prijelaznu situaciju na 1 V s<sup>-1</sup>. Kroz cijelo područje brzina promjene potencijala  $j_p/v^{1/2}$  je za oksidacijski vrh A gotovo neovisan o  $v$  i stoga vrijednost  $z$  se ne mijenja s promjenom brzine promjene potencijala. Na osnovi sadašnjeg stajališta može se predložiti sljedeći reakcijski mehanizam:



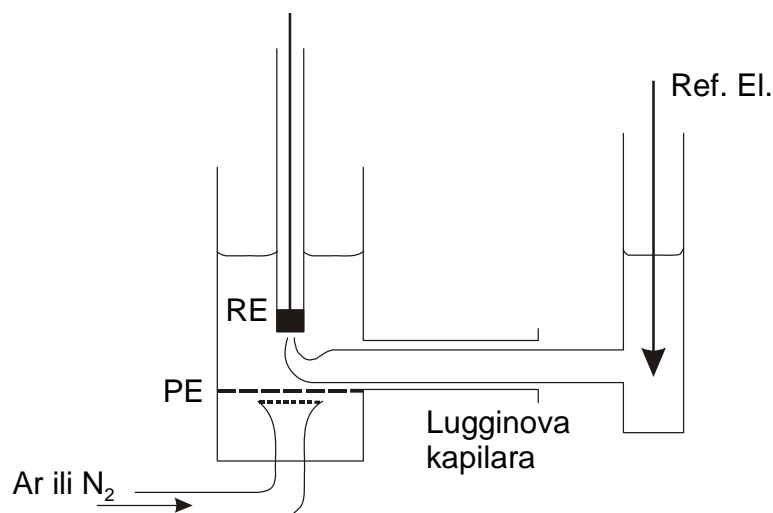
prema kojem se  $[\text{cis-Cr(CO)}_2\text{(P-P)}_2]^+$  i vjerojatno specije X dalje oksidiraju na potencijalima iznad +0,8 V. Daljnji napredak ovisi o identificiranju specija X i Y. Jedna je mogućnost da je X još jedan kationski radikal formiran reakcijom supstitucije liganda, tj. zamjenom molekule otapala molekulom ugljikovog monoksida. Druga je mogućnost izomerizacija  $[\text{cis-Cr(CO)}_2\text{(P-P)}_2]^+$  u trans-kation radikal i ona se pokazala točnom u cikličkom voltamogramu za  $\text{trans-Cr(CO)}_2\text{(P-P)}_2$  u istom elektrolitu, na 200 mV s<sup>-1</sup>. Dolazi do dvije potpuno reverzibilne 1e<sup>-</sup> oksidacije,  $E_r^\circ$  - 0,56 V i +0,83 V, vidi sl. 7.13 (c), i očito je da se prvi oksidacijski proces preklapa sa strujnim vrhovima C/D. Kemija se dalje može pojasniti snimanjem cikličkog voltamograma za  $\text{cis-Cr(CO)}_2\text{(P-P)}_2$  na 198 K s brzinom promjene potencijala od 200 mV s<sup>-1</sup>. Pri toj niskoj temperaturi cis-izomer također prolazi kroz dvije reverzibilne 1e<sup>-</sup> oksidacije,  $E_r^\circ$  +0,01 V i +0,96 V. Za konstantu brzine izomerizacije na sobnoj temperaturi određena je vrijednost od 20 s<sup>-1</sup> pri 292 K. Stoga se ukupan kemijski proces ispitivanog sustava može ukratko prikazati:



## 7.7. Praktični zaključci i eksperimentalna ograničenja

Većina mjerenja cikličke voltametrije (i eksperimenata sa skokovitom promjenom potencijala) provodi se na disk, žičanim ili sfernim elektrodama površina od 0,1 - 0,4 cm<sup>2</sup>. Niti jedna od tih elektroda ne može se aproksimirati 'ravnom elektrodom bezgraničnih dimenzija' nužnom za linearnu difuziju do ravne elektrode. Međutim, moguće je teorijski pokazati da je jednostavan jednodimenzijski model pogodan s obzirom na duljinu trajanja eksperimenta. Izbor između diska, sfere ili žice ovisi o dostupnosti materijala i tehnici poliranja; na primjer, diskove je lakše polirati a žice paliti. Sl. 7.14. prikazuje dizajn elektrokemijske ćelije koju je lako modificirati i prilagoditi praktičnim uvjetima.

