

## 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

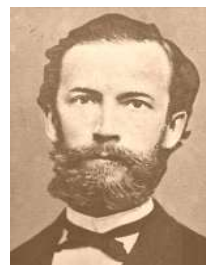
- ravnoteža u elektrokemijskim člancima
- definicija i mjerenje pH
- staklena elektroda, ion-selektivne elektrode

## 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



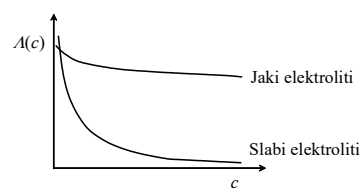
## Kohlrausch



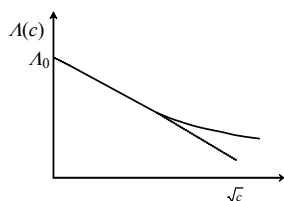
## jaki i slabi elektroliti

- 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

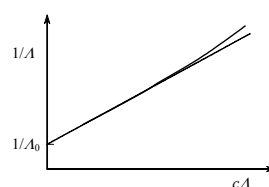


## jaki elektroliti



- $\Lambda(\text{KCl}) = \Lambda_0(\text{KCl}) - b c(\text{KCl})^{1/2}$
- $\Lambda_0(\text{KCl}) = \lambda_0(\text{K}^+) + \lambda_0(\text{Cl}^-)$
- $\Lambda_0(\text{MgCl}_2) = \lambda_0(\text{Mg}^{2+}) + 2\lambda_0(\text{Cl}^-)$

## slabi elektroliti



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

Ostwaldov zakon razrjeđenja

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

$$K(\text{CH}_3\text{COOH}) = \alpha^2 [\text{CH}_3\text{COOH}] / (1 - \alpha)$$

## prijenosni broj

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

- metoda po Hittorfu

## IONIKA

modeli elektrolitne otopine

model “ionskog oblaka” (Debye & Hückel)

model ionske asocijacije (Bjerrum)

Ionska jakost otopine

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

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  $\varphi$  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

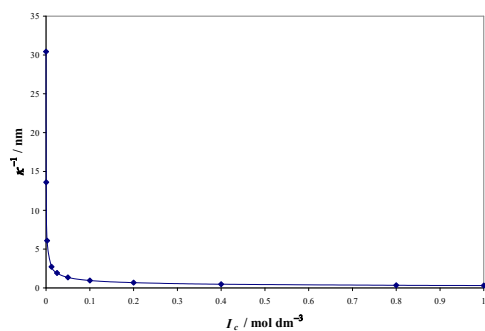
(Debye-va duljina; najvjerojatnija udaljenost ion-protuiton)

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

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

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

| $I_c / \text{mol dm}^{-3}$ | $\kappa^{-1} / \text{nm}$ |
|----------------------------|---------------------------|
| 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

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

### model Debye-a i Hückela

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

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

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

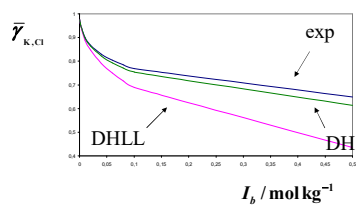
$$\bar{\gamma}_{\pm} = \sqrt{\gamma_{M^+} \gamma_{X^-}}$$

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

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

### model Debye-a i Hückela

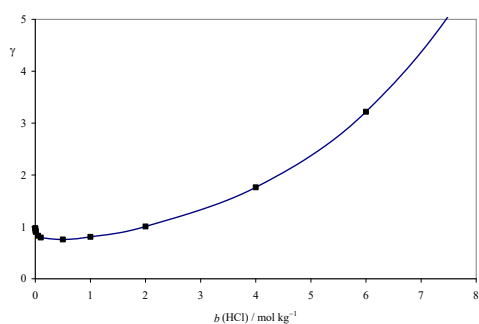
$$-\lg \bar{\gamma}_{\pm} = \frac{A_c |z_+ z_-| \sqrt{I_c / c^\circ}}{1 + a\kappa}$$



## 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                         |

## Anomalija jakih elektrolita



## Bjerrumova teorija



Niels Bjerrum (1879-1958)

## Bjerrumova teorija

- primitivni model
- potpuna ioniziranost elektrolita
- interakcije između susjednih iona
- vjerojatnost da se ion  $\alpha$  nađe na nekoj udaljenosti od iona  $\beta$

