

što je elektrokemija?

- grana kemije koja se bavi međudjelovanjem električnih i kemijskih efekata
- proučavanje kemijskih promjena uzrokovanih prolaskom električne struje

što je elektrokemija?

- elektroanalitička kemija; elektroanalitičke metode
- mjerenje električnih svojstava (jakosti struje, naboja) i njihove ovisnosti o kemijskim parametrima

elektrokemija jučer, danas, sutra

- Substances are frequently spoken of as being electro-negative, or electro-positive, according as they go under the supposed influence of direct attraction to the positive or negative pole....I propose to distinguish such bodies by calling those *anions* which go to the anode of the decomposing body; and those passing to the cathode, *cations*; and when I have the occasion to speak of these together, I shall call them *ions*.

M. Faraday, 1834.

elektrokemija jučer, danas, sutra

- 1894. - osnovano "Njemačko elektrokemijsko društvo" (*Deutsche Elektrochemische Gesellschaft*) - Wilhelm Ostwald
- 1902. - širi se u "Njemačko Bunsen-društvo za primijenjenu fizikalnu kemiju" (*Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie*)

TEME

- 1) IONIKA
- 2) ELEKTRODIKA

IONIKA

strukture ionskih otopina i talina
svojstva ionskih otopina

jaki i slabi elektroliti
provodnost elektrolita
modeli elektrolitne otopine

IONIKA

modeli elektrolitne otopine

model "ionskog oblaka" (Debye & Hückel)

model ionske asocijacije (Bjerrum)

ELEKTRODIKA

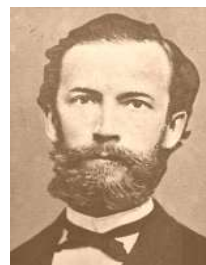
- ravnoteža u elektrokemijskim člancima
- definicija i mjerenje pH
- staklena elektroda, ion-selektivne elektrode

IONIKA

elektrolit

- neka tvar prisutna u otopini ili u talini koja je barem djelomično u obliku nabijenih čestica

- vodljivost (*conductance*) G / S
- provodnost (*conductivity*) $\kappa / S m^{-1}$
- molarna provodnost $\Lambda / S cm^2 mol^{-1}$
- molarna provodnost pri beskonačnom razrijeđenju $\Lambda_0 / S cm^2 mol^{-1}$



Friedrich Wilhelm Georg Kohlrausch

14. listopada, 1840., Rinteln, Njemačka

17. siječnja, 1910., Marburg, Njemačka



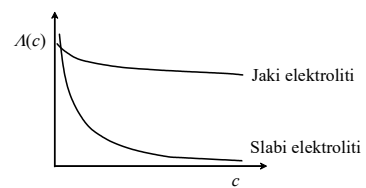
Kohlrausch



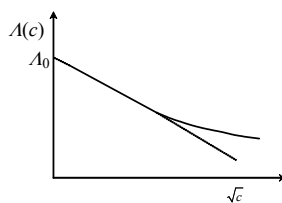
jaki i slabi elektroliti

- ovisnost molarnih provodnosti o koncentraciji:
- dva tipa ovisnosti - iz toga zaključak o dva tipa elektrolita
- jaki elektroliti - potpuno disocirani
- slabi elektroliti - prisutan u otopini i u ionskom i u molekulskom obliku

jaki i slabi elektroliti

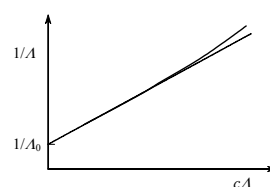


jaki elektroliti



- $\Lambda(KCl) = \Lambda_0(KCl) - b c(KCl)^{1/2}$
- $\Lambda_0(KCl) = \lambda_0(K^+) + \lambda_0(Cl^-)$
- $\Lambda_0(MgCl_2) = \lambda_0(Mg^{2+}) + 2\lambda_0(Cl^-)$

slabi elektroliti



$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{\kappa}{\Lambda_0^2 K}$$

Ostwaldov zakon razrjeđenja

$$\alpha = \Lambda / \Lambda_0$$

$$K(CH_3COOH) = \alpha^2 [CH_3COOH] / (1 - \alpha)$$

prijenosni broj

$$t_M = \frac{I_M}{I_M + I_A} = \frac{m\lambda_M}{m\lambda_M + a\lambda_A} = \frac{m\lambda_M}{\Lambda(M_m A_a)}$$

