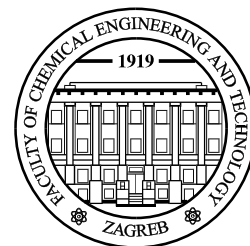




Sveučilište u Zagrebu

**Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Zavod za elektrokemiju**



Interna skripta

PRAKTIKUM IZ ELEKTROKEMIJE

Zagreb, listopad 2004.

Predgovor

Eksperimentalne vježbe iz Elektrokemije temelje se na predavanjima iz tog kolegija, a izvode ih studenti treće godine koji se pripremaju za rad u industriji ili za znanstveno-istraživački rad.

Svaka primjena fizikalnih zakonitosti mora se dokazati zasebno unutar svojeg vlastitog područja. Događaji na elektrificiranoj granici faza čvrsto-kapljevina esencijalni su za elektrokemiju i omogućuju njenu usku povezanost s fizikom, kemijom i inženjerstvom površina, s nanostrukturnim i mikrostrukturnim svojstvima materijala

Elektrokemija daje odgovore kojima se poboljšavaju rješenja u konverziji energije, elektroorganskoj i anorganskoj sintezi, zaštiti materijala od korozije i brojnim novim održivim elektrokemijskim tehnologijama koje bilježe značajne prodore u području dobivanja novih materijala i novih energenata.

O tim suvremenim temama studenti mogu više saznati kroz vježbe i predavanja iz predmeta Organske elektrokemijske sinteze, Vodljivih polimera, Elektrokemije (korozije) materijala, Elektrokemijskog inženjerstva, Elektrokemijskih industrijskih procesa i Konverzije energije.

Udžbenik za praktikum iz Elektrokemije koji je pred vama razlikuje se od prethodnih po tome što je u njega uvršten novi materijal koji daje studentu dublji uvid u strukturu međufazne granice, mehanizme i kinetiku elektrodnih reakcija.

Želimo se posebno zahvaliti asistenticama Zavoda za elektrokemiju Željki Petrović i Lidiji Valek za predan i savjestan rad u pripremanju vježbi i materijala za ovaj udžbenik.

Našu zahvalnost upućujemo Elizabeti Prebeg koja nam je pružila veliku pomoć u strukturiranju i oblikovanju konačne verzije teksta. Svojim entuzijazmom i brigom da studenti na vrijeme dobiju udžbenik djelovala je poticajno, a radnu atmosferu činila ugodnom.

Autorice

Voditeljica praktikuma:

Sanja Martinez

Predmetna nastavnica:

Mirjana Metikoš Huković

1. VODLJIVOST

Električna provodnost, κ nekog materijala s N vrsta međusobno neovisnih nosilaca naboja dana je relacijom:

$$\kappa = \sum_{i=1}^N n_i q_i \mu_i \quad (1.1)$$

- κ – električna provodnost materijala (S cm^{-1}),
- c_i – koncentracija pojedine vrste nosilaca naboja (mol cm^{-3})
- μ_i – pokretljivost pojedine vrste nosilaca naboja ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)

Budući da je q_i konstanta, odgovor na pitanje kako električna vodljivost materijala ovisi o vanjskim parametrima (temperaturi, tlaku, zračenju itd.) dobit ćemo ako saznamo kako o tim parametrima ovise koncentracija i pokretljivost nosilaca naboja.

U literaturi se najčešće navodi podjela čvrstih tvari s obzirom na iznos električne vodljivosti i to na: **vodiče** (tj. tvari koje provode električnu struju), **izolatore** (tvari koje ne provode električnu struju) i **poluvodiče** (tvari koje se pod određenim uvjetima ponašaju kao vodiči, a pod drugačijim uvjetima kao izolatori). Uspoređujući specifične otpore, koji za dobre vodiče iznose manje od $10^{-6} \Omega \text{ cm}$, za poluvodiče se kreću u području od 10^{-2} do $10^9 \Omega \text{ cm}$, a za izolatore iznad $10^{14} \Omega \text{ cm}$, vidimo da poluvodiči zaista spadaju u područje između vodiča i izolatora.

Valja naglasiti, međutim, da navedena podjela nije fundamentalna. **Elektronski (metalni) vodiči** u kojima su elektroni uzročnici vodljivosti, definiraju se kao tvari čija vodljivost pada s porastom temperature zbog smanjenja pokretljivosti nosilaca naboja ($\mu \approx T^{-1}$), dok je njihova koncentracija konstantna i jednaka broju atoma (metalni karakter veze). Kod elektronskih vodiča za vrijeme prolaza električne struje ne dolazi ni do prijenosa tvari ni do kemijske promjene tvari od koje je izgrađen vodič. Tok električne struje u elektronskim vodičima očit je zbog zagrijavanja vodiča za vrijeme provođenja električne struje, kao i zbog pojave magnetskog efekta. Svi metali i metalne legure posjeduju elektronski tip vodljivosti. **Poluvodiči** su tvari čija vodljivost raste s porastom temperature zbog porasta koncentracije nosilaca naboja dok se pokretljivost smanjuje ($\mu \approx T^{-3/2}$). Nosioци naboja u poluvodičima su elektroni i elektronske šupljine, a neke poluvodičke tvari ujedno su i ionski vodiči (tzv. mješovita vodljivost). **Izolatori** su pak poluvodiči s vrlo niskom vodljivošću. **Supravodiči** su čvrste tvari koje provode električnu struju bez otpora.

Dok vodljive tvari u čvrstom stanju mogu općenito pokazivati i elektronsku i ionsku vodljivost, vodljive tvari u kapljevitom stanju **otopine i taline elektrolita**, pokazuju isključivo ionsku vodljivost, a prolaz električne struje uvijek je povezan s prijenosom tvari. Struju prenose ioni koji putuju kroz otopinu prema elektrodama na kojima se izbijaju. Nosioci struje su i pozitivno i negativno nabijeni ioni (tj. kationi i anioni) zbog čijeg izbijanja na elektrodama dolazi do promjene koncentracije tvari u otopini. Elektrolitni vodiči mogu se podijeliti u dvije grupe:

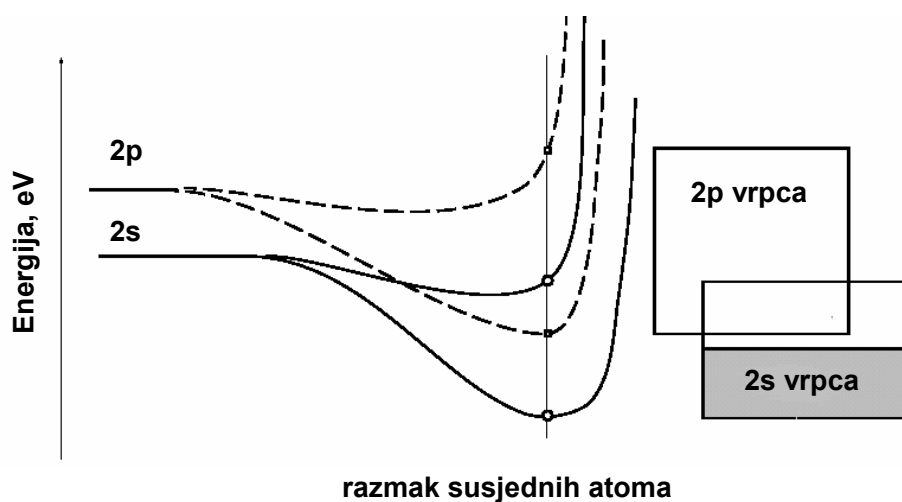
a) čiste tvari, na primjer talina kalijevog hidroksida, talina natrijevog klorida, itd.

b) otopine kiselina, lužina i soli u vodi ili nekom drugom polarnom otapalu.

Skupina otopina kiselina, lužina i soli je najznačajnija grupa ionskih vodiča i od najvećeg je interesa u elektrokemiji.

1. a) VODLJIVOST POLUVODIČA

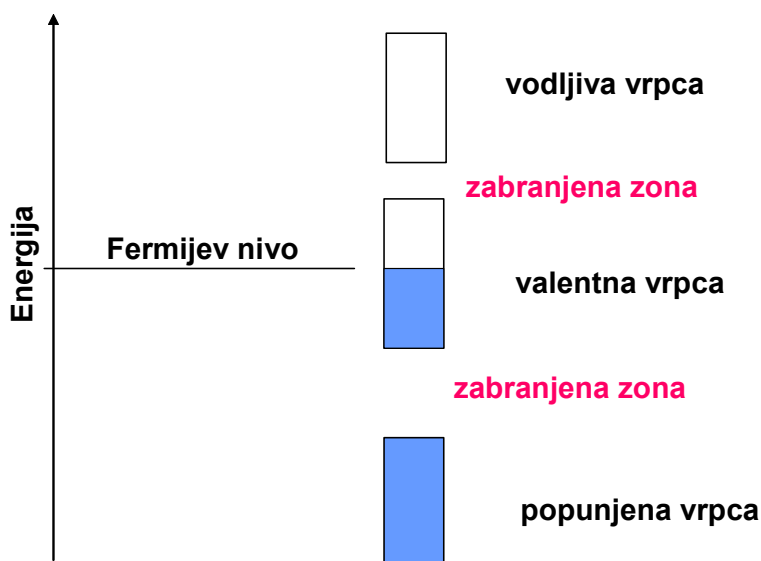
Po Paulijevom principu isključivosti u jednom atomu mogu postojati samo dva elektrona istih energija ali suprotnih elektronskih spinova. Ako se dva atoma u plinovitom stanju približe jedan drugome, onda će se na nekoj udaljenosti među atomima ostvariti takvi uvjeti da će valentni elektroni oba atoma postati zajednički, to jest, preklapat će se njihovi elektronski oblaci. To bi narušilo Paulijev princip isključivosti, pa mora doći do promjene energijskih stanja elektronskih oblaka (orbitala). Svako elektronsko stanje dijeli se na dva nova stanja, jedno s višom i drugo s nižom energijom u odnosu na početno stanje (slika 1.1).



Slika 1.1. Cijepanje energijskih nivoa litija: nastajanje vrpce.

Na osnovi ovoga možemo razumjeti i cijepanje energijskih nivoa u čvrstim tijelima. Zamislimo N atoma u jednodimenzionalnom kristalu. Energijski nivoi cijepaju se u N energijskih stanja. Kako je N velik i broj energijskih stanja je velik. Gusto smješteni energijski nivoi u kristalima predstavljeni su "**vrpcama**", koje su međusobno odijeljene zabranjenim zonama, vidi sliku 1.2. Električna i druga fizikalna svojstva kondenzirane materije (čvrstih tijela) određena su strukturom energijski niže, **valentne vrpce** i sljedeće dozvoljene, energijski više, **vodljive vrpce**. **Valentna vrpca**, nazvana tako jer se odnosi na elektrone koji su lokalizirani u valencijskim vezama između susjednih atoma. Sljedeća energijski viša vrpca je **vodljiva vrpca**, nazvana tako jer su elektroni tog energijskog nivoa pokretni i prenosioci su električne struje. **Zabranjena zona je energetska područje između dvije vrpce u kojem se**

ne nalaze elektroni; elektron posjeduje ili veću ili manju energiju od energijskog nivoa zabranjene zone (slika 1.2).



Slika 1.2. Shematski prikaz energijskih vrpce u čvrstom tijelu (metal).

Za metale kod temperature apsolutne nule, Fermijev nivo, E_F je najviši zaposjednuti energijski nivo elektronima, koji dijeli popunjene od praznih nivoa (slika 1.2). U poluvodičima Fermijev nivo je u zabranjenoj zoni, između potpuno popunjene valentne vrpce i prazne vodljive vrpce.

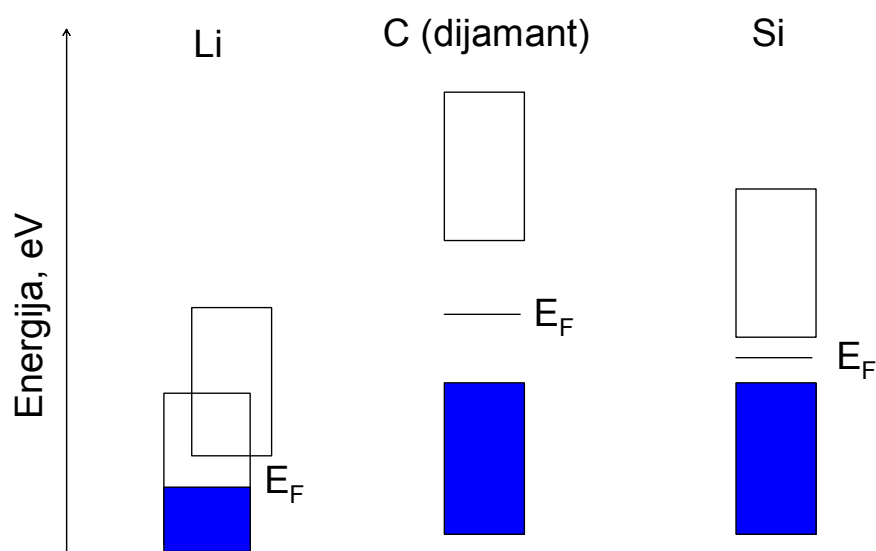
Zaposjednutost dozvoljenih energijskih stanja elektronima daje objašnjenje za razlike u električnoj vodljivosti **metala, izolatora i poluvodiča**.

Kod **metala**, sva energijska stanja valentne vrpce nisu zaposjednuta elektronima (slike 1.1-1.3a) stoga postoji mogućnost da se unutar valentne vrpce elektroni gibaju kroz slobodan energijski prolaz u smjeru električnog polja, primjer Na, Li. Ako se valentna i vodljiva vrpca preklapaju i ako su svi energijski nivoi valentne vrpce zaposjednuti elektronima, već na niskim temperaturama omogućen je prijelaz elektronima iz popunjene valentne vrpce u nepopunjenu vodljivu vrpcu, gdje pod djelovanjem polja sudjeluju u vodljivosti, primjer Mg. Čvrsto tijelo takve elektronske strukture pokazuje veliku električnu i toplinsku vodljivost karakterističnu za metale.

Kada se radi o materijalu kod kojeg je valentna vrpca potpuno zaposjednuta elektronima i odijeljena od prazne vodljive vrpce zabranjenom zonom, razlikuju se dva slučaja: izolator i poluvodič.

Ako je energija zabranjene zone daleko veća od termičke energije elektrona, $E_g \gg kT$ takav materijal se ponaša kao **izolator** (slika 1.3b). Na sobnoj temperaturi nema pokretnih elektrona niti u jednoj vrpce.

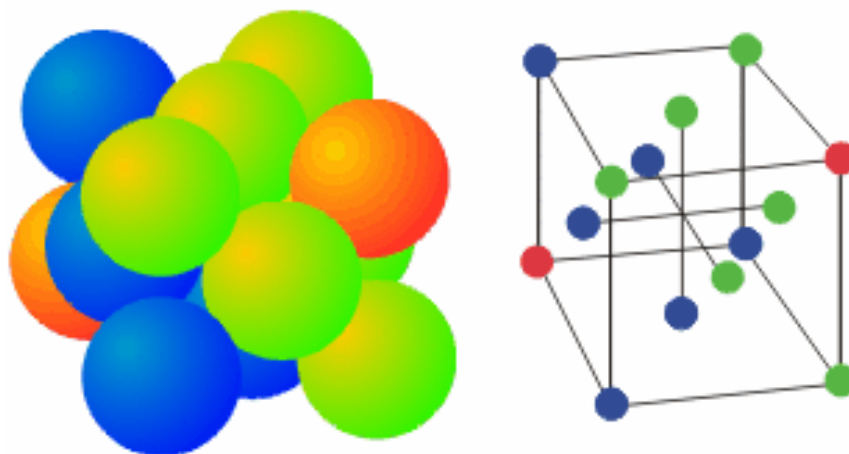
Ako je širina zabranjene zone, $E_g \approx kT$, elektroni već kod sobne temperature imaju dovoljnu termičku energiju da prijeđu iz popunjene valentne vrpce u vodljivu vrpce. Materijal takve elektronske strukture ponaša se kao **poluvodič** (slika 1.3c).



Slika 1.3. Shematski prikaz energijskih nivoa odnosno "vrpca" za: a) metal, b) izolator i c) poluvodič. E_g (dijamanta) = 6 eV, E_g (silicija) = 1,1 eV.