Budući da se opis cikličke voltametrije oslanja na usporedbu s teorijskim odzivima za koje vrijedi pretpostavka da je difuzija jedini oblik prijenosa mase, najniža prihvatljiva brzina promjene potencijala je 20 mV s<sup>-1</sup> jer se mora izbjeći prirodna konvekcija. Uz uvjet da je dostupna odgovarajuća oprema, najveću brzinu određuju dva faktora koja mijenjaju eksperimentalni odziv, točnije struja nabijanja dvosloja i nekompenzirani  $IR_{\Omega}$  pad.



**Slika 7.14.** Elektrokemijska ćelija (reaktor) za cikličku voltametriju ili eksperimente s postupnom promjenom potencijala.

### (i) *Struja nabijanja dvosloja*

Kao što je razmatrano u poglavlju o eksperimentima sa skokovitom promjenom potencijala, bilo kakvu promjenu potencijala prati i promjena u gustoći naboja na površini elektrode i prestrukturiranje elektrokemijskog dvosloja. Promjena u površinskom naboju zahtijeva protjecanje ne-Faradayeve struje. Kod snimanja cikličkog voltamograma potencijal se



kontinuirano mijenja, i stoga će uvijek uz struju reakcije koja se proučava postojati i struja nabijanja dvosloja. Gustoća struje za nabijanje dvosloja može se aproksimirati iz jednadžbi:

$$j_{dl} = C_{dl} \nu \quad (7.15)$$

i

$$j_{ukupna} = j_{dl} + j_{faradayeva} \quad (7.16)$$

Dok je  $j_{faradayeva}$  proporcionalna  $\nu^{1/2}$ ,  $j_{dl}$  je proporcionalna  $\nu$  i stoga, će ovaj posljednji član dominirati pri dovoljno velikim brzinama promjene potencijala. Stupanj utjecaja vrlo se lako određuje uz pretpostavku da kapacitet dvosloja  $C_{dl}$  ima uobičajenu vrijednost, od 20-40  $\mu\text{F cm}^{-2}$ . Naravno, veličina  $j_{faradayeva}$  ovisit će o nekoliko faktora, a posebno koncentraciji reaktanta. Struja nabijanja jako će se promijeniti na 100  $\text{V s}^{-1}$ . U početku, struja nabijanja zapravo doprinosi padajućoj sporednoj (osnovnoj) struji, no, kako se njena vrijednost povećava, uzrokuje razdvajanje odziva na osi gustoće struje za vrijeme polaznog i povratnog dijela ciklusa.

#### (ii) *Nekompenzirani $IR_{\Omega}$ pad*

Svrha potenciostata je narivavanje i mjerenje potencijala radne elektrode u odnosu na referentnu elektrodu. Njegov je kontrolni parametar da struja ne prolazi kroz referentnu elektrodu, kada je uvjet da  $IR_{\Omega}$  pad u određenom dijelu strujnog kruga mora biti nula. Nažalost, struja je jednaka nuli samo unutar Lugginove kapilare i postoji nekompenzirani  $IR_{\Omega}$  pad između vrha Lugginove kapilare i površine elektrode ( $I$  je struja kroz ćeliju a  $R_{\Omega}$  otpor otopine između vrha Lugginove kapilare i površine elektrode).

Kao rezultat  $IR_{\Omega}$  pada, narinuti potencijal je  $E-IR_{\Omega}$ , a ne  $E$ , i ova pojava očito mijenja oblik voltamograma. Vrhovi se pomiču i postaju razvučeniji u odnosu na os potencijala, a njihova se visina smanjuje (slični efekti kao i kod sporog elektronskog prijelaza). Budući da se struje vrhova povećavaju s  $c$  i  $\nu^{1/2}$ , jasno je da je nepravilnost uzrokovana  $IR_{\Omega}$  padom veća za koncentrirane otopine i/ili velike brzine promjene potencijala. Također ovisi i o vodljivosti medija.