- metoda po Hittorfu

IONIKA

modeli elektrolitne otopine

model "ionskog oblaka" (Debye & Hückel)

model ionske asocijacije (Bjerrum)

Ionska jakost otopine

$$I_e = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad I_b = \frac{1}{2} \sum_i b_i z_i^2$$

G. N. Lewis i M. Randall, 1921.

Model Debye-a i Hückela

- 1) Ioni su tvrde kugle otopljene u otapalu konstantne permitivnosti.
- 2) Sve interakcije između iona osim elektrostatskih su zanemarive.
- 3) Svaki ion u otopini (centralni ion) okružen je ionskim oblakom (statistički raspoređeni anioni i kationi).
- 4) Ionski oblak ima ukupni naboj koji je jednak po iznosu (a obrnutog predznaka) naboju centralnog iona.

Izvod (osnovne pretpostavke za rješavanje problema)

1) Energija, pa tako i kemijski potencijal centralnog iona je smanjen kao rezultat elektrostatskih interakcija s ionskim oblakom. Zadatak Debye - Hückel-ove teorije je izračunati to smanjenje.

2) Energija iona naboja q na nekoj udaljenosti x od centralnog iona, pri potencijalu φ je

$$E_x = \varphi_x \cdot q$$

3) Ovisnost potencijala o udaljenosti i gustoći naboja opisuje Poisson-ova jednačina.

4) Boltzmann-ova raspodjela opisuje omjer koncentracija iona na udaljenosti x od centralnog iona i iona u otopini ($x = \infty$):

$$\frac{c_x}{c_\infty} = \exp\left[-\frac{E_x - E_\infty}{RT}\right]$$

Rješenje:

- prosječna debljina ionske atmosfere

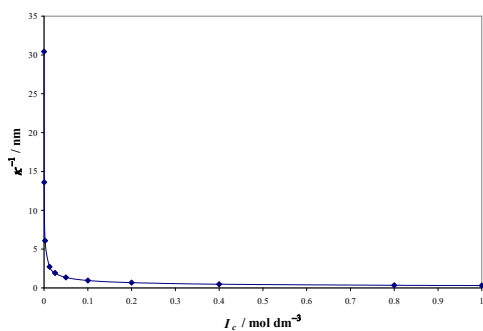
(Debye-va duljina; najvjerojatnija udaljenost ion-protuion)

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{e^2 \sum_i N_i z_i^2} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r RT}{2F^2 I_c}}$$

- uvrštavanjem brojčanih vrijednosti za F , $e(\text{H}_2\text{O})$ i R i za $T = 298,15 \text{ K}$

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{0,3043 \text{ nm}}{(I_c / \text{mol dm}^{-3})^{1/2}}$$

$I_c / \text{mol dm}^{-3}$	κ^{-1} / nm
0,01	3,04
0,1	0,96
0,3	0,3



model Debye-a i Hückela

$$-\log \gamma_i = \frac{A_c z_i^2 \sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}}}{1 + aB \sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}}}$$

$$A = \frac{eF^2 (\text{mol dm}^{-3})^{1/2}}{2\pi \ln 10 (2\epsilon RT)^{3/2}} \quad B = \sqrt{\frac{2F^2}{\epsilon RT}} = \frac{\kappa}{\sqrt{I_c}}$$

model Debye-a i Hückela

$$-\lg \gamma_i = \frac{A_c z_i^2 \sqrt{I_c / c^\circ}}{1 + a\kappa}$$

- $I_c \leq 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ $aB \approx 1$

$$-\log \gamma_i = \frac{A_c z_i^2 \sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}}}{1 + \sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}}}$$