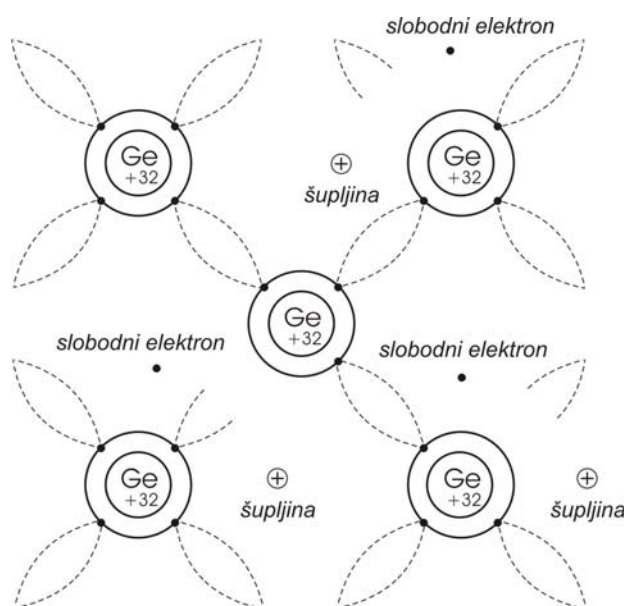
Intrinsična vodljivost poluvodiča

Najpoznatiji poluvodiči su elementi silicij i germanij. Oba elementa nalaze se u četrnaestoj skupini periodnog sustava i kristaliziraju u dijamantnoj kubičnoj kristalnoj rešetci s kovalentnom vezom; svaki atom se nalazi u centru tetraedra, a valentnim vezama povezan je sa susjedna četiri atoma. Pet atoma smještena su u vrhovima tetraedra (slika 1.4). Silicij ima manju atomsku masu, ali vrlo slična fizikalna svojstva kao germanij.



Slika 1.4. Prikaz kristalne strukture germanija.

U tako savršenom kristalu, kako je prikazan na slici 1.4, budući da su svi valentni elektroni spareni, kristal bi bio izolator. Međutim, upravo nepravilnosti i defekti u kristalnoj rešetki bitni su za karakteristike poluvodiča. Jedan od defekata su slobodni nosioci naboja, koji mogu nastati kidanjem kovalentne veze zbog svjetlosne ili termičke pobude elektrona, energijom većom od energije E_g . Ekscitiranjem elektrona u vodljivu vrpcu nastaje prazno mjesto - **šupljina** u valentnoj vrpci, koja prividno ima pozitivan naboj, a atom koji je izgubio elektron teži da upotpuni šupljinu i na taj način šupljina putuje po kristalnoj rešetki kao i elektron. To je vidljivo iz dvodimenzionalnog shematskog prikaza kristalne rešetke Ge na slici 1.5.



Slika 1.5. Shematski prikaz nastajanja i gibanja parova elektron - šupljina u kristalnoj rešetki čistog Ge. Vodljivost ovog tipa, uzrokovana defektima kristalne rešetke, predstavlja vlastitu ili intrinzičnu vodljivost.

Ako poluvodič stavimo u krug električne struje, elektroni će putovati prema (+), a šupljine prema (-) polu i tako će obje vrste nosioca naboja doprinosi vodljivosti. Uslijed termičke ili svjetlosne pobude u kristalu uvijek nastaju novi parovi elektron – šupljina, koji se opet na drugom mjestu rekombiniraju. Vodljivost tog tipa zove se **intrinzična ili vlastita vodljivost**. Broj elektrona i šupljina koji u vodljivosti sudjeluju jednak je. Odatle ovim poluvodičima naziv **intrinzični** ili **unutrašnji poluvodiči**.

Na nekoj određenoj temperaturi postoji ravnotežna koncentracija elektrona u vodljivoj vrpci, a isto tako i šupljina u valentnoj vrpci, te vrijedi:

$$n = p = n_i \quad ; \quad p \cdot n = n_i^2 \quad (1.2)$$

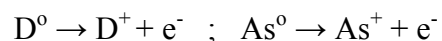
gdje n označava koncentraciju **elektrona**, a p koncentraciju šupljina, a n_i koncentraciju koja odgovara intrinzičnoj vodljivosti u čistom poluvodiču. Takav slučaj vodljivosti gdje su **u istom broju prisutni i pozitivni i negativni nosioci naboja nazivamo intrinzičnom vodljivošću**, a n_i^2 kvadratom intrinzičnog broja.

Ekstrinzična vodljivost poluvodiča

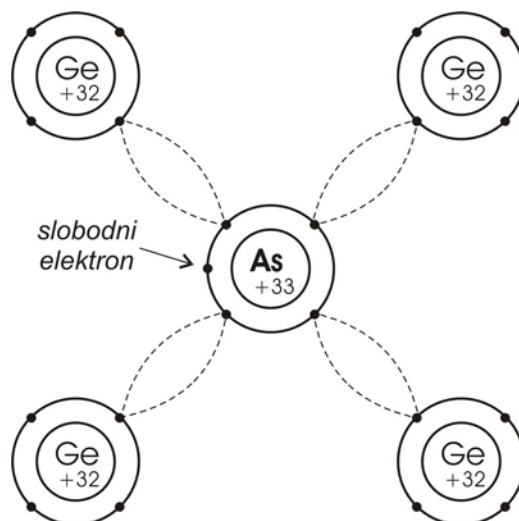
Dodatkom malih, ali kontroliranih količina specifičnih "nečistoća" – primjesa uzorku poluvodiča visoke čistoće, efekt vodljivosti se povećava. Za svojstva germanija i silicija važne su primjese trinaeste i petnaeste skupine periodnog sustava, dakle elementi koji imaju jedan valentni elektron više ili manje od njih. U kojoj mjeri primjese utječu na svojstva poluvodiča vidi se iz činjenice da jedan atom As ili In dodan na 10^5 atoma Ge povećava njegovu električnu provodnost 1000 puta.

Donori. Ako se kristalu germanija doda element petnaeste skupine na primjer arsen, koji ima pet elektrona u valentnoj ljusci od kojih su samo četiri potrebna za stvaranje veza sa četiri susjedna germanijeva atoma, peti elektron je veoma slabo vezan uz arsenov atom – njegova energija vezivanja iznosi samo oko 1/10 elektron-volta, pa već kod sobne temperature elektron dobiva dovoljno energije od termičke energije kristala i oslobađa se iz valentne ljuske, gibajući se kao slobodni elektron kroz kristalnu rešetku (Slika 1.6). Atom arsena nazivamo **atom donor**, jer **donosi** negativne nosioce naboja kristalu. Kristal germanija s

dodatkom arsena naziva se **n-tip poluvodiča**, jer su većinski nosioci naboja – elektroni. Simbolički se taj proces može opisati kao:

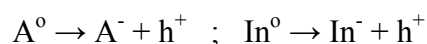


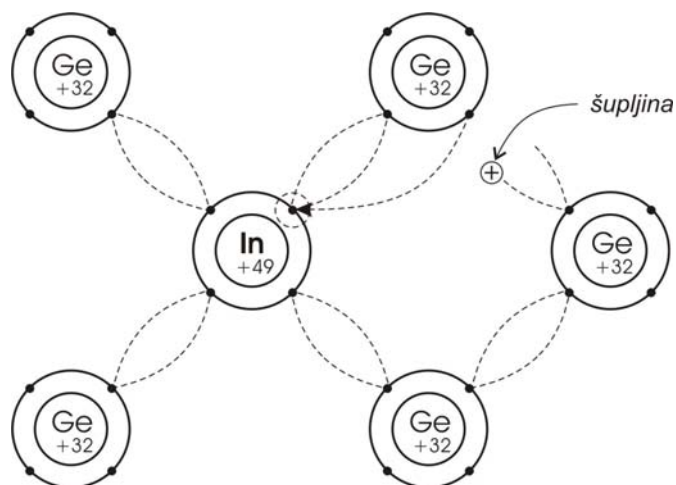
Elektro neutralni donor $\text{D}^0(\text{As}^0)$ daje pozitivan ion $\text{D}^+(\text{As}^+)$ i elektron e^- , kristal u cjelini ostaje neutralan, a za razliku od pozitivno nabijenih iona, elektroni se slobodno gibaju kroz kristalnu rešetku Ge.



Slika 1.6. Shematski prikaz kristalne rešetke Ge s primjesom donora: n-tip poluvodiča.

Akceptori. Povećanje električne vodljivosti germanija može se postići i elementom trinaeste skupine periodnog sustava na primjer indijem, koji ima tri elektrona u valentnoj ljusci. Kad takav atom zamijeni atom germanija u germanijevu kristalu, da bi stvorio kovalentnu vezu sa četiri susjedna germanijeva atoma, mora oduzeti jedan elektron nekom germanijevu atomu i tako stvoriti šupljinu – prividnog nosioca pozitivnog naboja (h^+) (Slika 1.7). Indij se naziva **atom akceptor** jer prima (akceptira) elektron. Kristal germanija s dodatkom indija naziva se **p-tip poluvodiča**, jer su većinski nosioci naboja – šupljine; (p-tip vodljivosti). Simbolički se taj proces može opisati kao:





Slika 1.7. Shematski prikaz kristalne rešetke germanija s primjesom akceptora i p-tipa vodljivosti: nastajanje i gibanje šupljina u kristalnoj rešetci Ge.

Ovisnost vodljivosti poluvodiča o temperaturi

Za električnu provodnost intrinzičnog poluvodiča, pri konstantnoj temperaturi, vrijedi relacija:

$$\kappa = |e|(n\mu_n + p\mu_p) \quad (1.3)$$

- $|e|$ - elementarna količina naboja (C),
- μ_n, μ_p - pokretljivost elektrona, odnosno šupljina u poluvodiču ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$),
- n i p - broj elektrona odnosno šupljina u poluvodiču (cm^{-3}).

Ovisnost vodljivosti poluvodiča o promjeni temperature dana je izrazom:

$$\kappa = A e^{-\frac{E}{kT}} \quad (1.4)$$

- A - konstanta
- E - energija koja je jednaka $E = E_g / 2$ (eV),
- E_g - energija zabranjene zone (eV),
- T - temperatura (K),
- k - Boltzmannova konstanta, $k = 0,862 \cdot 10^{-4} \text{ eVK}^{-1}$.

$$\kappa = A e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (1.5)$$

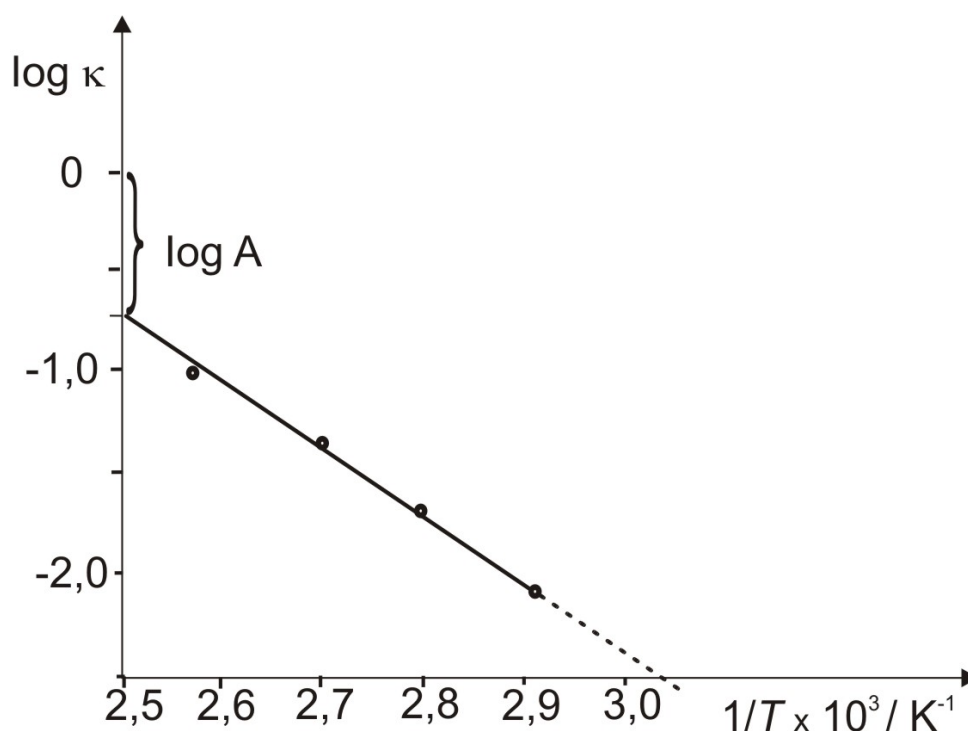
Logaritmiranjem jednadžbe (1.5) dobiva se:

$$2,303 \log \kappa = 2,303 \log A - \frac{E_g}{2k} \frac{1}{T} \quad (1.6)$$

Grafički prikaz $\log \kappa$ prema $1/T$ predstavlja pravac s nagibom $-E_g/2 \times 2,303k$ (slika 1.8).

Iz nagiba pravca može se izračunati energija zabranjene zone, E_g poluvodiča prema jednadžbi:

$$\log \kappa = \log A - \frac{E_g}{2 \times 2,303k} \frac{1}{T} \quad (1.7)$$



Slika 1.8. Grafički prikaz ovisnosti logaritma električne provodnosti, $\log \kappa$ o recipročnoj vrijednosti temperature, $1/T$ za ispitivani uzorak germanija.

Zadatak:

- a) I - U metodom izmjeriti otpor, R zadanog uzorka germanija dužine, $l = 1$ cm i presjeka površine, $P = 0,0840$ cm² kod zadane jakosti struje, $I = \dots$ mA, za zadane vrijednosti temperature T_1 , T_2 i T_3 .
- b) Izračunati električnu provodnost poluvodiča na zadanim temperaturama.
- c) Grafički prikazati odnos $\log(\kappa / \text{S cm}^{-1})$ prema $1/T$ (K⁻¹).
- d) Izračunati širinu zabranjene zone poluvodiča, E_g .

Izvedba mjerenja

Mjerenje ovisnosti električne provodnosti, κ o temperaturi, T izvodi se struja-napon (I - U) metodom za uzorak germanija čija je čistoća veoma blizu intrinzičnoj. Održavajući zadanu jakost struje, I konstantnom pomoću potenciometra (promjenljivog otpornika), mjeri se pad napona, U na uzorku germanija kod određene, zadane temperature, u temperaturnom području od 20-100°C. Shema aparature za mjerenje napona na krajevima uzorka Ge, u obliku ingota, prikazana je na slici 1.9.

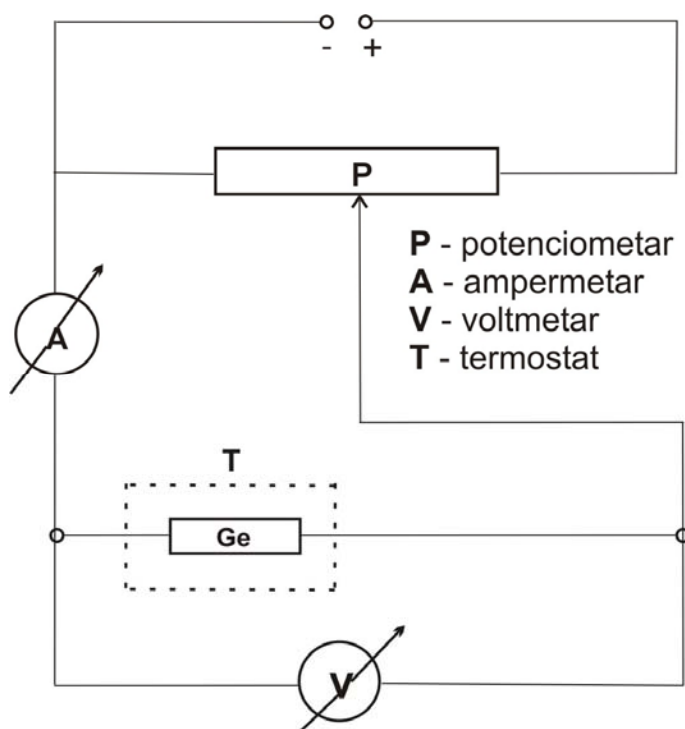
Otpor, R izračunava se prema Ohmovom zakonu:

$$R = \frac{U}{I}$$

gdje je I zadana jakost struje, a U je očitana vrijednost napona na krajevima uzorka Ge za zadanu temperaturu. Primjenom jednadžbi:

$$R = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{P} \quad \text{i} \quad \kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{P}$$

izračuna se električna provodnost, κ za svaki izmjereni otpor, R i konstruira se graf $\log \kappa$ prema $1/T$ – (primjer grafa vidljiv je na slici 1.7). Iz dobivenih podataka primjenom jednadžbe (1.10) izračuna se širina zabranjene zone, E_g uzorka Ge.



Slika 1.9. Shema aparature za mjerenje pada napona, U na poluvodiču u ovisnosti o temperaturi.

Napomene za rad:

1. Spojiti aparaturu prema shemi na slici 1.9., ali **bez priključivanja akumulatora**.
2. Pozvati demonstratora ili asistenta da provjeri da li je aparatura pravilno spojena.
3. Uzorak germanija treba biti termostetiran kod zadane temperature oko 5 minuta prije očitavanja vrijednosti pada napona, U .
4. Pomoću potencijometra održavati jakost struje, I na zadanoj vrijednosti.
5. Vrijednosti pada napona moraju biti očitane s točnošću $\pm 0,05$ V.

