

# Prijenos elektrona u heterogenom sustavu

## Međupovršina između elektrode i otopine

Brojne metode u elektrokemiji temelje se na mjerenju, uz mjerenje potencijala, jakosti struje koja prolazi kroz određeni strujni krug u koji je uključen i određeni elektrokemijski članak.

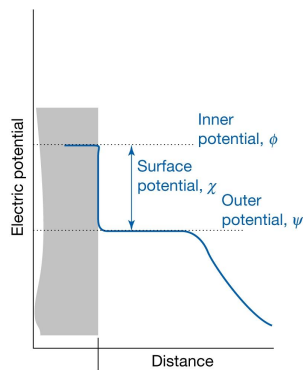
Jakost izmjerene struje ovisi o brzini prijenosa elektrona unutar elektroda, odnosno o brzini prijenosa elektrona između faza određenog sustava.

## Električni potencijal površine

Električni potencijal površine na određenoj udaljenosti od metalne elektrode djelimo na unutrašnji (Galvanijev) potencijal  $\phi$ , površinski (Volting) potencijal  $\chi$  i vanjski (Votini) potencijal  $\psi$ .

Na udaljenosti od oko 100 nm od površine elektrode potencijal se vrlo malo mijenja s udaljenosti.

Razliku unutrašnjeg i vanjskog potencijala nazivamo Galvanijeva razlika potencijala  $\Delta\phi$ .



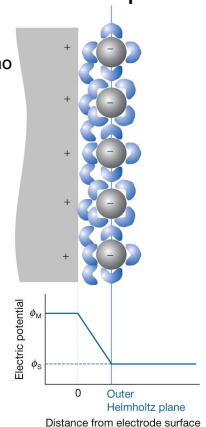
## Međupovršina između elektrode i otopine

Prijenos elektrona u heterogenim sustavima (npr. između metalne elektrode i elektrolita), kao i u homogenim, uključuju tunelske efekte.

Međupovršina između elektrode i otopine razmatra se pomoću nekoliko modela.

Jednostavni model **električnog dvosloja** međupovršinu na granici između faza opisuje kao dvije čvrste plohe pozitivnog i negativnog naboja.

Između pozitivne i negativne plohe postoji razlika u električnom potencijalu (Galvanijeva razlika potencijala).

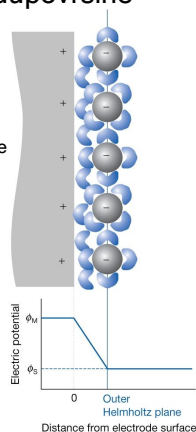


## Helmholtzov model međupovršine

Složeniji modeli međupovršine nastoje dobro opisati postepene promjene strukture.

**Helmholtzov model slojeva** uključuje solvativane ione na površini metalne elektrode. Ioni su odmaknuti od metalne površine molekulama otapala. Električni naboj raspoređen je u **vanjskoj i unutrašnjoj Helmholtzovoj ravlini**.

Električni potencijal se linearno mijenja od potencijala metalne elektrode  $\phi_M$  do potencijala otopine  $\phi_S$ .



## Gouy-Chapmanov model međupovršine

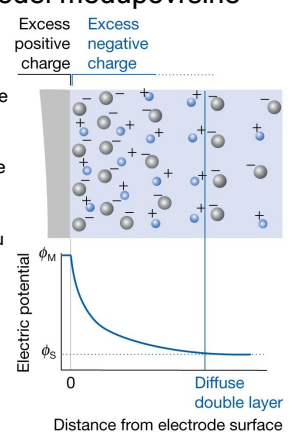
**Gouy-Chapmanov model difuznog dvosloja** uzima u obzir termičko gibanje iona.

Ioni suprotnog naboja od površine drže se vrlo blizu površine.

Koncentracije iona u blizini površine su različite od koncentracija u otapalu.

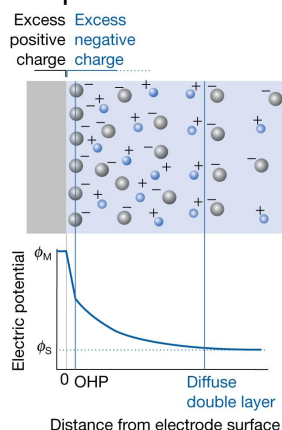
Ioni se termički gibaju.

Svaki ion okružuje ionska atmosfera iona suprotnog naboja.



## Sternov model međupovršine

**Sternov model** sastoji se od čvrstog i nepokretnog sloja iona najbližih elektrodi (Helmholtzova ravnina) te, prema otopini, difuznog i gibljivog sloja iona okruženih ionskom atmosferom.