- $I_c < 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ $aB \sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}} \ll 1$

DHLL $-\log \gamma_i = A_c z_i^2 \sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}}$

Debye-Hückel limiting law (DHLL)
granični zakon Debye-a i Hückela

u vrlo razrijeđenim otopinama ($c \leq 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) polumjer ionske atmosfere postaje mnogo veći od polumjera iona; zanemaruje se $a\kappa$

$$-\lg \bar{\gamma}_{\pm} = A_c |z_+ z_-| \sqrt{I_c / c^\circ}$$

model Debye-a i Hückela

$$A_c (\text{voda}, 298,15 \text{ K}) = 0,509$$

$$A_c (\text{voda}, 273,15 \text{ K}) = 0,492$$

$$A_c (\text{voda}, 373,15 \text{ K}) = 0,571$$

model Debye-a i Hückela

$$-\lg \gamma_1 = \frac{A_b z_1^2 \sqrt{I_b / b^\circ}}{1 + a\kappa}$$

model Debye-a i Hückela

$$A_b (\text{voda}, 298,15 \text{ K}) = 0,511$$

$$A_b (\text{voda}, 273,15 \text{ K}) = 0,492$$

$$A_b (\text{voda}, 373,15 \text{ K}) = 0,596$$

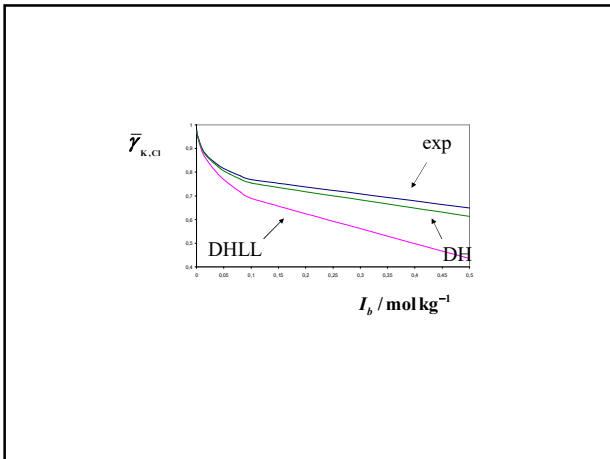
$$\bar{\gamma}_{\pm} = \sqrt{\gamma_{M^+} \gamma_{X^-}}$$

$$-\log \bar{\gamma}_{\pm} = \frac{A_c |z_+ z_-| \sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}}}{1 + \sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}}}$$

$$-\log \bar{\gamma}_{\pm} = A_c |z_+ z_-| \sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}}$$

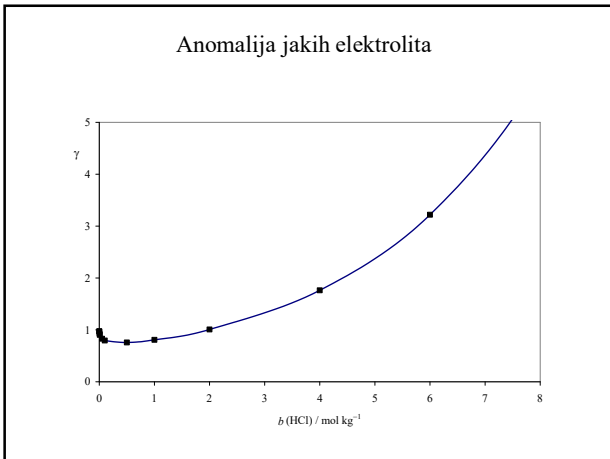
model Debye-a i Hückela

$$-\lg \bar{\gamma}_{\pm} = \frac{A_c |z_+ z_-| \sqrt{I_c / c^\circ}}{1 + a\kappa}$$



anomalija jakih elektrolita

$b_{\text{HCl}} / \text{mol kg}^{-1}$	$\bar{\gamma}_{\text{H,Cl}}$
0,0005	0,975
0,001	0,965
0,005	0,928
0,01	0,904
0,05	0,83
0,1	0,796
0,5	0,757
1	0,809
2	1,009
4	1,762
6	3,22
8	5,9
10	10,44
12	17,25
14	27,3
16	42,4