Pitanja za ponavljanje:

1. Kako se naziva materijal čija je valentna vrpca djelomično popunjena elektronima?
2. Čime je uzrokovana dobra vodljivost Li i Mg? Tko su nosioci struje u metalima?
3. Kako se naziva materijal čija je valentna vrpca potpuno popunjena elektronima i od vodljive, prazne vrpce odijeljena zabranjenom zonom?
4. Da li je čisti Ge vodljiv na $T=0$?
5. Kako se može povećati električna vodljivost poluvodiča?
6. Tko su nosioci struje u intrinzičnom poluvodiču? Jednom rečenicom opišite intrinzičnu vodljivost.
7. Kako intrinzični Ge može postati poluvodičem p - odnosno n -tipa? Da li se tim postupkom mijenja širina zabranjene zone Ge? Da li se mijenja koncentracija nosioca naboja? Ako da, zašto?
8. Napišite izraz za električnu provodnost intrinzičnog poluvodiča kod konstantne temperature.
9. Napišite izraz za električnu provodnost ekstrinzičnog poluvodiča p - odnosno n - tipa?
10. Kako glasi izraz za električnu provodnost poluvodiča u ovisnosti o temperaturi?
11. Koji parametar u jednadžbi (1.1) daje osnovni doprinos povećanju električne provodnosti, κ poluvodiča s povećanjem temperature?
12. Definirajte zabranjenu energijsku zonu. Kako je određivana širina zabranjene zone uzorka Ge?
13. Kako se mijenja električna provodnost, κ elektrolita s temperaturom? Zašto?

1. b) VODLJIVOST ELEKTROLITA

Električna provodnost

Otpor, R homogenog vodiča prizmatičnog oblika proporcionalan je njegovoj duljini, l i obrnuto proporcionalan površini presjeka, P i ima vrijednost:

$$R = \rho \frac{l}{P} \quad (1.8)$$

- l - duljina vodiča (cm),
- P - površina presjeka (cm²),
- ρ - konstanta proporcionalnosti poznata kao **električna otpornost** vodiča. (Ω cm).

Električna otpornost, ρ neke elektrolitne otopine definirana je kao otpor vodiča duljine 1 cm i površine presjeka 1 cm². Kod proučavanja vodljivosti elektrolitne otopine od većeg je interesa poznavanje vodljivosti nego otpora, pa je stoga definirana **električna provodnost**, κ kao:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (1.9)$$

gdje κ ima jedinice S cm⁻¹. Iz jednadžbi (1.8) i (1.9) slijedi:

$$R = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{P} \quad (1.10)$$

Ohmov zakon za elektrolitne vodiče: Električna provodnost, κ je važna karakteristika svake elektrolitne otopine i ne ovisi o geometrijskom obliku vodiča. Da bi se to istaknulo, za elektrolitne otopine Ohmov zakon često se piše u obliku:

$$\frac{I}{P} = \kappa \frac{U}{l}, \text{ ili } j = \kappa \bar{E} \quad (1.11)$$

- $\bar{E}$ - jakost električnog polja (V cm⁻¹),
- j - gustoća struje, (A cm⁻²),
- κ - električna provodnost (S cm⁻¹).

Do brojčane vrijednosti električne provodnosti dolazi se mjerenjem otpora, R uz poznavanje dimenzija vodiča prema relaciji (1.10). Prolaz istosmjerne struje kroz elektrolitne otopine izaziva promjenu sastava elektrolita zbog elektrolize. Budući da je električna provodnost elektrolitnih otopina ovisna o njihovom sastavu. Mjerenje otpora provodi se **izmjeničnom strujom**, a ne istosmjernom.

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

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U} \quad (1.12)$$

Jedinica za električnu vodljivost je Simens ($S = \Omega^{-1}$). Mjerenje električne vodljivosti elektrolitnih otopina provodi se u konduktometrijskim ćelijama. Električna vodljivost elektrolitnih 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:

$$G = \kappa \frac{P}{l} \quad (1.13)$$

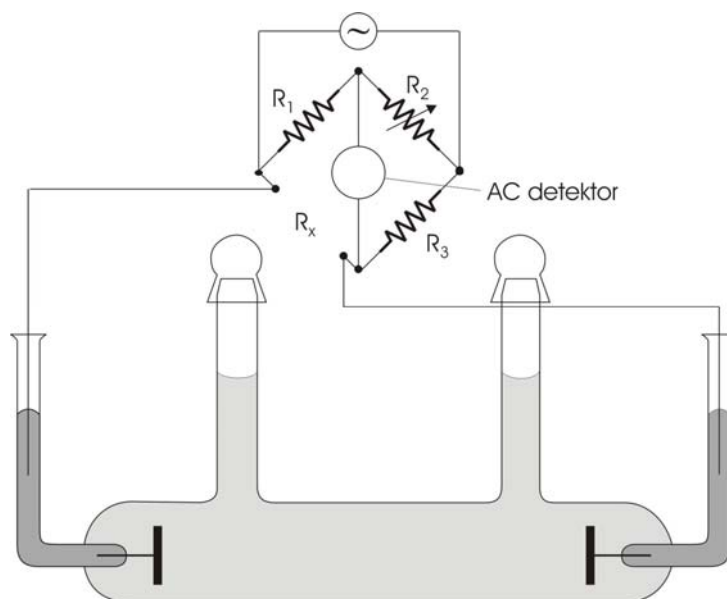
P - površina presjeka otopine kroz koji se odvija tok struje (cm^2),
 l - razmak između platinskih elektroda (cm).

Platinske elektrode su učvršćene u ćeliji tako da posudica za bilo koju otopinu zadržava isti odnos l/P koji se naziva **konstantom ćelije**, C . Za određivanje konstante ćelije koriste se vodene otopine kalijeva klorida određenih koncentracija. Uporabom ćelije s poznatom konstantom ćelije može se mjerenjem vodljivosti odrediti električna provodnost, κ ispitivane otopine, prema relaciji:

$$\kappa = G \times C \quad ; \quad \kappa = \frac{C}{R} \quad (1.14)$$

Na slici 1.10. 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 , čija se vrijednost određuje 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, to jest kada je $I = 0$. Tada vrijedi odnos, iz kojega se izračunava vrijednost nepoznatog otpora:

$$R_x = \frac{R_1}{R_2} R_3 \quad (1.15)$$



Slika 1.10. Skica mjerenja električne vodljivosti Wheatstoneovim mostom.
Frekvencija izmjeničnog izvora struje iznosi 1000 – 4000 Hz.

Molarna provodnost elektrolitne otopine

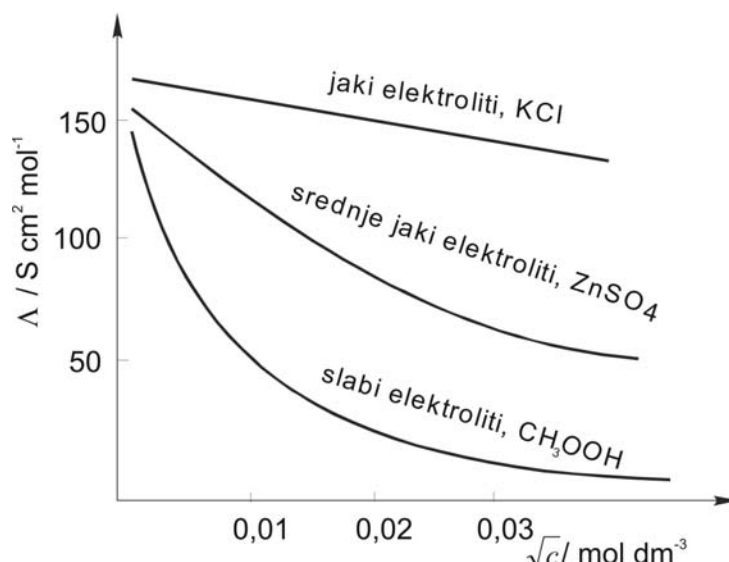
Električna provodnost elektrolitne otopine mijenja se s promjenom koncentracije otopljenе tvari. Fizikalna veličina koja povezuje električnu provodnost i koncentraciju, a time omogućuje usporedbu raznih elektrolita, naziva se **molarna provodnost**.

Molarna provodnost, Λ pri određenoj koncentraciji elektrolitne otopine definirana je izrazom:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (1.16)$$

- Λ - molarna provodnost ($\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$),
- κ - električna provodnost (S cm^{-1})
- c - koncentracija elektrolita (mol cm^{-3}).

Određivanja molarne provodnosti za razne elektrolite pokazala su, da sa smanjenjem koncentracije, odnosno s porastom razrjeđenja molarna provodnost raste i teži konačnoj vrijednosti. **Granična molarna provodnost pri beskonačnom razrjeđenju** ili **molarna provodnost za $c \rightarrow 0$** iskazuje se kao Λ^∞ .



Slika 1.11. Ovisnost molarne provodnosti o koncentraciji elektrolitne otopine za različite elektrolite.

Graf na slici 1.11 pokazuje postojanje dva krajnja ponašanja elektrolitnih otopina. Neke elektrolitne otopine pokazuju kroz čitavo područje koncentracija prilično visoke vrijednosti molarne provodnosti – **jaki elektroliti**. Druge pak pokazuju nisku molarnu provodnost sve dok nisu postignuta visoka razrjeđenja kada Λ naglo raste – **slabi elektroliti**. Naravno da postoje elektrolitne otopine kod kojih ponašanje nije tako jako izraženo, nego leži između dva navedena krajnja slučaja.

Prema Arrheniusu, u otopini slabog elektrolita, ioni su uvijek prisutni u ravnoteži s nedisociranim molekulama. Tako za elektrolit BA vrijedi ravnoteža:



Kako raste razrjeđenost, ravnoteža se pomiče u desno, dajući sve više disociranih iona, sve do beskonačnog razrjeđenja, kada je postignuta kompletna disocijacija. Ako se brzina gibanja iona ne mijenja s promjenom koncentracije, tada je omjer Λ prema Λ^∞ jednak stupnju disocijacije:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda^\infty} = \alpha \quad (1.18)$$

gdje je α dio molekula koje su disocirale.

Na otopine slabih elektrolita može se primijeniti i Ostwaldov zakon razrjeđenja. Ako se pretpostavi da je disociran α dio elektrolita BA, tako da je: koncentracija nedisociranog dijela

elektrolita, $c(\text{BA})$ jednaka $c(1 - \alpha)$, a koncentracija kationa, $c(\text{B}^+)$ i koncentracija aniona, $c(\text{A}^-)$ iznose svaka $c\alpha$. Zakon ravnoteže daje odnos:

$$\frac{c(\text{B}^+)c(\text{A}^-)}{c(\text{AB})} = K \quad (1.19)$$

gdje je K formalna konstanta disocijacije definirana pomoću koncentracije.

Supstitucijom (1.18) u jednadžbu (1.19) dobivamo:

$$\frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = K \quad (1.20)$$

Uvrštavanjem (1.18) u (1.20) dobiva se relacija poznata kao **Ostwaldov zakon razrjeđenja**;

$$K = \frac{cA^2}{A^\infty(A^\infty - A)} \quad (1.21)$$

Granična molarna provodnost, A^∞ za slabe elektrolite određuje se pomoću Ostwaldovog zakona razrjeđenja: a) grafičkim prikazom A prema cA^2 i ekstrapolacijom pravca na vrijednost $c = 0$ i b) računski iz jednadžbe (1.21), koja nakon uvođenja parametra $b = 1/K A^\infty$ glasi:

$$A = A^\infty - b c A^2 \quad (1.22)$$

Iz pojedinih parova vrijednosti dobivenih za A i c izračuna se b prema relaciji:

$$b = \frac{A_2 - A_1}{c_1 A_1^2 - c_2 A_2^2} \quad (1.23)$$

Uvrštavanjem srednje vrijednosti b u jednadžbu (1.22) izračuna se A^∞ **za svaki** A i odredi se srednja vrijednost A^∞ . Sa srednjom vrijednosti A^∞ izračuna se K prema jednadžbi (1.21) **za svaku** zadanu koncentraciju c i odgovarajući A .

U **jakim elektrolitima** porast molarne provodnosti s povećanjem razrjeđenja elektrolitne otopine nije rezultat povećane disocijacije elektrolita, jer je ona potpuna, nego promjene broja (asocijacije iona) i/ili promjene pokretljivosti prisutnih iona. Drugim riječima, bez obzira što su potpuno ionizirani, jaki elektroliti imaju omjer A/A^∞ uvijek nešto manji od jedinice, stoga ovaj omjer za jake elektrolite predstavlja mjeru odstupanja od idealnog ponašanja.

Objašnjenje ove pojave dala je elektrostatička teorija Debye i Hückla, polazeći od pretpostavke o ionskoj atmosferi, privlačnim silama među ionima i interakcijama ion-otapalo. Kvantitativna interpretacija ovih učinaka na smanjenje A s promjenom koncentracije vrlo je složena. Debye, Hückel i Onsager uz neka pojednostavljenja (1:1 elektrolit) došli su do izraza

sličnog empiričkoj jednadžbi Kohlrauscha, poznatoj kao **Kohlrauschov zakon drugog korijena**:

$$\Lambda = \Lambda^\infty - a\sqrt{c} \quad (1.24)$$

gdje je a konstanta. Linearna ovisnost Λ vs. $\sqrt{c}$ omogućava da se odredi Λ^∞ ekstrapolacijom pravca na vrijednost koncentracije $c = 0$. Smanjenje molarne provodnosti jakih elektrolita s povećanjem koncentracije, na temelju elektrostatičke teorije, kvantitativna se može iskazati Debye-Hückel-Onsagerovom jednadžbom, koja glasi:

$$\Lambda = \Lambda^\infty - (A + B \Lambda^\infty) \sqrt{I} \quad (1.25)$$

Za vodu kao otapalo: $A = 60$, a $B = 0,229$, slijedi:

$$\Lambda = \Lambda^\infty - (60 + 0,229 \Lambda^\infty) \sqrt{I} \quad (1.26)$$

Prvi član (A) u zagradi uzima u obzir usporavanje brzine putovanja iona u električnom polju zbog asimetrije ionske atmosfere (efekt relaksacije), a drugi član (B) zbog elektroforetskog efekta. Tako je na temelju modela ionske atmosfere, uzimajući u obzir efekt asimetrije (relaksacije) i elektroforetski efekt zbog interakcije ion-otapalo, elektrostatička teorija objasnila empiričku jednadžbu Kohlrauscha i ovisnost Λ jakih elektrolita o koncentraciji.

Molarna provodnost, Λ^∞ za jaki elektrolit određuje se prema Kohlrauschovom zakonu drugog korijena: a) grafičkim prikazom Λ prema $\sqrt{c}$ (slika 1.11) i ekstrapolacijom pravca na vrijednost koncentracije $c = 0$, b) računski iz izraza (1.24). Konstanta a se izračuna iz pojedinih parova vrijednosti koncentracija i odgovarajućih molarnih provodnosti prema relaciji:

$$a = \frac{\Lambda_2 - \Lambda_1}{\sqrt{c_1} - \sqrt{c_2}} \quad (1.27)$$

Za izračunavanje Λ^∞ uzima se srednja vrijednost koeficijenta a za svaku zadanu koncentraciju i odgovarajući Λ^∞ i na kraju se izračuna srednja vrijednost Λ^∞ .

Zadatak:

- a) Odrediti računski i grafički Λ^∞ , a za slabi elektrolit i konstantu disocijacije K , za zadanu otopinu kod sljedećih koncentracija: $c_1 = \dots$, $c_2 = \dots$, $c_3 = \dots$ mol dm⁻³
- 1) za jaki elektrolit primjenom Kohlrauschovog zakona drugog korjena,
 - 2) za slabi elektrolit primjenom Ostwaldovog zakona razrjeđenja.
- b) Izmjeriti otpor, R 0,1 mol dm⁻³ otopine KCl, te uz poznatu vrijednost električne provodnosti, κ za zadanu otopinu izračunati kapacitet ćelije, C .

Izvedba mjerenja

Kod mjerenja električne provodnosti, κ neke elektrolitne otopine, veličina koja se određuje je otpor. Mjerenje otpora izvodi se pomoću konduktometrijske ćelije u obliku sonde koja se uroni u elektrolitnu otopinu, a elektrode od platinirane platine priključe se na konduktometar kao nepoznati vanjski otpor, R_x (vidi sliku 1.9). Nakon što se pronade područje otpora i položaj gumba za finu regulaciju u kojem se postiže najveći otklon kazaljke konduktometra, očita se otpor elektrolitne otopine u ćeliji.