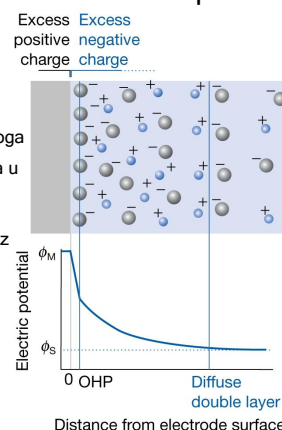
## Međupovršina između elektrode i otopine

Koncentracije iona u blizini metalne površine elektrode su različite od koncentracije iona u otopalu.

Aktiviteti u blizini metalne elektrode stoga mogu biti vrlo različiti od aktiviteta iona u otopini (Debye-Huckel).

Uobičajeno je da se mjerenja izvode uz vrlo veliku ionsku jakost (npr. konc. elektrolita veću od  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ).

U tom slučaju koeficijenti aktiviteta su gotovo konstantni.



## Brzina prijenosa elektrona

Brzina reakcije na elektrodi izražava se kao količina produkta nastalog na određenoj površini elektrode u vremenu.

Brzina oksidacije biti će:  $v_{\text{Ox}} = k_{\text{e}} [\text{Ox}]$

a brzina redukcije:  $v_{\text{Red}} = k_{\text{a}} [\text{Red}]$

Redoks proces na elektrodi je povezan s prijenosom jednog elektrona po jednoj molekuli reaktanta, pa se definira jakost struje prema jednadžbi:

$$j_{\text{C}} = F k_{\text{C}} [\text{Ox}_1] \quad \text{za redukciju:} \quad \text{Ox}_1 + \text{e}^- \rightarrow \text{Red}_1$$

$$j_{\text{A}} = F k_{\text{A}} [\text{Red}_2] \quad \text{za oksidaciju:} \quad \text{Red}_2 \rightarrow \text{Ox}_2 + \text{e}^-$$

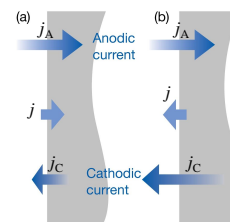
## Brzina prijenosa elektrona

Katodna i anodna struja su međusobno suprotne, pa je ukupna jakost struje na elektrodi  $j$  jednaka razlici anodne i katodne jakosti struje:

$$j = j_{\text{A}} - j_{\text{C}} = F k_{\text{A}} [\text{Red}_2] - F k_{\text{C}} [\text{Ox}_1]$$

Kada je  $j_{\text{A}} > j_{\text{C}}$ ,  $j > 0$  struja je anodna,

kada je  $j_{\text{A}} < j_{\text{C}}$ ,  $j < 0$  struja je katodna.



## Brzina prijenosa elektrona

Proces oksidacije ili redukcije molekule iz otopala uključuje:

- difuziju molekule kroz otopinu i međupovršinske slojeve oko elektrode
- desolvaciju molekule
- prijenos elektrona
- preraspodjelu solvatne sfere nakon prijenosa elektrona
- difuziju molekule kroz međupovršinske slojeve natrag u otopinu

## Brzina prijenosa elektrona

Svaki od ovih stupnjeva zahtjeva određenu energiju aktivacije, konstanta brzine cjeloga procesa jednaka je:

$$k = B e^{\frac{\Delta^\ddagger G}{RT}}$$

Ukupna jakost struje na elektrodi  $j$  biti će jednaka:

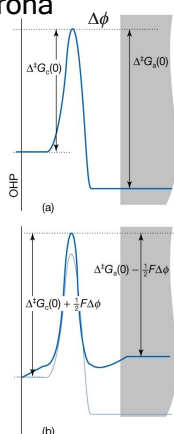
$$j = F B_{\text{A}} [\text{Red}] e^{-\frac{\Delta^\ddagger G_{\text{A}}}{RT}} - F B_{\text{C}} [\text{Ox}] e^{-\frac{\Delta^\ddagger G_{\text{C}}}{RT}}$$

## Brzina prijenosa elektrona

Obzirom da unutar električnog dvosloja u blizini elektrode postoji razlika električnog potencijala  $\Delta\phi$ , aktivacijske Gibbsove energije za anodni i katodni proces na elektrodi razlikovati će se od odgovarajućih aktivacijskih Gibbsovih energija kada te potencijalne razlike ne bi bilo (0,  $\alpha$ -eksp. koeficijent transfera  $\approx 0.5$ ):

$$\Delta^\ddagger G_C = \Delta^\ddagger G_C(0) + \alpha \cdot F \cdot \Delta\phi$$

$$\Delta^\ddagger G_A = \Delta^\ddagger G_A(0) - (1-\alpha) \cdot F \cdot \Delta\phi$$



## Brzina prijenosa elektrona

Kada unutar električnog dvosloja u blizini elektrode postoji razlika električnog potencijala  $\Delta\phi$ , ukupna jakost struje na elektrodi  $j$  biti će jednaka:

$$j = FB_A [\text{Red}] e^{-\frac{\Delta^\ddagger G_A(0)}{RT}} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F\Delta\phi}{RT}} - FB_C [\text{Ox}] e^{-\frac{\Delta^\ddagger G_C(0)}{RT}} \cdot e^{-\frac{\alpha F\Delta\phi}{RT}}$$

Ako je članak balansiran vanjskim izvorom istog potencijala i predznaka, struja ne protječe, razlika potencijala  $\Delta\phi$  biti će jednaka potencijalu članka  $E$ .