- ### Bjerrumova teorija
- primitivni model
 - potpuna ioniziranost elektrolita
 - interakcije između susjednih iona
 - vjerojatnost da se ion α nađe na nekoj udaljenosti od iona β

Bjerrumova teorija

- gustoća vjerojatnosti ima minimum na karakterističnoj "kritičnoj" udaljenosti q :

$$q = - \frac{z_\alpha z_\beta e^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}$$

voda, 25 °C, $q = 3,6 \text{ \AA}$

Bjerrumova teorija

$$K_c(\text{assn.}) = \frac{\alpha c^\circ}{(1-\alpha)^2 c}$$

koncentracijska konstanta stabilnosti ionskog para

$$K^\circ(\text{assn.}) = \frac{\alpha c^\circ}{(1-\alpha)^2 (\gamma_\pm)^2 c}$$

• Ravnoteže u elektrokemijskim člancima

vrste elektrokemijskih članaka:

- galvanski članak
- elektrolitni članak

- elektrokemijski sustav - pretvaranje energije kemijskih procesa u električnu energiju
- prijenos naboja između elektronskog vodiča (elektrode) i ionskog vodiča (otopine elektrolita)
- uspostava razlike potencijala
- – elektromotivnost, ravnotežni napon (*elektromotorna sila*)
- elektrokemijski članci - dvije elektrode odvojene nekom elektrolitnom otopinom

- elektrode:
 - krutine (Pt, Au)
 - tekući metali (Hg, amalgami)
 - ugljik (grafit)
 - poluvodiči (Si)
- elektroliti:
 - otopine koje sadrže H^+ , Na^+ , Cl^- ione u vodenim ili nevodnim otapalima
 - vodljivi polimeri
 - kruti elektroliti

- mjerenje:
 - općenito se mjeri razlika potencijala (napon) između dviju elektroda (cca 1 V)
 - voltmetar
- mjeri se razliku potencijala; elektromotivnost ili elektromotornu silu (povijesni naziv)
- razlika električnih potencijala kada se sva kemijska energija pretvara u električnu

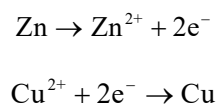
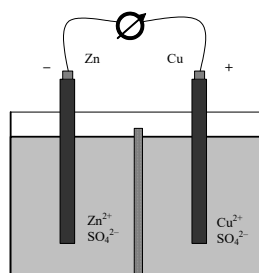
- ukupna reakcija u članku - reakcije na obje elektrode
- radna (ili indikatorska) elektroda
- referentna elektroda
- referentne elektrode:
 - standardna vodikova elektroda
 - kalomel elektroda
 - Ag/AgCl elektroda

Daniellov članak

- John Frederic Daniell (1790-1845)

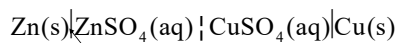


Daniellov članak



Daniellov članak.

shematski prikaz članka



granica faza

$$E = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}}$$

$$E = \lim_{I \rightarrow 0} (\varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}})$$

$$E = \varphi_{\text{D}} - \varphi_{\text{L}}$$

- jedna elektroda kao ishodište, njezin potencijal jednak nuli - standardna vodikova elektroda (*Standard Hydrogen Electrode*, SHE)
- odabir standardne elektrode omogućuje definiranje elektrodnih potencijala
- elektrodni potencijal neke elektrode (E) je električni potencijal te elektrode u odnosu na SHE

$$E(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{SHE}}$$

$$E(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = \varphi_{\text{Zn}} - \varphi_{\text{SHE}}$$