Električna provodnost, κ zadane elektrolitne otopine računa se prema relaciji (1.14):

$$\kappa = \frac{C}{R}$$

gdje je C - kapacitet konduktometrijske ćelije (cm⁻¹). Kapacitet ćelije, C odredi se iz izmjerenog otpora, R i poznate električne provodnosti, κ 0,1 mol dm⁻³ otopine KCl-a (tablica 1.1) prema jednadžbi (1.14) to jest:

$$C = (R \kappa)_{0,1 \text{ M KCl}}$$

Iz tako dobivenih podataka izračunavaju se molarne provodnosti zadanih otopina prema jednadžbi (1.16)

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}$$

Tablica 1.1. Električna provodnost 0,1 M KCl-a pri različitim temperaturama.

$T / ^\circ\text{C}$	20	21	22	23	24	25
$\kappa / \text{S cm}^{-1}$	0,01167	0,01191	0,01215	0,01239	0,01264	0,01288

Napomene za rad:

Zadane elektrolitne otopine priređuju se za mjerenje tako da se iz koncentriranijih otopina priređuju razrijeđenije. Sve otopine priređuju se s redestiliranom vodom. U toku izvođenja mjerenja **najprije** se određuje **otpor, R najrazrijeđenije otopine**, a zatim otpori ostalih otopina u smjeru rastućih koncentracija. Nakon upotrebe konduktometrijsku ćeliju potrebno je dobro isprati destiliranom vodom i ostaviti da stoji uronjena u čašu s destiliranom vodom.

Bespriječna čistoća laboratorijskog posuđa (tikvica, pipeta, bireta) i konduktometrijske ćelije (sonde) kao i preciznost mjerenja (očitanja mjernih vrijednosti) osnovni su preduvjet za dobivanje točnih rezultata. Treba točno izračunati i precizno odmjeriti količinu početne otopine za pripremu zadanih koncentracija. Sve priređene elektrolitne otopine moraju biti termostatirane na $T=25^\circ\text{C}$.

Pitanja za ponavljanje:

1. Definirajte elektrolite.
2. Tko su prenosioci struje u elektrolitu?
3. Napišite Ohmov zakon za homogene vodiče i za elektrolitske vodiče.
4. Kako se mjeri i određuje električna provodnost elektrolitnih otopina?
5. Pomoću koje se fizikalne veličine mogu uspoređivati vodljivosti različitih elektrolitnih otopina?
6. Kako se objašnjava ovisnost molarne provodnosti o koncentraciji (razrjeđenju)
a) jakih elektrolita, b) slabih elektrolita?
7. Po kojem se zakonu određuje Λ^∞ za slabe elektrolite i kako se izračunava? Po kojem se zakonu određuje Λ^∞ za jake elektrolite i kako se izračunava?
8. Što je kapacitet konduktometrijske ćelije i kako se određuje?

1. c) PRIJENOSNI BROJ

Pri prolazu električne struje kroz otopinu svi ioni prisutni u otopini sudjeluju u prenošenju struje. **Dio od ukupne struje koju prenosi određena ionska vrsta naziva se prijenosni broj.** Tako je zbroj prijenosnih brojeva svih ionskih vrsta u elektrolitnoj otopini jednak jedinici:

$$\sum_i t_i = 1 \quad (1.28)$$

Za jednovalentne elektrolite, koji se sastoje samo iz jedne vrste kationa i aniona:

$$t_+ + t_- = 1 \quad (1.29)$$

Ukupna struja, I koja predstavlja ukupnu količinu naboja, Q koja prođe kroz sustav u jedinici vremena prenesenu kationima, odnosno anionima dana je jednadžbom:

$$I = c_+ u_+ F A + c_- u_- F A \quad (1.30)$$

- I - jakost struje (A)
- c_+ i c_- - koncentracija kationa odnosno aniona (mol dm^{-3})
- u_+ i u_- - pokretljivost kationa i aniona ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)
- F - Faradayeva konstanta (Cmol^{-1})
- A - površina presjeka preko kojeg se prijenos zbiva (cm^2).

Ako se s t_+ označi prijenosni (transportni) broj kationa, obzirom na definiciju prijenosnog broja slijedi.

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{Q_+}{Q} = \frac{c_+ u_+ F A}{c_+ u_+ F A + c_- u_- F A} \quad (1.31)$$

- t_+ - prijenosni broj (bezdimenzijska veličina)
- Q - količina naboja (C).

Ako se, zbog jednostavnosti, promatra neki jaki jednovalentni elektrolit, onda je $c_+ = c_-$, pa se može pisati

$$t_+ = \frac{u_+ F}{u_+ F + u_- F} \quad (1.32)$$

odnosno

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-}; \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \quad (1.33)$$

Budući da se molarna provodnost može iskazati sljedećim izrazom:

$$\Lambda = Fu \quad \text{odnosno} \quad \Lambda = Fu_+ + Fu_- \quad (1.34)$$

Λ je molarna provodnost ($\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$).

Uzimajući u obzir da je molarna provodnost, pri nekoj koncentraciji potpuno disociranog jakog elektrolita, jednaka zbroju molarnih provodnosti kationa i aniona:

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad (1.35)$$

λ_+ i λ_- su molarne provodnosti kationa i aniona ($\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$). Slijedi da je:

$$\lambda_+ = Fu_+ \quad \lambda_- = Fu_- \quad (1.36)$$

Supstitucijom izraza (1.32) i (1.36) dobiva se da je prijenosni broj kationa jakog jednovalentnog elektrolita:

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_+}{\Lambda} \quad (1.37)$$

a prijenosni broj aniona:

$$t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_-}{\Lambda} \quad (1.38)$$

U slučaju slabog jednovalentnog elektrolita prijenosni brojevi kationa i aniona definiraju se sljedećim relacijama:

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \alpha \frac{\lambda_+}{\Lambda} \quad (1.39)$$

a prijenosni broj aniona:

$$t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \alpha \frac{\lambda_-}{\Lambda} \quad (1.40)$$

Budući da pokretljivost 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:

$$t_+^\infty = \frac{\lambda_+^\infty}{\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty} = \frac{u_+^\infty}{u_+^\infty + u_-^\infty} \quad (1.41)$$

kao i :

$$t_{-}^{\infty} = \frac{\lambda_{-}^{\infty}}{\lambda_{+}^{\infty} + \lambda_{-}^{\infty}} = \frac{u_{-}^{\infty}}{u_{+}^{\infty} + u_{-}^{\infty}} \quad (1.42)$$

Treba imati na umu da prijenosni broj sam po sebi nema fizikalnog značenja. Prijenosni broj ovisi o pokretljivosti iona, koja pak ovisi o koncentraciji i temperaturi. Stoga uz vrijednost prijenosnog broja treba uvijek definirati na koji se elektrolit odnosi, na koju koncentraciju i kod koje temperature je mjerenje izvedeno.

Poznavanje prijenosnih brojeva omogućuje da se odrede pokretljivosti i molarne provodnosti pojedinih iona, što inače nije moguće samo iz mjerenja električne provodnosti. Stoga, metode mjerenja prijenosnih brojeva imaju veliko značenje za upoznavanje individualnih karakteristika iona.

Metoda pomične granice

Metoda pomične granice jedna je od najtočnijih metoda za određivanje prijenosnog broja bilo aniona ili kationa. Kod te metode, posudica cilindričnog oblika (u našem slučaju kapilara, slika 1.12) na čijem se dnu nalazi otopina elektrolita K'A, dopuni se otopinom elektrolita KA, čiji kation K ima veću pokretljivost od kationa K', a anion im je zajednički. Kad se kroz otopinu pusti struja anioni se kreću prema anodi, koja je smještena na dnu ćelije, a kationi K i K' prema katodi na vrhu ćelije. Između obje otopine odražava se oštra granica, jer spori K' kationi ne mogu prijeći brže K katione. Ako otopine nisu različito obojene dodaje se indikator, koji je osjetljiv na jedan od kationa, te se na taj način granica između dva elektrolita učini vidljivom.

Mjerenje se može izvesti i tako, da se posudica ispuni otopinom samo jednog elektrolita KA, a drugi kation K' dobiva se otapanjem anode za vrijeme prolaza struje. Kako se kation K izbija na katodi, stvara se ekvivalentna količina kationa K' otapanjem anode. Na taj način je zadovoljen uvjet da su prisutna dva kationa, a samo jedan anion.

Ako pri prolazu količine naboja Q granica prijeđe udaljenost X , tada je količina prenesenih ekvivalenata u molovima jednaka Q/F , od čega kationi prenesu $t_{+}Q/F$ pa se za koncentraciju, c i volumen, ΔV koji prijeđe granicu pri prolazu količine naboja, Q , može pisati:

$$t_+ = \frac{Fc}{Q} \cdot \Delta V \quad (1.43)$$

$\Delta V = X \cdot P$, gdje je P presjek preko kojeg se prijenos zbiva. Budući da je $Q = I \cdot t$ slijedi:

$$t_+ = \frac{Fc}{I} \cdot \frac{\Delta V}{\Delta \tau} \quad (1.44)$$

V – volumen (dm^3)
 τ – vrijeme (s)

Poznavanjem molarne provodnosti iona, Λ može se izračunati i pokretljivost određenog iona, u ; budući da je $\kappa = \Lambda \cdot c$ (1.16)

Uvrštavanjem izraza za t_+ (1.33) u izraz (1.44) i budući da je $\kappa = cFu$ dobiva se

$$u_+ = \frac{\kappa}{I} \cdot \frac{\Delta V}{\Delta \tau} \quad (1.45)$$

Tako se primjenom jednadžbe (1.45) može izračunati brzinu gibanja iona odnosno pokretljivost iona.

Zadatak:

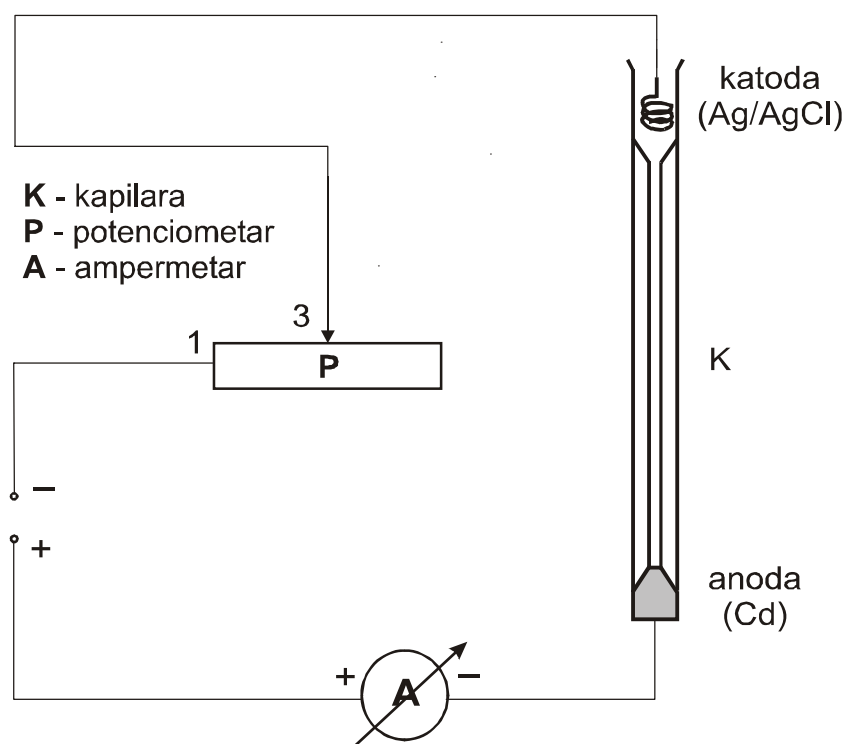
- c) Odrediti prijenosni broj t_+ i pokretljivost, u_+ za H^+ ion metodom pomične granice, kod zadane struje, $I = \underline{\hspace{1cm}}$ mA i zadane koncentracije HCl , $c = \underline{\hspace{1cm}}$ mol dm^{-3} .

Izvedba mjerenja

Ulije se otopina HCl zadane koncentracije u čašu i doda se indikator (metilensko plavilo) do tamnog obojenja. Mjerna ćelija se najprije nekoliko puta ispere priređenom otopinom, a zatim se napuni do vrha i uključi u krug struje prema priloženoj shemi (slika 1.12). Sa (+) polom ispravljača spaja se preko miliampermetra anoda Cd , a s (-) polom ispravljača, preko otpornika, spaja se katoda Ag/AgCl . Pomoću kliznog kontakta na otporniku održava se zadana jakost struje, I . Ćelija je graduirana, pa se uključivanjem struje može pratiti pomicanje

granice koja putuje prema katodi. Zapornom urom određuje se vrijeme prijelaza granice od oznake do oznake graduirane kapilare. Očitavanja se unesu u tablicu.

oznaka	8	7	6	5	4	3	2	1	0
τ / s									
V / cm^{-3}									

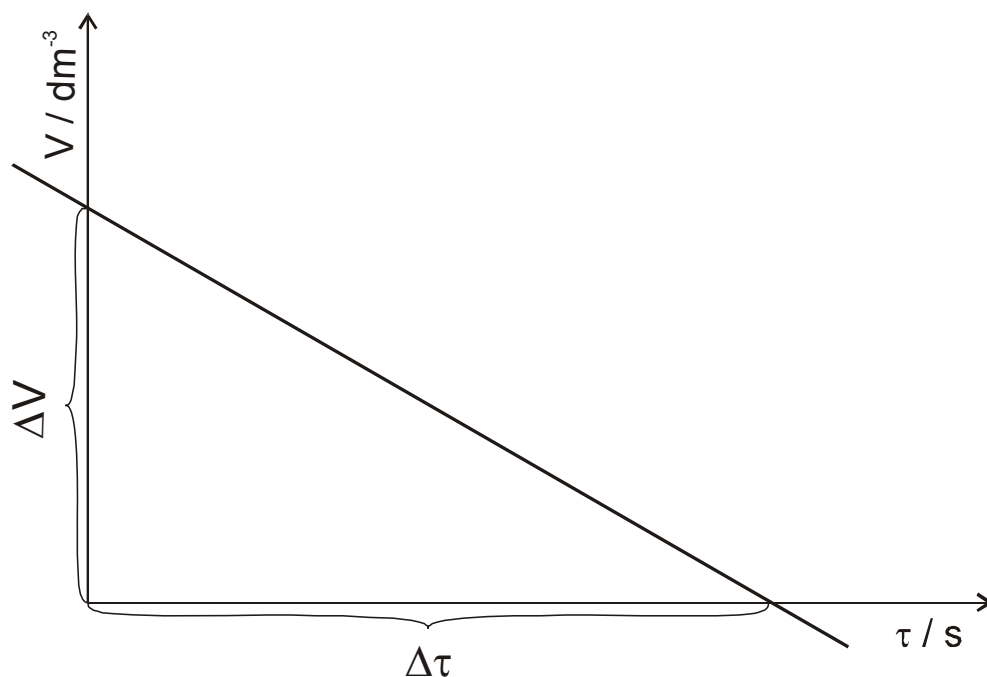


Slika 1.12. Shema aparature za mjerenje prijenosnog broja.

Iz poznatog presjeka kapilare, P i prijeđene udaljenosti, X izračuna se volumen ΔV i konstruira se graf: V prema τ (slika 1.13). Odredi se nagib pravca $\Delta V / \Delta \tau$ i uvrsti u jednadžbu (1.44) za izračunavanje t_+ . Ostale veličine iz jednadžbe su poznate.

Iz zadanog A izračuna se κ , te se uvrštenjem u jednadžbu (1.45) izračuna pokretljivost H^+ iona.

Potrebno je navesti temperaturu vodenog plašta u vrijeme mjerenja prijenosnog broja.



Slika 1.13. Grafički prikaz ovisnosti volumena (ΔV) koji prijeđe pomičnu granicu pri prolazu količine naboja (Q) u vremenu ($\Delta \tau$).

Napomene za rad:

6. Dodati indikator u otopinu dovoljno da se može uočiti promjena boje i pratiti putovanje pomične granice.
7. Prije početka mjerenja kapilaru dobro isprati otopinom za mjerenje, a nakon završenog mjerenja dobro oprati suđe destiliranom vodom i isprati redestiliranom vodom.
8. Kada je aparatura složena prema shemi **prije** uključivanja ispravljača pozvati demonstratora ili asistenta da provjeri ispravnost spajanja strujnog kruga.
9. Precizno očitavanje vremena kod prijelaza granice preko oznaka na kapilari uvjet je za dobivanje točnih rezultata.