Kako struja ne protječe kroz ovako balansiran članak,

$$j_A = j_C = j_0$$

$j_0$  - ukupna jakost struje izmjene

## Butler-Volmerova jednadžba

Ako članak vrši rad, struja protječe, potencijal članka  $E$  se mijenja u  $E'$ . Razliku  $E - E'$  nazivamo prenapon  $\eta$ .

$$\eta = E - E'$$

Takoder  $\Delta\phi = E + \eta$ ,

Ukupna gustoća struje na elektrodi  $j$  biti će jednaka prema **Butler-Volmerovoj** jednadžbi:

$$j = j_0 \cdot \left( e^{\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha F\eta}{RT}} \right)$$

Butler-Volmerova jednadžba je pokazuje da je jakost struje koja protječe kroz članak razmjerna prenaponu  $\eta$ . Prenapon je rad koji treba dovesti da se proces prijenosa elektrona odvija određenom brzinom.

## Amperometrijske i Voltametrijske titracije

### Amperometrijske titracije

Temelje se na mjerenju promjene jakosti struje unutar određenog strujnog kruga koji uključuje i titriranu otopinu. Razlikujemo

- titracije s jednom indikatorskom i jednom referentnom elektrodom
- titracije s dvije referentne elektrode

Pogodne su zbog velike osjetljivosti na male koncentracije analita (npr. Karl-Fischerova titracija za određivanje tragova vode u organskim otapalima).

### Amperometrijske titracije

Jakost izmjerene struje mijenja se:

- Promjenom koncentracije reaktanata tijekom titracije.
- Promjenom sastava otopine, pri čemu se promijeni redoks reakcija koja se odvija na indikatorskoj elektrodi.

$$j = j_A - j_C = F k_A [\text{Red}_2] - F k_C [\text{Ox}_1]$$

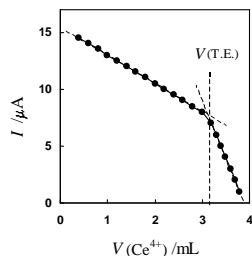
## Amperometrijske titracije

Titracije s jednom indikatorskom i jednom referentnom elektrodom provode se pri naponu od 1-3 V.

Tijekom titracije dolazi do elektrolize otopine i na elektrodama se odvijaju one redoks reakcije za koje je potreban najmanji napon elektrolize.

Izmjerena struja ovisi o koncentracijama reaktanata koji sudjeluju u redoks reakciji.

Titracija  $\text{Fe}^{2+}$  s  $\text{Ce}^{4+}$ :

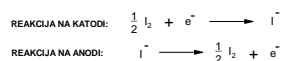


## Amperometrijske titracije

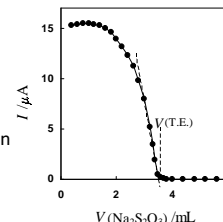
Titracije s dvije indikatorske elektrode provode se pri naponu od 0.01-0.10 V. Reakcija koja se odvijaju na elektrodama treba biti elektrokemijski reverzibilna.

• Titracija otopine joda s otopinom tiosulfata

• Prije točke ekvivalencije u otopini je prisutan redoks par  $\text{I}_2/\text{I}^-$  i na elektrodama se odvijaju reakcije:



• Nakon točke ekvivalencije u otopini je prisutan redoks par  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ .



## Karl-Fischerova titracija

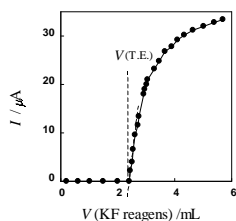
Amperometrijska titracija s dvije indikatorske elektrode za određivanje tragova vode (onečišćenje) u organskim otapalima.

Titrat je Karl-Fischerov reagens: otopina  $\text{I}_2$  i  $\text{SO}_2$  u piridinu i etanolu.



Dodatkom suviška titranta

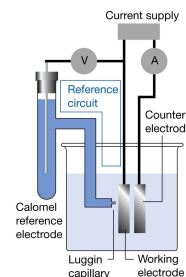
u otopini je redoks sustav  $\text{I}_2/\text{I}^-$ .



## Voltametrija

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

- Polarografija (koristi živinu kapajuću elektrodu)
- Voltametrija
- Ciklička voltametrija



## Ciklička voltametrija

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

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