$$E(\text{Zn(s)} | \text{ZnSO}_4(\text{aq}) || \text{CuSO}_4(\text{aq}) | \text{Cu(s)}) = E(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn})$$

$$E_{\text{el}} = E(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn})$$

$$E_{\text{el}} = E_{\text{D}} - E_{\text{L}}$$

- standardni elektrodni potencijal E°
- definicija

$$E^\circ = E_D^\circ - E_L^\circ$$

Poveznica između elektrokemijskih mjerenja i termodinamičkih veličina

Nernstova jednažba:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad E = E^\circ - \frac{RT \ln 10}{zF} \log \prod_i a_i^{\nu_i}$$

elektrode prve vrste (prvog reda)

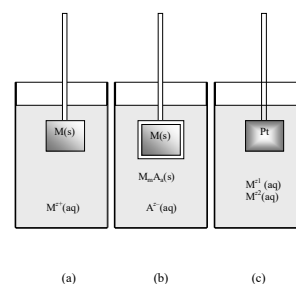
- atomi kovine u ravnoteži s pripadnim kationima u otopini
- bakar uronjen u otopinu iona Cu^{2+}

elektrode druge vrste (drugog reda)

- kovina presvučena poroznim slojem neke slabo topljive soli te kovine i uronjena u otopinu koja sadrži ione koji grade tu slabo topljivu sol
- srebro presvučeno slojem srebrova jodida i uronjeno u otopinu jodidnih iona

redoks-elektrode

- elektrode kod kojih materijal same elektrode (kovina) ne sudjeluje u redoks reakciji
- npr. Pt elektroda uronjena u otopinu Sn(IV) i Sn(II) iona

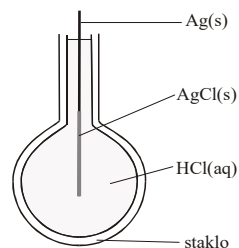


(a) elektroda prve vrste; (b) elektroda druge vrste; (c) redoks elektroda.

ion-selektivne elektrode

- elektrodni potencijal ovisi o koncentraciji jedne vrste iona
- membranske elektrode, na membrani se uspostavlja ravnoteža reakcije **izmjene iona** između otopine i čvrste faze u membrani
- senzitivne su na ione sadržane u čvrstoj fazi membrane (npr. ione vodika, bakra, željeza, cinka, kalcija, olova, kloridne, fluoridne, cianidne ione...)

staklena elektroda



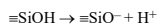
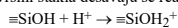
staklena elektroda

osjetljiva na vodikove ione

koristi se za određivanje pH

srebrna žice prevučena slojem AgCl i uronjena u otopinu HCl i staklena membrana

na površini stakla dešavaju se reakcije nabijanja amfoternih skupina



elektromotorna sila staklene elektrode

$$E = E^\circ + \alpha \frac{RT \ln 10}{F} \log a(\text{H}^+)$$

gdje je α odstupanje od idealnog stanja ($0,95 \leq \alpha \leq 1$), odnosno

$$E = E^\circ - \alpha \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH}$$

staklena elektroda

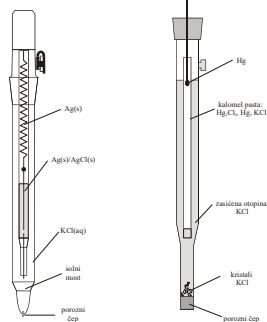
- 1905. uočeno selektivno djelovanje stakla
- 1919. proizvedena prva staklena elektroda
- 1930. započinje intenzivna primjena – problem pojačala
- debljina staklene membrane 30-100 μm
- električni otpor $10^6 - 10^9 \Omega$
- unutarnja referentna elektroda Ag/AgCl, ponekad Thalamid referentna elektroda

staklena elektroda

- alkalijska pogreška
- kiselinska pogreška
- $2 \leq \text{pH} \leq 12$

referentne elektrode

- dobro definiran i stalan potencijal
- najčešće elektrode druge vrste sa stalnim sastavom otopine
- kalomelova elektroda $\text{Hg(l)}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Cl}^-(\text{aq})$
- Ag/AgCl elektroda $\text{Ag(s)} \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{Cl}^-(\text{aq})$



Referentne elektrode: srebro/srebrov klorid; kalomelova elektroda.