Znatna  $IR_{\Omega}$  nepravilnost ima katastrofalne posljedice za kvantitativnu interpretaciju podataka. Stoga, eksperiment mora biti osmišljen tako da se ti narušavajući utjecaji minimiziraju. Najbolji način određivanja do koje mjere pad  $IR_{\Omega}$  ima utjecaj mjerenje je cikličkog voltamograma za poznati reverzibilni sustav u istoj ćeliji, otapalu, elektrolitu i pod istim uvjetima kao u proučavanom sustavu, te provjera  $\Delta E_p$  itd.

Očito je da maksimalna brzina promjene potencijala ovisi o mnogim eksperimentalnim faktorima kao i o pažljivosti kod osmišljavanja eksperimenta. Bez primjene specijalnih tehnika teško je postići brzine veće od  $100 \text{ V s}^{-1}$ .

## LITERATURA

- A. Despić, D. Dražić, O. Tatić-Janjić, *Osnovi elektrohemije*, Naučna knjiga, Beograd, 1970.
- A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods – Fundamentals and applications*, John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 1980.
- C.H. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich, *Electrochemistry*, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, Wiley-VCH, 1998.
- C.H. Hamann, W. Vielstich, *Electrochemistry I – Leitfähigkeit, potenziale, phasengrenzen*, Verlag Chemie, Weinheim, 1975.
- E.C. Potter, *Elektrokemija* (preveli: B. Lovreček, K. Moslavac, V. Jendrešić), Školska knjiga, Zagreb, 1968.
- E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner, J. Penciner, *Interfacial electrochemistry*, Addison-Wesley Publishing Company, London, Amsterdam, Don Mills-Ontario, Sydney, Tokyo, 1975.
- G. Kortüm, *Lehrbuch der electrochemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1962.
- H. Gerischer, C.W. Tobias (Eds.), *Advances in electrochemical science and engineering*, VCH, Weinheim, New York, 1990.
- H.R. Thirsk, J.A. Harrison, *A guide to the study of electrode kinetics*, Academic Press, London and New York, 1972.
- I. Piljac, *Elektroanalitičke metode*, RMC, Zagreb, 1995.
- J. Koryta, J. Dvorak, *Principles of electrochemistry*, John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 1987.
- J.O'M. Bockris, S.U.M. Khan, *Surface electrochemistry – a molecular level approach*, Plenum Press, New York and London, 1993.
- J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern electrochemistry 1 – Ionics* (2<sup>nd</sup> edition), Plenum Press, New York and London, 1998.
- J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern electrochemistry – Vol. 2*, Plenum Press, New York, 1970.
- J.K. Vetter, *Electrochemische kinetik*, Springer Verlag, Berlin, 1961.
- J.W. Diggle (Ed.), *Oxides and oxide films*, Marcel Dekker, New York, 1972.
- J. Lipkowski, P.N. Ross, *Electrochemistry of novel materials – Frontiers of electrochemistry*, VCH Publishers, New York, Weinheim, Cambridge, 1994.
- M.G. Fontana, *Corrosion engineering*, McGraw Hill, New York, 1986.

P. Marcus, J. Oudar (Eds.), *Corrosion mechanisms in theory and practice*, Marcel Dekker, New York, 1995.

P.W. Atkins, *Physical chemistry* (3<sup>rd</sup> edition), Oxford University Press, Oxford, 1986.

R. Landsberg, H. Bartelt, *Electrochemische reaktionen und prozesse*, VEB Deutscher Verlag, Berlin, 1977.

R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, *Instrumental methods in electrochemistry*, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1985.

R.S. Berry, S.A. Rice, J. Ross, *Physical chemistry* (2<sup>nd</sup> edition), Oxford University Press, 2000.

T. Erdey-Gruz, *Kinetics of electrode processes*, Akademiai Kiado, Budapest, 1972.