Pitanja za ponavljanje

1. Kako se definira prijenosni broj obzirom na prijenos struje (količine naboja) u elektrolitu tijekom elektrolize?
2. Kako se naziva dio od ukupne struje (količine naboja) koju prenosi određena ionska vrsta tijekom prolaza struje kroz elektrolitnu otopinu?
3. Čemu je jednak zbroj prijenosnih brojeva svih ionskih vrsta (aniona i kationa) koji sudjeluju u prijenosu struje kroz elektrolitnu otopinu tijekom elektrolize?
4. Od kakvog je značenja određivanje prijenosnog broja aniona odnosno kationa u nekoj elektrolitnoj otopini?
5. Napišite relacije koje povezuju prijenosne brojeve kationa i aniona s njihovim:
a) pokretljivostima, u_+ (u_-).
b) ionskim molarnim provodnostima, λ_+ (λ_-).
6. Pomoću koje fizikalne veličine se mogu uspoređivati brzine putovanja različitih iona, v_i u električnom polju?
7. Definirajte pokretljivost iona i napišite mjernu jedinicu.
8. Da li je moguće odrediti individualne karakteristike iona (treba ih nabrojati) samo iz mjerenja električne provodnosti elektrolita?
9. Da li ista ionska vrsta u različitim elektrolitima ima isti prijenosni broj?
10. Ovisi li prijenosni brojevi aniona i kationa neke elektrolitne otopine o koncentraciji i temperaturi?
11. Što treba definirati uz numeričku vrijednost prijenosnog broja?
12. U čemu se sastoji određivanje prijenosnog broja metodom pomične granice? Objasnite zašto dolazi do obojenja ispitivane otopine.
13. Nacrtajte shemu mjernog uređaja za određivanje prijenosnog broja metodom pomične granice.
14. Napišite jednadžbe pomoću kojih se izračunavaju prijenosni broj, t_i i pokretljivost iona, u_i iz podataka dobivenih metodom pomične granice!

2. TERMODINAMIKA GALVANSKOG ČLANKA

Jasno je da se napon galvanskog članka dobiva na račun slobodne Gibbsove energije koja se oslobađa prilikom kemijske reakcije. Osnovna relacija za reverzibilni članak pri konstantnoj temperaturi i tlaku kojom se opisuje odnos elektrokemijskih veličina, kakva je **elektromotorna sila EMS**, i termodinamičkih, kakva je **promjena Gibbsove energije ΔG** , je dana jednadžbom:

$$\Delta G = -zFE \quad (2.1)$$

ΔG	– promjena Gibbsove energije (J mol^{-1}),
E	– EMS galvanskog članka (V)
z	– broj elektrona,
F	– Faradayeva konstanta ($F = 96480 \text{ C mol}^{-1}$).

Za galvanski članak u kojem je u kratkom spoju članka opaženo odvijanje reakcija oblika: $M_1 + M_2^{z+} \rightarrow M_1^{z+} + M_2$, gdje su M_1 i M_2 metali elektroda. EMS je prema konvenciji uzeta kao pozitivna ($E > 0$). Iz jednadžbe (2.1) slijedi da je tada $\Delta G < 0$, odnosno pozitivna vrijednost EMS-e ukazuje na spontanost odvijanja navedene reakcije.

Električni efekti u galvanskom članku

Ako se reakcija u članku odvija na termodinamički reverzibilan način, onda moraju biti zadovoljeni ovi uvjeti:

1. Kada je elektromotorna sila članka točno kompenzirana vanjskim naponom, ne odvija se nikakva neto reakcija.
2. Ako se narinuti napon razlikuje od elektromotorne sile članka za najmanji iznos u jednom ili drugom smjeru, odvija se reakcija u odgovarajućem smjeru bez gubitaka električne energije na bilo koji drugi proces.

Uz te uvjete maksimalnog iskorištenja, utrošak električne energije rezultira u izvođenju maksimalnog rada, koji je uz konstantnu temperaturu i tlak jednak promjeni slobodne Gibbsove energije sustava. Ova se tvrdnja može izvesti razmatranjem temeljnih termodinamičkih relacija primijenjenih na galvanski članak.

Gibbsova energija ΔG , definira se kao:

$$G = H - TS \quad (2.2)$$

H – entalpija (J mol^{-1}),
 T – termodinamička temperatura (K),
 S – entropija ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

Termodinamička veličina koja se označava s H poznata je pod nazivom **entalpija** ili **sadržaj topline**. Definirana je izrazom:

$$H = U + pV \quad (2.3)$$

U – unutarnja energija sustava (J mol^{-1}),
 p – tlak (Pa),
 V – volumen (m^3).

Iz definicije entalpije vidljivo je da je apsolutna vrijednost H nepoznata, jer su apsolutne vrijednosti **unutarnje energije** U nepoznate. S praktičnog stajališta, važnije je poznavati promjenu entalpije dH , nego li njenu apsolutnu vrijednost. Dakle slijedi:

$$dH = dU + d(pV) = dQ + dW + d(pV) \quad (2.4)$$

gdje je prema prvom zakonu termodinamike unutarnja energija dana jednadžbom:

$$U = Q + W \quad (2.5)$$

Q – toplina (J mol^{-1}), a
 W – rad (J mol^{-1}).

Jednadžba (2.4) se može povezati s promjenom Gibbsove energije danom jednadžbom (2.2), pa slijedi jednadžba u diferencijalnom obliku:

$$dG = dQ + dW + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (2.6)$$

Pri izotermnim uvjetima ($SdT = 0$) pa je:

$$dG = dQ + dW + d(pV) - TdS \quad (2.7)$$

Kad je promjena reverzibilna onda je rad $dW = dW_{\text{rev}}$, a toplina je $dQ_{\text{rev}} = TdS$. Posljednja relacija predstavlja termodinamičku definiciju entropije S . Za izotermnu i reverzibilnu promjenu vrijedi:

$$dG = dW_{rev} + d(pV) \quad (2.8)$$

Rad se sastoji od rada ekspanzije koji je za reverzibilni proces dan jednačbom $-pdV$, ali i mogućih drugih vrsta radova kao što je na primjer električni rad koji "gura" elektrone kroz strujni krug. Taj dodatni rad možemo označiti kao dW_{dod} , pa je Gibbsova energija time dana:

$$dG = (-pdV + dW_{dod}) + pdV + Vdp = dW_{dod} + Vdp \quad (2.9)$$

Ako se promjena događa pri konstantnom tlaku zadnji član jednačbe (2.9) $Vdp = 0$, pa proizlazi da je promjena $dG = dW_{dod}$, što je u skladu s temeljnim zakonom termodinamike koji kaže da se maksimalni iznos dodatnog (neekspanzionog) rada može dobiti, pri konstantnoj temperaturi i tlaku, samo na račun promjene Gibbsove energije.

Mjerenje termodinamičkih parametara galvanskog članka

Kemijska reakcija koja se odvija u galvanskom članku mora biti praćena istim promjenama energije kao i ista kemijska reakcija koja se izvodi na neki drugi način. U mnogo slučajeva ΔH za kemijsku reakciju koja se ne odvija elektrolitičkim putem može se odrediti kalorimetrijski. Prema jednačbi (2.4), kod kemijske reakcije koja se odvija pri konstantnoj temperaturi i tlaku vrijedi relacija:

$$dH = dQ + dW + pdV \quad (2.10)$$

Obzirom da rada, osim mehaničkog, protiv atmosferskog pritiska nema, $dW = PdV$, ($dW_{dod} = 0$). Odatle slijedi da je $dH = (dQ)_p$ odnosno $\Delta H = (\Delta Q)_p$. Negativna vrijednost veličine ΔH , znači da je manji sadržaj topline produkata nego reaktanata, pa je reakcija **egzotermna**. Suprotno tome toplina apsorbirana pri konstantnom tlaku izražena je pri **endotermnoj** reakciji pozitivnom vrijednosti ΔH .

Reakcijska entalpija ΔH može se odrediti s visokom točnošću ako se reakcija odvija reverzibilno u elektrokemijskom članku kojem se može izmjeriti elektromotorna sila (EMS). Iz jednačbe (2.2) slijedi da je promjena entropije, S pri konstantnom tlaku i temperaturi jednaka:

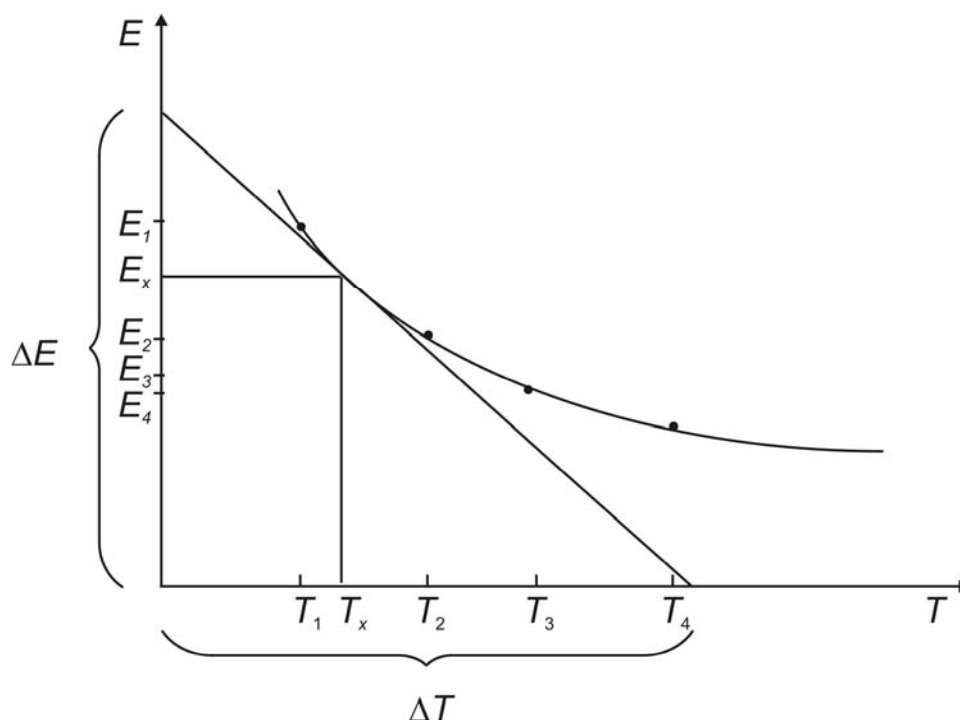
$$\Delta S = -\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_p = zF\left(\frac{dE}{dT}\right)_p \quad (2.11)$$

pa se uvrštavanjem jednadžbi (2.11) i (2.1) u diferencijalni oblik jednadžbe (2.2) dobiva Gibbs-Helmholtzova relacija:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -zEF + zFT\left(\frac{dE}{dT}\right)_p \quad (2.12)$$

$$\Delta H = -zF\left[E - T\left(\frac{dE}{dT}\right)_p\right]$$

Time se termodinamičke veličine svode na izraze koji se mogu riješiti mjerenjem temperaturne ovisnosti elektromotorne sile zadanog članka.



Slika 2.1. Grafička metoda određivanja temperaturnog koeficijenta EMS članka iz mjerenja ovisnosti EMS o temperaturi.

Ako se istu reakciju izvede reverzibilno u galvanskom članku ($dW = -pdV + dW_{\text{dod}}$), vrijedi Gibbs-Helmholtzova relacija (2.12), pa se ΔH može izračunati iz nađenih vrijednosti EMS članka i njegova temperaturnog koeficijenta (slika 2.1). Kod te se metode grafički prikaže izmjerena ovisnost EMS članka o temperaturi te se pri izabranoj temperaturi očitaju E i dE/dT . Uvrštavanjem u relacije (2.12), (2.11) i (2.1) izračunaju se termodinamičke ΔH , ΔS i ΔG veličine za ispitivani galvanski članak.

Toplinski efekti u galvanskom članku

Značenje međusobnih odnosa termodinamičkih veličina galvanskog članka može se razmatrati preko idealne ili termodinamičke djelotvornosti galvanskog članka, ξ_{teor} (2.13). Termodinamička djelatnost definirana kao maksimalna električna energija koja se iz članka može dobiti ($dW_{\text{dod}} = \Delta G$) u odnosu na reakcijsku entalpiju ΔH , a ovisno o predznaku ΔS , može biti manja, jednaka ili veća od jedan.

$$\xi_{\text{teor.}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (2.13)$$

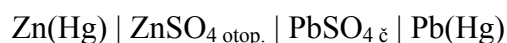
U uobičajenoj situaciji, kada su ΔG i $\Delta H < 0$, te za $\Delta S > 0$ vrijedi da je $\xi_{\text{teor.}} > 1$. U tom slučaju je maksimalna količina električne energije, ΔG koja se dobiva iz članka, veća od reakcijske entalpije, ΔH , a dodatna se energija dobiva od topline $T\Delta S$ koja se uzima iz okoliša. Odvijanjem reakcije u članku dolazi do povećanja nereda u sustavu, a EMS članka u skladu s jednadžbom (2.11), raste s povećanjem temperature, odnosno $dE/dT > 0$. Ako je $\Delta S < 0$ vrijedi $|\Delta G| < |\Delta H|$ i $\xi_{\text{teor.}} < 1$. U ovom se slučaju samo dio reakcijske entalpije pretvara u električnu energiju, a ostatak odlazi u okoliš u obliku topline. Iz jednadžbe (2.11) se vidi da EMS članka pada s povećanjem temperature, odnosno $dE/dT < 0$. Elektromotorna sila tada opada sa zagrijavanjem elementa.

Očito je da gornje razmatranje vrijedi za egzotermne kemijske reakcije ($\Delta H < 0$) u galvanskom članku. Galvanski članci mogu davati električnu energiju i kada je kemijski proces u članku endoterman, ali tada ΔS , odnosno dE/dT mora biti veći od 0 i dovoljno velik ($T\Delta S > \Delta H$) kako bi prema jednadžbi (2.2) bio osiguran uvjet spontanosti odvijanja procesa u članku $\Delta G < 0$.

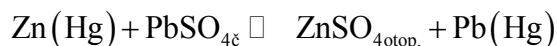
Zadatak:

- a) Izmjeriti elektromotornu silu zadanog galvanskog članka kod zadanih temperatura $T_1 = \dots\dots\dots \text{K}$, $T_2 = \dots\dots\dots \text{K}$, $T_3 = \dots\dots\dots \text{K}$ i $T_4 = \dots\dots\dots \text{K}$.
- b) Iz grafičkog prikaza (slika 2.1) E vs. T odrediti E i dE/dT na zadanoj temperaturi $T_x = \dots\dots\dots \text{K}$ i izračunati ΔG , ΔH i ΔS .

Zadani galvanski članak je sljedeći:



u kojem se sumarno zbiva sljedeća reakcija

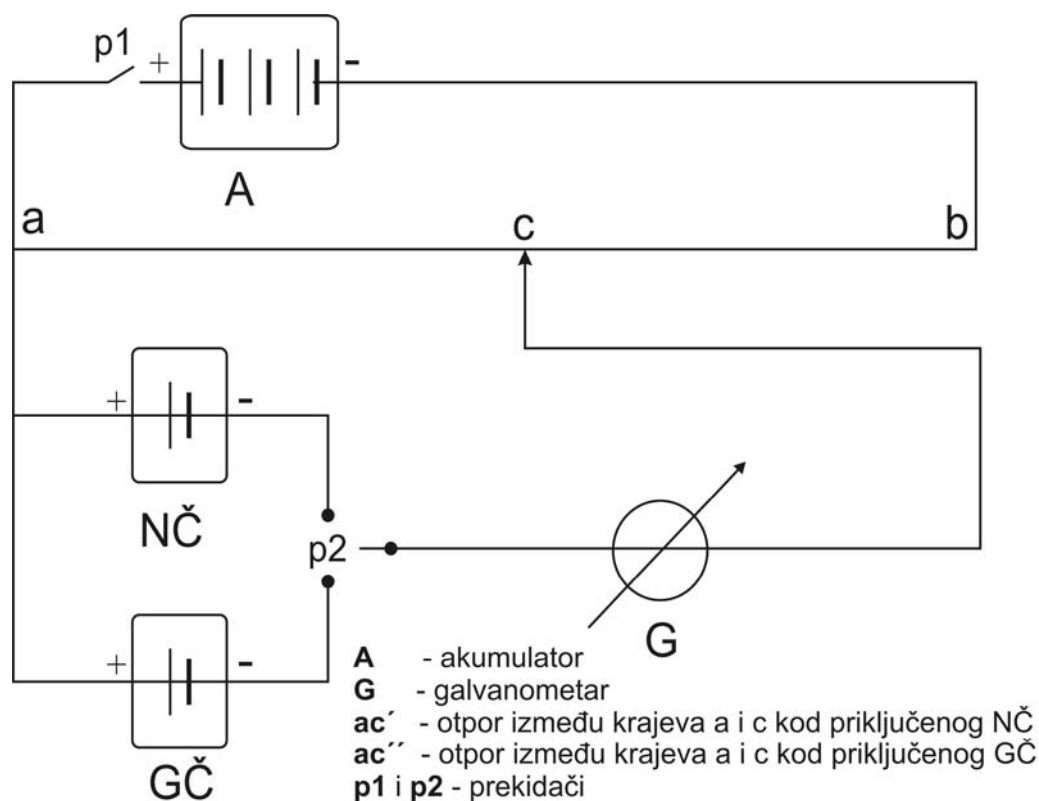
**Izvedba mjerenja**

Elektromotorna sila (E ili EMS) određuje se Pogendorfovom metodom kompenzacije tj. iz vanjskog izvora (akumulatora) narine se preko mosta za kompenzaciju pomoću odgovarajućih potenciometara elektromotorna sila istog iznosa, ali suprotnog predznaka kao što je EMS zadanog članka.