Ag | AgCl elektroda

Potencijal (E/mV) referentne elektrode srebro-srebrov klorid (Ag/AgCl)
(prema H. Galster, *pH Measurement*, VCH, Weinheim, 1991.)

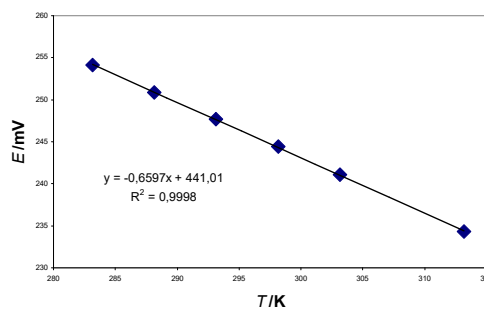
[KCl]/mol dm ⁻³	θ/°C					
	10	15	20	25	30	40
1	244,4	241,8	239,6	236,3	233,4	227,3
3	217,4	214,0	210,5	207,0	203,4	196,1
zasićena otopina	211,5	206,8	201,9	197,0	191,9	181,4

kalomelova elektroda

Potencijal (E/mV) referentne kalomelove elektrode (Hg/Hg₂Cl₂)
(prema D. J. G. Ives and i G. J. Janz, *Reference Electrodes*, Academic Press, New York, London, 1961.)

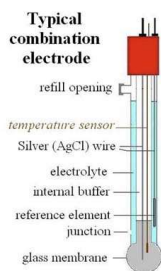
[KCl]/mol dm ⁻³	θ/°C					
	10	15	20	25	30	40
0,1	334,3		334,0	333,7	333,2	331,6
1,0	283,9		281,5	280,1	278,6	275,3
zasićena otopina	254,1	250,9	247,7	244,4	241,1	234,3

kalomel elektroda



kombinirana elektroda

- staklena i referentna elektroda u jednom staklenom nosaču
- referentna elektroda gotovo uvijek Ag/AgCl



Definicija i interpretacija pH

Sørensen 1909.

$$\text{pH} = -\lg \frac{[\text{H}^+]}{c^\ominus}$$

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) = -\lg \frac{[\text{H}^+]\gamma_{\text{H}}}{c^\ominus}$$

Definicija i interpretacija pH

sastavi standardnih otopina:

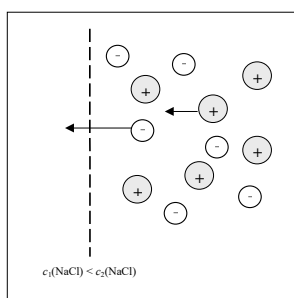
- KH tartarat
- KH ftalat
- KH_2PO_4 i Na_2HPO_4 (različiti omjeri)
- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Definicija i interpretacija pH

- u praksi se ne rabi vodikova elektroda
- rabi se najčešće staklena elektroda

odziv elektrode?

tzv. Nernstovski nagib 59,17 mV pri 25 °C



Nastajanje difuzijskog potencijala.

Definicija i interpretacija pH

difuzijski potencijal:

$c(\text{HCl})/c^\circ$	E/mV	ΔpH
1	14,1	0,24
0,1	4,6	0,078
0,01	3,0	0,051

Poveznica između elektrokemijskih mjerenja i termodinamičkih veličina

Gibbsova energija reakcije u članku:

$$\Delta_r G = -zFE$$

Poveznica između elektrokemijskih mjerenja i termodinamičkih veličina

Utjecaj temperature na elektromotivnost

$$\Delta_r G^\circ = -zFE^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$E^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{zF} + T \frac{\Delta_r S^\circ}{zF}$$