## 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,  $q = 3,6 \text{ Å}$

### 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 električku 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  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  ione u vodenim ili nevodenim 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

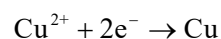
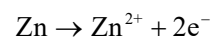
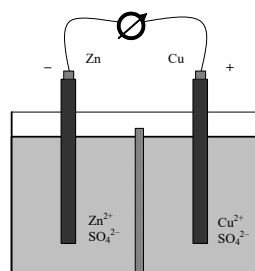


## Daniellov članak

- John Frederic Daniell (1790-1845)

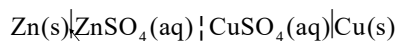


## Daniellov članak



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  $E^\circ$
- definicija

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

### elektrode prve vrste (prvog reda)

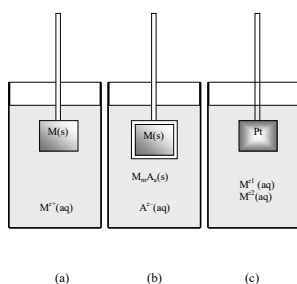
- atomi kovine u ravnoteži s pripadnim kationima u otopini
- bakar uronjen u otopinu iona  $\text{Cu}^{2+}$

### 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  $\text{Sn(IV)}$  i  $\text{Sn(II)}$  iona

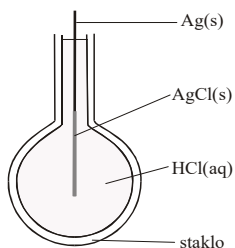


(a) elektroda prve vrste; (b) elektroda druge vrste; (c) redoks elektroda.

### 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

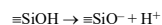
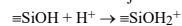


### staklena elektroda

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

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

### staklena elektroda

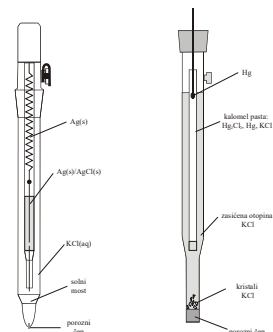
- 1905. uočeno selektivno djelovanje stakla
- 1919. proizvedena prva staklena elektroda
- 1930. započinje intenzivna primjena – problem pojačala
- debljina staklene membrane 30-100  $\mu\text{m}$
- električni otpor  $10^6 - 10^9 \Omega$
- unutarnja referentna elektroda Ag/AgCl, ponekad  
Thalamid referentna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

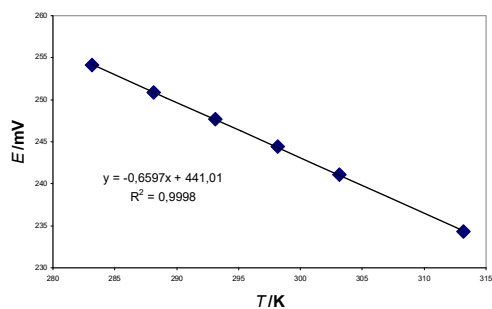
| [KCl]/mol dm <sup>-3</sup> | $\theta/^\circ\text{C}$ |       |       |       |       |       |
|----------------------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                            | 10                      | 15    | 20    | 25    | 30    | 40    |
| 1                          | 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/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  
(prema D. J. G. Ives and i G. J. Janz, *Reference Electrodes*, Academic Press, New York, London, 1961.)

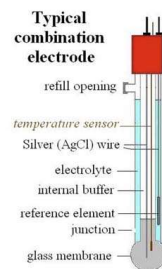
| [KCl]/mol dm <sup>-3</sup> | $\theta/^\circ\text{C}$ |       |       |       |       |       |
|----------------------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                            | 10                      | 15    | 20    | 25    | 30    | 40    |
| 0,1                        | 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.

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

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

## Definicija i interpretacija pH

sastavi standardnih otopina:

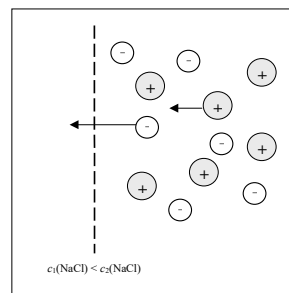
- KH tartarat
- KH ftalat
- KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> i Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (različiti omjeri)
- Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>

### 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:

| $c(\text{HCl})/c^\circ$ | $E_i/\text{mV}$ | $\Delta\text{pH}$ |
|-------------------------|-----------------|-------------------|
| 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

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

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