Da je EMS zadanog članka kompenzirana zna se po tome, što kroz sustav ne teče struja, tj. pritiskom na "tipkalo" galvanometar (**G**) ne pokazuje otklon niti na jednu stranu. Ako galvanometar pokazuje otklon treba nastaviti s podešavanjem potenciometra na mostu sve dok otklon postane jednak nuli. Tada se očita vrijednost EMS u voltima.

Prije mjerenja EMS zadanog članka potrebno je izvesti baždarenje mosta za kompenzaciju. Baždarenje se izvodi pomoću galvanskog članka poznate elektromotorne sile – u našem slučaju pomoću normalnog članka (Westonov članak), kojemu je poznata elektromotorna sila. Normalni članak (**NČ**) priključi se na odgovarajuće utičnice mosta (slika 2.3), pazeći pri tome na polaritet. Preklopnik na mostu se prebaci u položaj "baždarenje", a potenciometri na mostu namjestite se na vrijednost koja je označena na članku. Pritiskom na tipkalo kontrolira se da li kroz sustav teče struja. Ako galvanometar pokazuje otklon,

pomicanjem kliznog otpornika (**R**) dovede se sustav u ravnotežu, tj. galvanometar ne pokazuje otklon. Tada se isključi normalni članak, preklopnik se prebaci u položaj "mjerenje", a u odgovarajuće utičnice (**GČ**) spoji se zadani galvanski članak i izvodi mjerenje. Shema mosta za kompenzaciju koji se koristi u ovim mjerenjima prikazana je na slici 2.2.

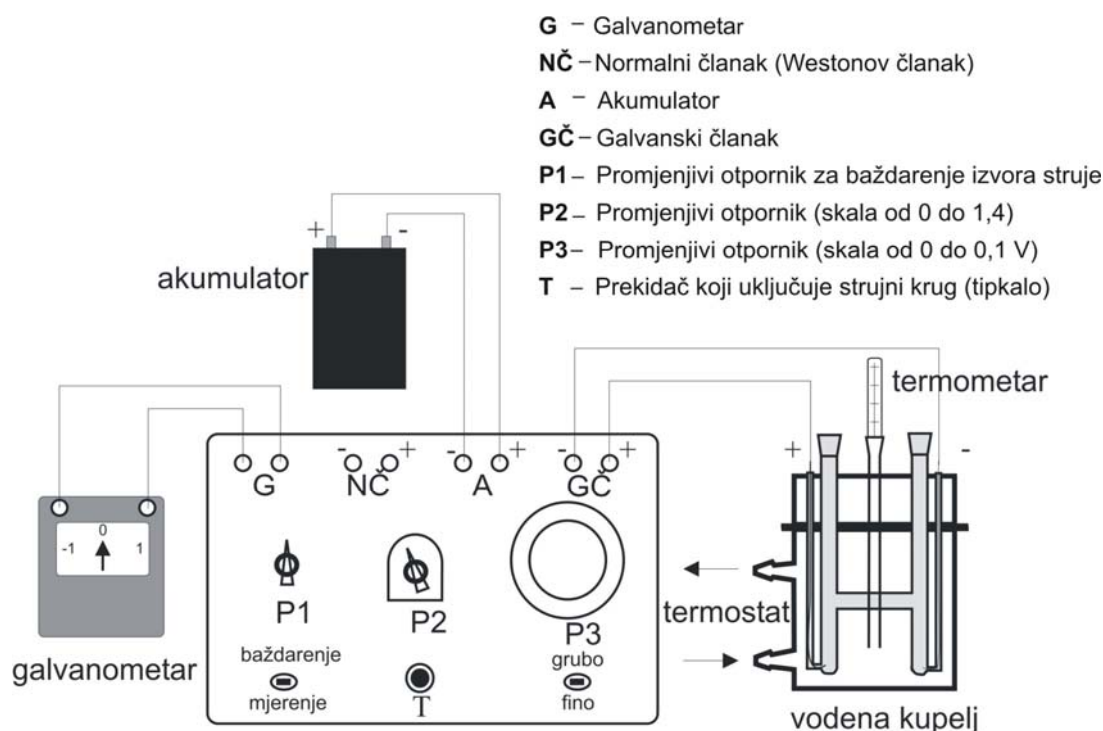


Slika 2.2. Shema mosta za kompenzaciju

Mjerenje EMS se izvodi tako, da se galvanski članak uroni u vodeni termostat i termostatira kod zadane temperature oko 10 minuta. Na kontaktnom termometru namjesti se zadana temperatura, a očitavanje temperature za mjerenje izvodi se na preciznijem kontrolnom termometru, koji je također uronjen u kupelj. Vrijeme termostatisiranja računa se od momenta kada je kupelj dosegla zadanu temperaturu.

Nakon što je izvedeno prvo očitavanje EMS za zadanu temperaturu, namjesti se na kontaktnom termometru slijedeća zadana temperatura, čeka se 10 minuta i zatim se opet izvede očitavanje EMS za tu temperaturu.

Sve izmjerene vrijednosti EMS za zadane temperature unesu se u graf (slika 2.1), konstruira se krivulja koja prolazi kroz dobivene točke i povuče se tangenta na krivulju u točki t_z . Iz nagiba tangente odredi se temperaturni koeficijent članka, $\Delta E/\Delta t$. Shema spajanja dana je na slici 2.3.



Slika 2.3. Shema spajanja aparature za mjerenje EMS galvanskog članka.

Napomene za rad:

1. Prije spajanja akumulatora na most za kompenzaciju pozvati demonstratora ili asistenta da provjeri da li su ostali dijelovi mjernog kruga pravilno spojeni.
2. Paziti da prije očitavanja EMS za zadanu temperaturu članak bude barem 10 minuta termostatan kod zadane temperature.
3. Kod očitavanja vrijednosti temperaturnog koeficijenta, $\Delta E/\Delta t$ iz grafa, obratiti pažnju na predznak koeficijenta. Predznak mora biti negativan.
4. Nakon završenog mjerenja isključiti sve vanjske elementa strujnog kruga i članak vratiti demonstratoru!

Pitanja za ponavljanje:

1. Kako glasi izraz za promjenu Gibbsove energije, ΔG izražen pomoću termodinamičkih, a kako pomoću elektrokemijskih veličina?
2. Izvedite Gibbs- Helmholtzovu jednadžbu koja iskazuje ovisnost promjene sadržaja topline, ΔH o elektrokemijskim veličinama.
3. Navedite dvije osnovne metode određivanja promjene entalpije, ΔH u nekoj kemijskoj reakciji.
4. Koji je nužan uvjet egzoternosti, odnosno endoternosti neke kemijske reakcije?
5. Kako se može izračunati maksimalni ne-ekspanzioni rad galvanskog članka?
6. Objasnite o čemu ovisi termodinamička djelotvornost?
7. Koji uvjet mora biti strogo ispunjen da bi se mogla koristiti metoda mjerenja temperaturne ovisnosti EMS galvanskog članka?
8. Napišite linearni izraz za zadani članak i reakcijsku jednadžbu u zadanom članku.
9. Opišite mjerenje EMS pomoću metode kompenzacije.
10. Kako se grafički određuje temperaturni koeficijent, $(dE/dT)_p$?

3. ISTRAŽIVANJE ELEKTROKEMIJSKOG DVOSLOJA NA KRUTOJ ELEKTRODI

Velik broj elektrokemijskih istraživanja odvija se na krutim elektrodama (platina, ugljik itd.) stoga je važno poznavati strukturu elektrificirane granice faza kruta elektroda/elektrolit. Istraživanja strukture elektrificirane granice faza na krutim elektrodama su problematična iz nekoliko razloga: (i) površine krutina, za razliku od žive nisu glatke, već sadrže velik broj defekata, (ii) površine krutina lako adsorbiraju nečistoće prisutne u otopini i na taj način mijenjaju svojstva elektrificirane granice faza, te (iii) mjerenja površinske napetosti na krutinama nisu jednostavna za izvođenje.

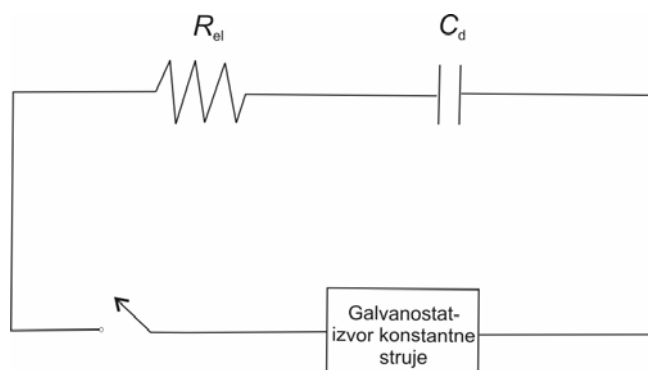
Elektrokemijske metode, poput cikličke voltametrije, kronokulometrije, kronopotenciometrije, polarografije i metode tankog filma koriste se u istraživanju strukture elektrificirane granice faza kruta elektroda/elektrolit. Osim navedenih elektrokemijskih tehnika, za studij elektrificirane granice faza kruta elektroda/elektrolit primjenjuju se spektroskopske i mikroskopske tehnike (površinom pojačana Ramanova spektroskopija (SERS), infracrvena spektroskopija (IR), pretražna tunelna mikroskopija (STM).

Kapacitet dvosloja elektrode i struja nabijanja u elektrokemijskim mjerenjima

Elektrokemijska ćelija u kojoj se nalazi idealno polarizibilna elektroda (Hg elektroda) i referentna elektroda (zasićena kalomel elektroda), može se aproksimirati električnim krugom s otpornikom koji predstavlja otpor elektrolita, R_{el} , i kondenzatorom, koji predstavlja elektrokemijski dvosloj, C_d .

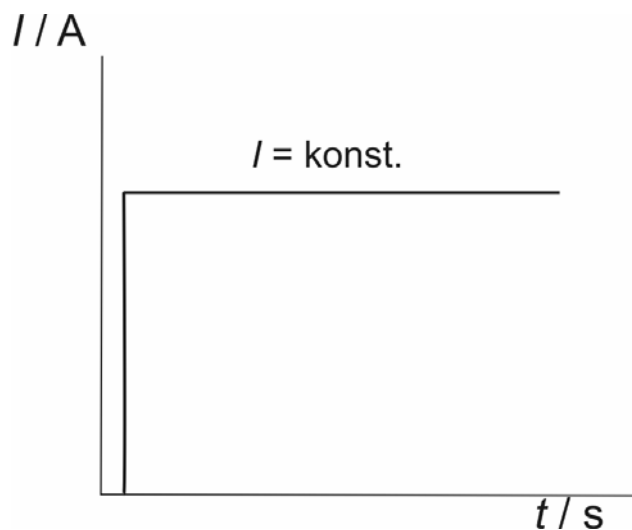
U elektrokemijskim eksperimentima odziv idealno polarizibilne elektrode, na koju je primijenjena električna pobuda (potencijalni puls, strujni puls, linearna promjena potencijala), opisuje se serijskom kombinacijom R_{el} i C_d ovisno o pobudi.

Jedna od metoda za istraživanje strukture elektrokemijskog dvosloja na krutoj elektrodi je *kronopotenciometrija*. Serijska kombinacija R_{el} i C_d kod kronopotenciometrije, uz konstantnu struju prikazuje se električnim ekvivalentnim krugom prikazanim na slici 3.1.

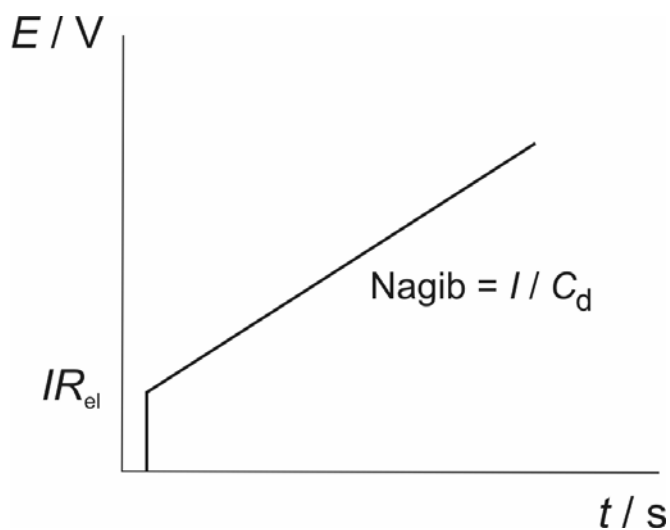


Slika 3.1. Električni ekvivalentni krug kod eksperimenata uz konstantnu struju

Kod kronopotenciometrije, signal pobude je konstantni strujni puls, a odziv je promjena potencijala, E s vremenom, t (slika 3.2.).



a) pobuda: konstantni strujni puls

b) odziv: $E - t$ ovisnost

Slika 3.2. Pobuda i odziv kod kronoamperometrijskih mjerenja

Odziv konstantnog strujnog pulsa primijenjenog na krutu elektrodu može se opisati sljedećom relacijom:

$$E = E_R + E_C = IR_{el} + \frac{Q}{C_d} \quad (3.1)$$

Količina naboja, Q jednaka je $Q = \int I dt$ i uz konstantnu struju, relacija (1) prelazi u :

$$E = IR_{el} + \frac{I}{C_d} \int_0^t dt \quad (3.2)$$

odnosno,

$$E = IR_{el} + \frac{It}{C_d} \quad (3.3)$$

Iz relacije (3.3) slijedi da se potencijal mijenja linearno s vremenom uz konstantnu struju i otpor elektrolita, R_{el} (slika 3.2), gdje je IR_{el} odsječak na osi y, a $\frac{I}{C_d}$ je nagib pravca iz kojeg se odredi kapacitet dvosloja elektrode, C_d .

Zadatak:

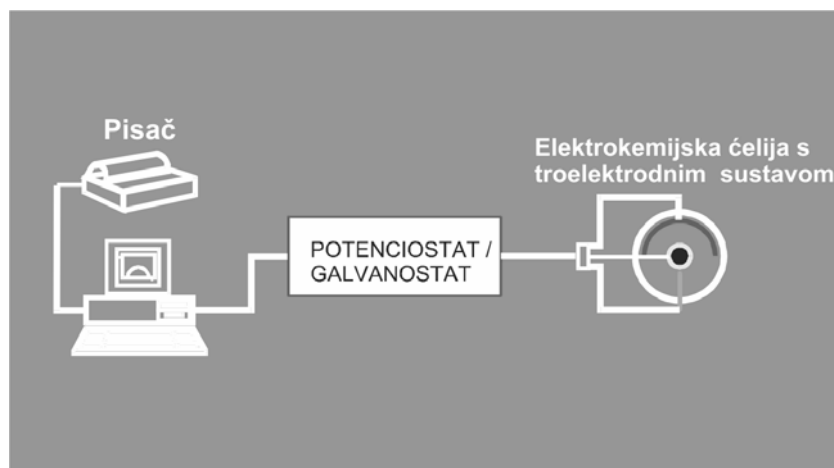
Struktura dvosloja kruta elektroda / elektrolit razmatrat će se na polikristaliničnoj platinskoj elektrodi (Pt elektroda) u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini perklorne kiseline bez i uz dodatak površinski aktivne tvari, metanola.

- Snimiti ciklički voltamogram Pt elektrode u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini HClO_4 u granicama potencijala od $-0,24 - 1,25 \text{ V vs. ZKE}$, brzinom promjene potencijala, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.
- Snimiti E vs. t odzive Pt elektrode uz zadanu konstantnu struju, $I = \dots \mu\text{A}$ u $0,1 \text{ M}$ otopini HClO_4 kao osnovnom elektrolitu i uz dodatak površinski aktivne tvari: $c(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$.
- Grafički prikazati ovisnost potencijala, E o vremenu, t , te odrediti vrijednost kapaciteta dvosloja Pt elektrode, C_d prema relaciji (3.3) bez i u prisutnosti površinski aktivne tvari.

Izvedba mjerenja

Mjerenja se izvode na aparaturi sastavljenoj od potencijostata/galvanostata EG &G PAR 273, osobnog računala i elektrokemijskog reaktora (slika 3.3). Elektrokemijski reaktor sadrži troelektrodni sustav.

- radnu Pt elektrodu, geometrijske površine, $A = 0,4214 \text{ cm}^2$,
- protu elektrodu – Pt lim,
- referentnu elektrodu – zasićenu kalomel elektrodu (ZKE) , čiji je potencijal za $+0,242 \text{ V}$ pozitivniji od potencijala standardne vodikove elektrode (SVE).



Slika 3.3. Shematski prikaz mjernog sustava.

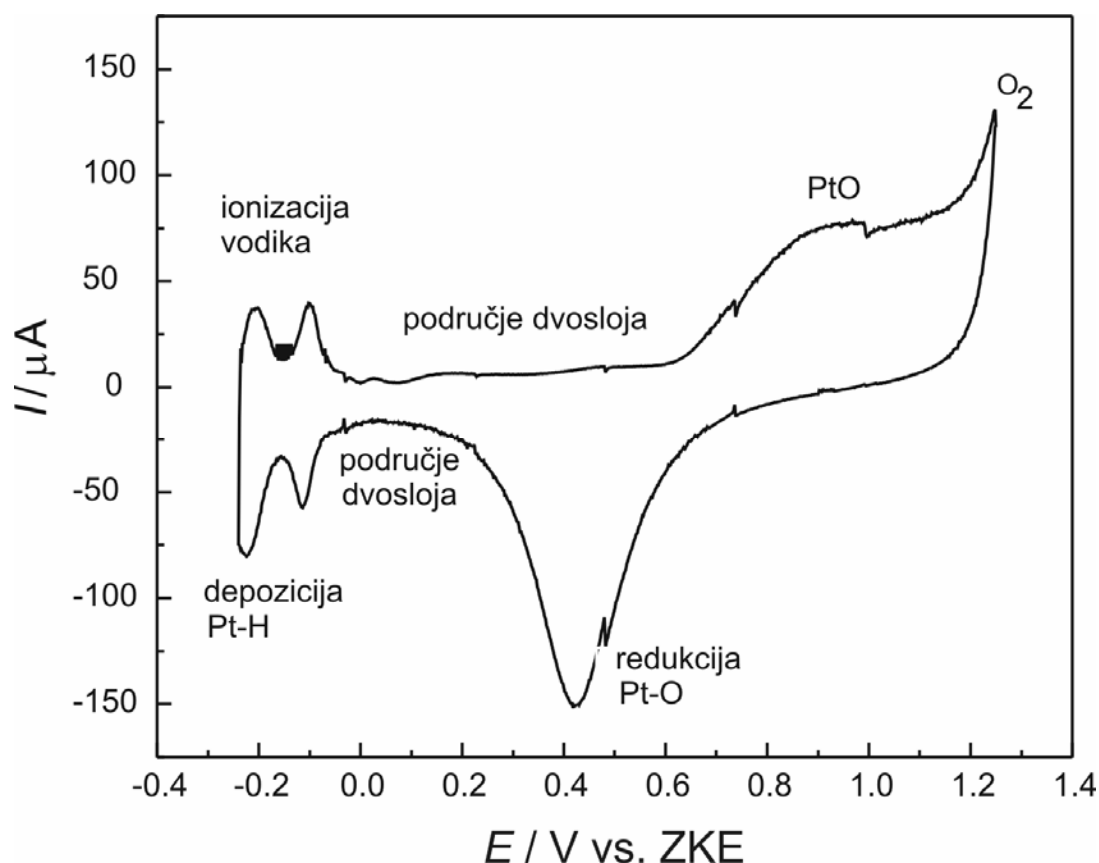
Priprema radne elektrode

Prije izvedbe mjerenja, radnu elektrodu treba termički i elektrokemijski obraditi. Termička obrada sastoji se od žarenja Pt elektrode u redukcijskom plamenu, odmastiti etanolom i redestiliranom vodom u ultrazvučnoj kupelji.

U elektrokemijsku ćeliju uliti otopinu perklorne kiseline, u koju treba prije mjerenja, uvoditi N_2 oko 15 minuta. Spojiti elektrode na aparaturu, provjeriti ispravnost spoja i pokrenuti mjerenje.

Ciklička voltametrija

Elektrokemijska obrada elektrode sastoji se od cikliziranja elektrode u području potencijala od $-0,24\text{ V}$ do $1,25\text{ V}$ prema ZKE, uz promjenu brzine potencijala od 100mV s^{-1} sve do postizanja reproducibilnog cikličkog voltamograma. Nakon 20 ciklusa dobiva se reproducibilni ciklički voltamogram profiliranih strujnih maksimuma karakterističnih za platinu (slika 3.4.).



Slika 3.4. Ciklički voltamogram Pt elektrode snimljen u 0,1 M otopini HClO_4 u području potencijala od -0,24 V do 1,25 V uz brzinu promjene potencijala od 100 mV s^{-1} .

Iz snimljenog cikličkog voltamograma (slika 3.4.) u području dvosloja Pt elektrode odredi se jakost struje, I potrebna za kronopotenciometrijska mjerenja.

U prilogu 1. se nalazi program za snimanje cikličkih voltamograma.

Kronopotenciometrijska mjerenja

Odmah nakon završetka cikličke voltametrije, u otopini perklorne kiseline bez dodatka površinski aktivne tvari snimi se potencijal-vrijeme odziv uz konstantnu jakost struje određenu iz cikličkog voltamograma.

U drugu ćeliju se ulije $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ otopina metanola u koju se oko 15 minuta uvodi N_2 i zatim se snimi $E-t$ odziv pri istoj jakosti struje kao i kod prethodnih mjerenja.

U prilogu 2. se nalazi program za snimanje kronopotenciometrijskih tranzijenata.

Napomene za rad:

1. Spojiti aparaturu, namjestiti parametre u programu za cikličku voltametriju (prilog 1) i kronopotenciometriju (prilog 2) te započeti mjerenje u prisutnosti demonstratora ili asistenta.
2. Za vrijeme mjerenja ne dirati priključke na elektrodama.
- d) Potreban je oprez pri rukovanju s elektrokemijskom ćelijom i elektrodama, posebno referentom elektrodom.

Prilog 1. Ciklička voltametrija

1. Upaliti računalo. Kliknuti na **Start** i pod **Programs** odabrati **MS-DOS PROMPT** i upisati **ECHEM**. Otvara se program za snimanje cikličke voltametrije i kronopotenciometrije.
2. Kliknuti na **SETUP** i odabrati **NEW TECHNIQUE, CYCLIC VOLTAMMETRY**. Otvara se prozor za izvedbu cikličke voltametrije i u njega treba upisati potrebne parametre:

Scan rate:	100 mV s ⁻¹
Working electrode:	solid
Electrode Area:	1 cm ²
Initial Pot.:	-0,24 V
Vertex 1 Pot.:	1,25 V
Final Pot.:	-0,24 V
Current range:	Auto
No. of cycles:	20
Store Cycles:	20
Ref. Elec.:	SCE (0,2415 V)

3. Spojiti elektrode s aparaturom.

Radna elektroda: **(WE)** – zelena žica

Protu elektroda: **(CE)** – crvena žica

Referentna elektroda: **(RE)** – bijela žica

4. Pokrenuti program s **RUN**.
5. Nakon završetka mjerenja, podatke je potrebno spremiti kako bi se kasnije mogli obrađivati. Za spremanje podataka kliknuti na **FILE i SAVE FILE**.

Prilog 2. Kronopotenciometrija

1. Kliknuti na **SETUP** i odabrati **NEW TECHNIQUE, CHRONOPOTENTIOMETRY**. Otvara se prozor za izvedbu kronopotenciometrije u kojeg treba upisati potrebne parametre:

Cond. Time:	10 s
Cond. Pot.:	-10 mV
Electrode Area:	1 cm ²
Current:	0.6 μA
Max. Pot.:	2 V
Ref. Elec.:	SCE (0,2415 V)

2. Pokrenuti program s **RUN**.
3. Nakon završetka mjerenja, podatke je potrebno spremiti kako bi se kasnije mogli obrađivati. Za spremanje podataka kliknuti na **FILE i SAVE FILE**.
4. Nakon završenih mjerenja, u **FILE** izabrati **QUIT** i izaći iz programa.
5. Podatke je potrebno grafički prikazati i izračunati kapacitete dvosloja Pt elektrode u osnovnom elektrolitu bez i sa površinski aktivnoj tvari.

STRUKTURA ELEKTRIFICIRANE GRANICE FAZA METAL - ELEKTROLIT

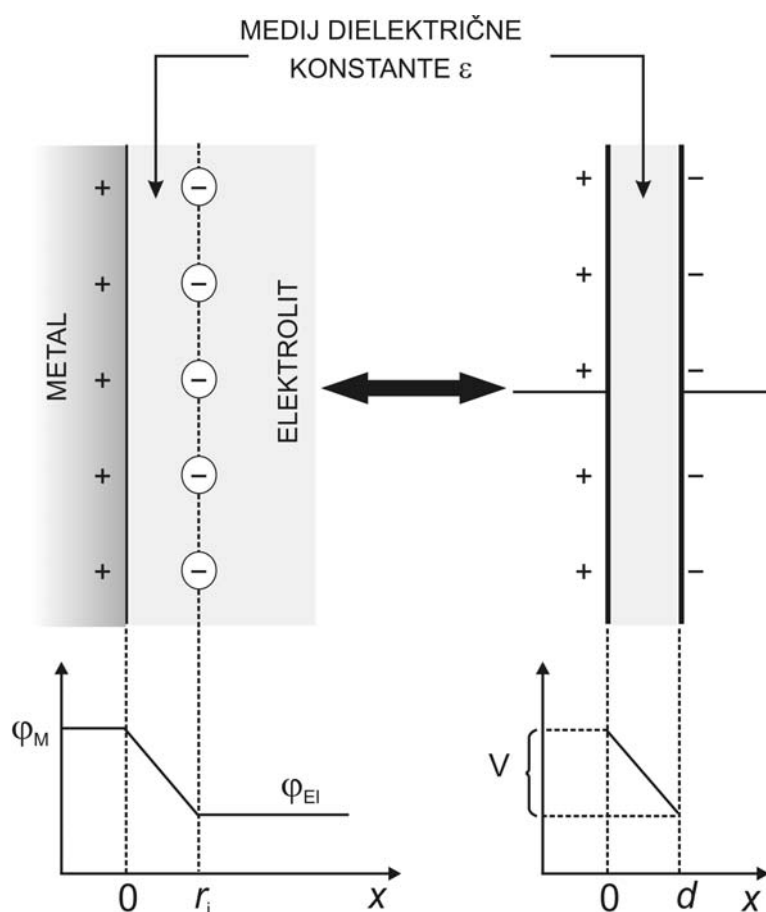
Raspodjela električnog naboja u neposrednoj blizini dvije vodljive faze gotovo nikad nije jednolika. Između metala i njegovih iona u otopini postoji dinamička ravnoteža sa stalnom izmjenom naboja preko područja granične plohe. U ravnoteži ne postoji neto prijenos naboja iz jedne faze u drugu. Ta se ravnoteža održava uz pomoć razlike potencijala koja se uspostavlja na graničnoj plohi između dvije faze – faze su nabijene istom količinom naboja suprotnog predznaka. Postojanje razlike potencijala, dakle, znači da u sustavu postoji nejednolika raspodjela naboja, međutim uvjet da svaka faza za sebe mora biti neutralna, vodi do zaključka da se stvarno odjeljivanje električnih naboja vezano za potencijal na graničnoj plohi zbiva u neposrednoj blizini granice faza. Taj fenomen raspodjele naboja poznat je pod nazivom **elektrokemijski dvosloj**.

Struktura elektrolita unutar **međufazne granice** razlikovat će se od strukture elektrolita u masi otopine. Dok u masi otopine ne postoji **višak naboja** niti preferirana orijentacija molekulskih dipola, elektrolit unutar međufazne granice sadrži višak naboja, a molekulski dipoli orijentirani su u smjeru vrlo jakog električnog polja koje vlada unutar elektrokemijskog dvosloja. Položaj čestica u međufaznom području kompromis je između struktura koje zahtijevaju obje faze.

Jedan od načina da se istraži područje međufazne granice je primjena nekog od postojećih modela ili postavljanje novog modela toga sustava, te nakon što je model konceptijski i matematički razvijen, izvodi se njegova usporedba sa podacima dobivenim iz eksperimenta. Budući da se svaka elektrificirana granica faza može smatrati sustavom u kojem je moguće skladištiti naboj, uzevši u obzir da predstavlja područje u kojem je naboj akumuliran u odnosu na masu otopine, jasno je da će kapacitet dvosloja predstavljati jednu od mjerljivih veličina koja ovisi o strukturi međufazne granice. Usporedbom eksperimentalnih kapaciteta dvosloja s onim proizašlim iz modela može se zaključiti o valjanosti modela, a sukladno tome i o strukturi međufazne granice.

Kapacitet električnog dvosloja

Najjednostavniji model elektrificirane granice faza je **model Helmholtza i Perrina** koji su pretpostavili da će naboj na elektrodi privući nasumično raspoređene ione iz otopine koji će formirati sloj naboja suprotnog predznaka uz elektrodu (slika 3.5). Elektrokemijski dvosloj sastojat će se stoga od dva sloja naboja, jednog na elektrodi, a drugog u otopini, a naboji slojeva biti će jednakog iznosa ali suprotnog predznaka kao i u slučaju kondenzatora s paralelnim pločama. Između ova dva sloja potencijal se mijenja linearno.



Slika 3.5. Shematski prikaz Helmholtzovog modela dvosloja i njegovog ekvivalenta - pločastog kondenzatora.

Nakon što je uspostavljena ekvivalencija između elektrificirane granice faza i pločastog kondenzatora, na dvosloj se može primijeniti elektrostatska teorija pločastog kondenzatora. Kapacitet kondenzatora je konstantan i jednak $C = q/V = \epsilon\epsilon_0/d$, odnosno u slučaju dvosloja:

$$C_u = \frac{q}{E - E_{\text{NN}}} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{r_i} \quad (3.4)$$

C_u	- ukupni kapacitet dvosloja (F m^{-2})
d	- udaljenost između slojeva naboja (m)
E	- potencijal elektrode (V)
E_{NN}	- potencijal nultog naboja (V)
q	- površinski naboj elektrode (C m^{-2})
r_i	- polumjer iona na vanjskoj Helmholtzovoj ravni (m)
ε	- dielektrična konstanta materijala između slojeva naboja
ε_0	- dielektrična konstanta vakuuma ($8.85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$)

Potencijal elektrode, E_{NN} pri kojem je količina naboja q u dvosloju jednaka nuli naziva se **potencijalom nultog naboja**.

U realnom sustavu, kapacitet dvosloja nije konstantan već ovisi o potencijalu elektrode, pa više odgovara uvođenje pojma diferencijalnog kapaciteta C , koji je definiran kao:

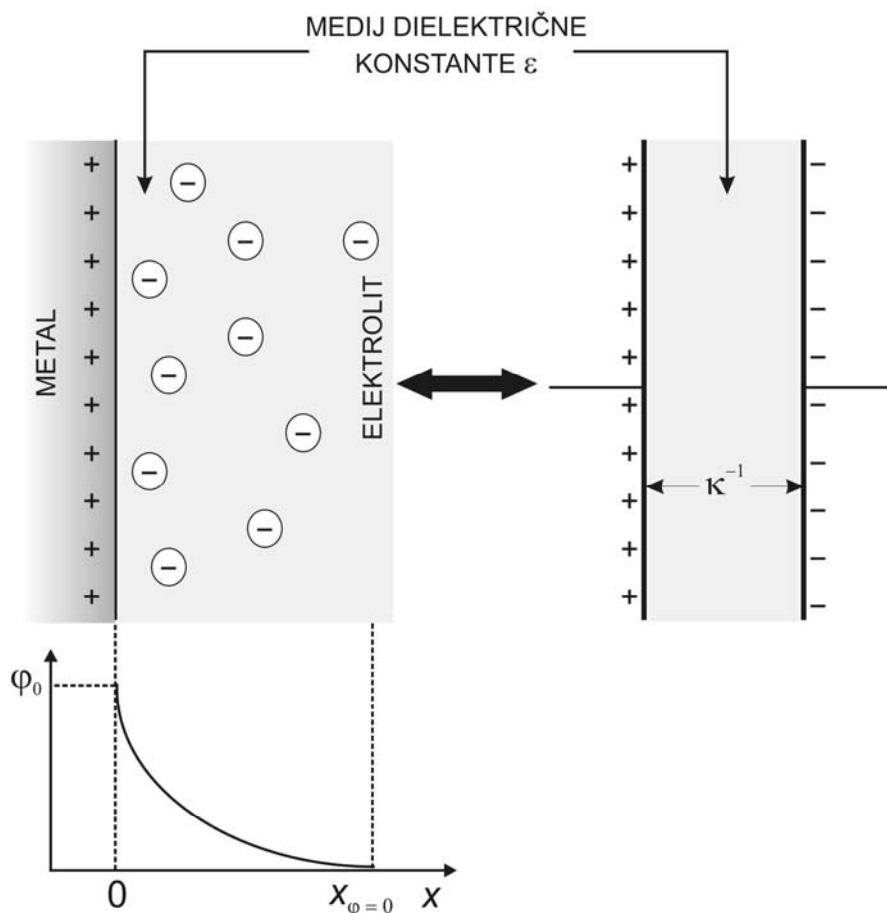
$$C = \frac{dq}{dE} \quad (3.5)$$

Pojednostavljenje Helmholtzova modela sastoji se u pretpostavci da privlačne elektrostatičke sile između naboja jedine određuju njihov raspored. Ovaj model ne predviđa ovisnost kapaciteta dvosloja o potencijalu, koncentraciji elektrolita i temperaturi.

Značajan napredak u razumijevanju strukture dvosloja ostvarili su **Gouy i Chapman** koristeći pristup Debya i Hückela, tvoraca teorije jakih elektrolita. Oni su pretpostavili da je potencijalna energija elektrona u elektrolitu posljedica privlačnog djelovanja naboja na metalu, a kinetička energija je jednaka kT , pa Boltzmanov zakon daje raspodjelu iona unutar elektrolita u ovisnosti o potencijalu. U elektrolitu se formira **sloj difuznog naboja** (slika 3.6). Iz ove teorije proizlazi da se potencijal s udaljenošću od elektrode ne mijenja linearno kao kod Helmholtzovog modela već eksponencijalno prema izrazu:

$$\varphi_x = \varphi_0 e^{-\kappa x} \quad (3.6)$$

φ_x	- potencijal na udaljenosti x od elektrode (V)
φ_0	- potencijal u $x = 0$ (V)
κ	- recipročna udaljenost ravnine difuznog naboja (m^{-1})



Slika 3.6. Shematski prikaz Gouy-Chapmanovog modela dvosloja.

Debljina dvosloja u ovom slučaju nije tako dobro definirana pa se po analogiji s radiusom ionske atmosfere u teoriji elektrolita uzima da tu debljinu karakterizira veličina, κ^{-1} :

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{2c_0 F^2 z^2}{\epsilon \epsilon_0 R T} \right)^{-1/2} \quad (3.7)$$

- c_0 - koncentracija iona u masi otopine (mol m^{-3})
- F - Faradayeva konstanta (96500 C mol^{-1})
- R - opća plinska konstanta ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
- T - termodinamička temperatura (K)
- z - oksidacijski stupanj iona

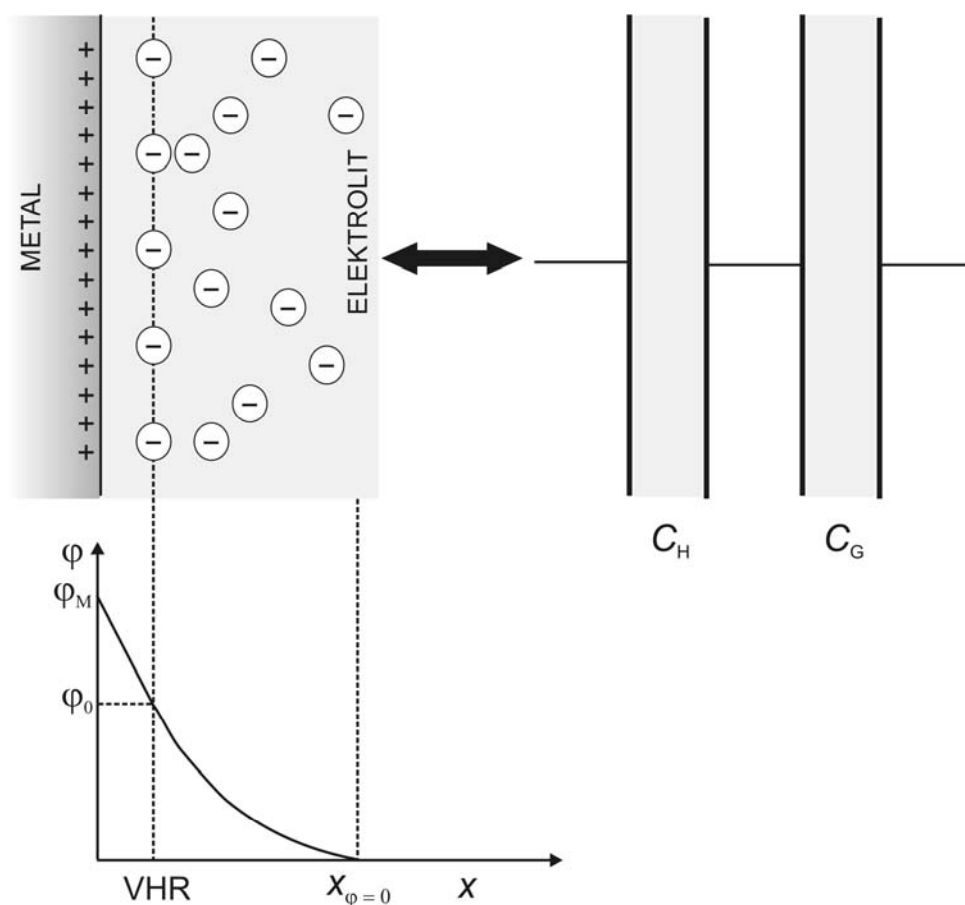
U teoriji Gouya i Chapmana uvidjelo se da je difuzni dio dvosloja vrlo sličan ionskoj atmosferi oko iona. Elektroda se može smatrati vrlo velikim centralnim ionom čiji radijus teži u beskonačnost. U Debye-Hückelovoj teoriji ionskog oblaka, oblak naboja na centralnom ionu simuliran je smještanjem ukupnog naboja na udaljenost, κ^{-1} od centralnog iona. Uzevši u obzir

sličnost između dva sustava može se zaključiti da se cjelokupni difuzni naboj elektrode može smjestiti na ravninu udaljenu za κ^{-1} od elektrode te se dvosloj može opet razmatrati kao pločasti kondenzator (slika 3.6).

Kapacitet dvosloja u ovisnosti o potencijalu, u modelu Gouya i Chapmana slijedi jednadžbu:

$$C = \left(\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 F^2 z^2 c_0}{RT} \right)^{1/2} \cosh \frac{zF\varphi_0}{2RT} \quad (3.8)$$

Kako je φ_0 funkcija potencijala elektrode ($dE = d\varphi_0$), tako je i kapacitet kosinus hiperbolna funkcija potencijala te ima oblik obrnute parabole. Eksperimentalno izmjereni kapacitet, međutim, slijedi ovakvu ovisnost samo u vrlo razrijeđenim otopinama i pri potencijalima oko E_{NN} , stoga ni model Gouy-Chapmana kao ni onaj Helmholtza ne daje zadovoljavajuću sliku kapaciteta elektrokemijskog dvosloja.



Slika 3.7. Shematski prikaz Sternovog modela dvosloja.

Stern je sintetizirao modele Helmholtz-Perrina i Gouy-Chapmana, te je podijelio elektrokemijski dvosloj u dva dijela. Dio naboja nalazi se fiksiran na vanjskoj Helmholtzovoj ravnini, a dio je difuzno raspoređen u otopini. **Sternov model dvosloja** prikazan je na slici 3.7.

U Sternovom modelu, potencijal se mijenja linearno od elektrode do vanjske Helmholtzove ravnine (VHR), a zatim eksponencijalno pada prema nuli u masi otopine. Kapacitet dvosloja u ovom slučaju je analogan kapacitetu dva pločasta kondenzatora spojena u seriju. Ukupni kapacitet dvosloja jednak je:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G} \quad (3.9)$$

C_H i C_G su Helmholtz-Perrinov i Gouy-Chapmanov kapacitet. Moguće je razmatrati dva granična slučaja. U vrlo razrijeđenim otopinama kapacitet difuznog dijela dvosloja puno je manji od kapaciteta Helmholtzovog dijela ($C_G \ll C_H$), pa je ukupni kapacitet dvosloja prema jednadžbi (3.9) određen kapacitetom difuznog dijela. Nasuprot tome, u vrlo koncentriranim otopinama debljina difuznog dijela κ^{-1} postaje mala. Kapacitet difuznog dijela, koji je utoliko veći ukoliko je debljina dvosloja manja (vidi jednadžbe (3.7) i (3.8)), postaje velik, a prema jednadžbi (3.9) Helmholtzov kapacitet ima dominantan utjecaj na ukupni kapacitet. Stoga su 1 M otopine soli posebno pogodne za ispitivanje krutog dijela dvosloja jer je kod njih utjecaj difuznog dijela zanemariv.

Sternova teorija dvosloja pokazuje dobro slaganje s eksperimentom samo u nekim slučajevima, na primjer u koncentriranim otopinama elektrolita koji se specifično ne adsorbiraju, kao što su otopine NaF. U cilju postizanja boljeg slaganja s eksperimentima kada je u pitanju kapacitet elektrode, učinjeni su mnogi pokušaji usavršavanja Sternove teorije. Oni su išli u pravcu uvođenja zasićenosti dielektrika u jakom električnom polju koje vlada u dvosloju, utjecaja konačnih dimenzija iona na potencijal φ_0 i sl. Daljnji napredak u razumijevanju strukture dvosloja bio je omogućen teorijom diskretne strukture dvosloja, a posebice teorijom koja se zasniva na potpuno drugačijem pristupu strukturi dvosloja, a koja je zasnovana na statističko-mehanističkim pretpostavkama.

Elektrokapilarna krivulja žive

Općenito, ako na neku elektrodu narinemo vanjski potencijal dolazi do toka struje kroz međufaznu granicu. Ukupna struja sastoji se od Faradayske komponente (struja zbog odvijanja elektrodnog procesa) i struje nabijanja dvosloja:

$$j = j_F + j_{dl} \quad (3.10)$$

- j – ukupna struja kroz granicu faza ($A\ cm^{-2}$)
- j_{dl} – komponenta struje nabijanja dvosloja ($A\ cm^{-2}$)
- j_F – Faradayska komponenta struje kroz granicu faza ($A\ cm^{-2}$)

U slučaju **idealno polarizibilne elektrode** kao što je živina elektroda, $j_F = 0$, pa će se cjelokupna struja koja teče kroz granicu faza “trošiti” na nabijanje dvosloja, a neće se odvijati nikakav elektrodni proces. Primjenom vanjskog potencijala na idealno polarizibilnu elektrodu, doći će do privremenog poremećaja električnog dvosloja, dok raspodjela naboja u dvosloju ne poprimi strukturu i količinu naboja tako da je vanjski narinuti napon upravo kompenziran padovima napona unutar strujnog kruga u kojem se nalazi idealno polarizibilna elektroda. Zbog navedenog svojstva potencijal idealno polarizibilne elektrode može se proizvoljno mijenjati a da pri tome kroz sustav ne protječe nikakva struja, pa je takva elektroda pogodna za studiranje strukture elektrokemijskog dvosloja.

Osim zbog idealne polarizibilnosti, živina je elektroda pogodna za proučavanje strukture elektrokemijskog dvosloja jer je površinska napetost te elektrode relativno lako mjerljiva. Obzirom da površinska napetost ovisi o silama na međufaznoj granici, za očekivati je da će ta veličina ovisiti o potencijalu elektrode čijom se promjenom mijenja struktura granice faza žive i otopine.

Vežu između površinske napetosti elektrode i naboja električnog dvosloja, dao je Lippman jednadžbom (tzv. prva Lippmanova jednadžba):

$$q = -\frac{d\gamma}{dE} \quad (3.11)$$

gdje je γ površinska napetost žive ($N\ m^{-1}$). Uvrstimo li jednadžbu (3.11) u jednadžbu (3.5) dobivamo drugu Lippmanovu jednadžbu:

$$C = -\frac{d^2\gamma}{dE^2} \quad (3.12)$$

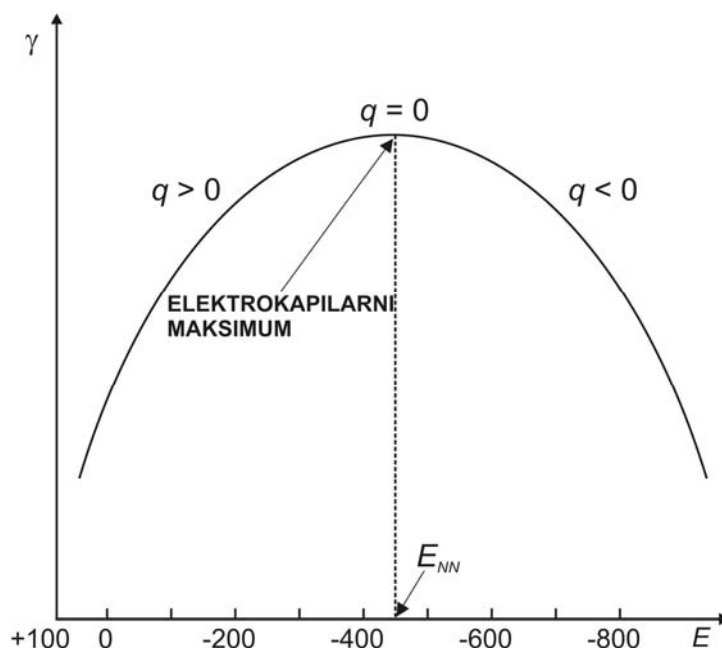
što znači da se mjerenjem površinske napetosti može dobiti informaciju o količini naboja u električnom dvosloju, odnosno o kapacitetu električnog dvosloja.

U Helmholtzovoj aproksimaciji dvosloja pločastim kondenzatorom, ukupni kapacitet je konstantan, pa uvrštavanjem jednadžbe (3.4) u prvu Lippmanovu jednadžbu i integracijom po E dobivamo parabolnu ovisnost površinske napetosti o potencijalu:

$$\gamma_{\text{NN}} - \gamma = \frac{\epsilon\epsilon_0 (E - E_{\text{NN}})^2}{2d} \quad (3.13)$$

Grafički prikaz ovisnost površinske napetosti Hg-elektrode o promjeni potencijala nazivamo **elektrokapilarnom krivuljom**. Iz jednadžbe (3.8) vidljivo je da Helmholtzov model predviđa elektrokapilarnu krivulju koja ima oblik **parabole**.

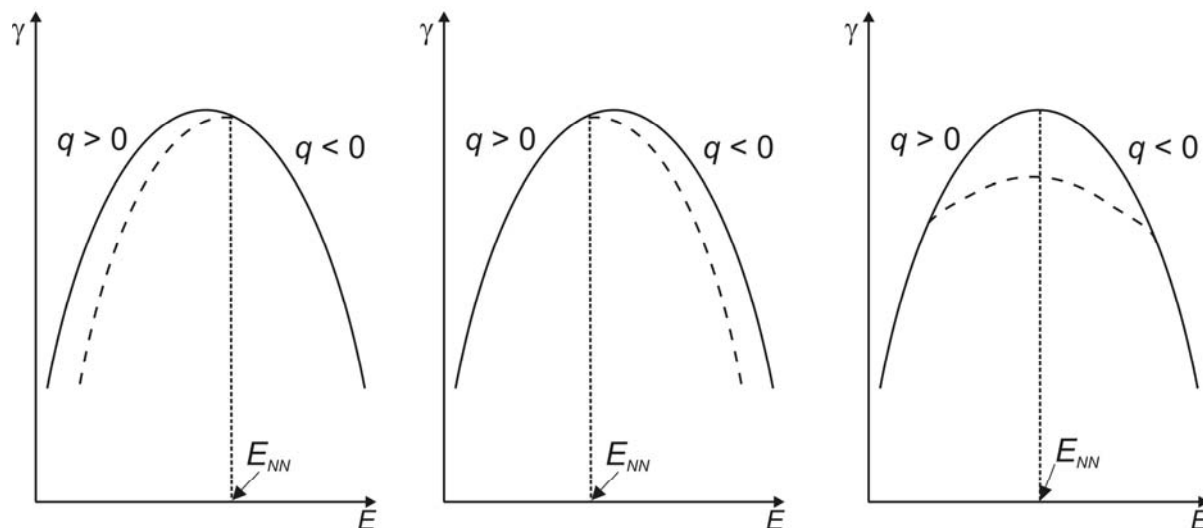
Elektrokapilarna krivulja žive ima oblik blizak obliku parabole (slika 3.7), koja od mirujućeg potencijala (vanjski narinuti napon, $E_{\text{nar}} = 0$) s porastom potencijala u negativnom smjeru (katodička polarizacija) raste do svojeg maksimuma, a zatim opada.



Slika 3.8. Primjer elektrokapilarne krivulje za sustav Hg/NaF. Vrijednosti potencijala dane su u odnosu na vodikovu elektrodu.

Maksimum elektrokapilarne krivulje naziva se **elektrokapilarni maksimum**, a potencijal kojem odgovara položaj maksimuma je **potencijal nultog naboja**, E_{NN} jer je u toj točki površinski naboj Hg-elektrode jednak nuli, a ujedno je i zadovoljen uvjet maksimuma

funkcije γ te vrijedi $q = -d\gamma/dE = 0$. Položaj elektrokapilarnog maksimuma i oblik elektrokapilarne krivulje ovisi o sastavu otopine (vrsti i koncentraciji elektrolita), jer o tome ovisi i površinska napetost na granici faza.



Slika 3.9. Shematski prikaz elektrokapilarnih krivulja u prisutnosti površinski aktivnih tvari: a) aniona, b) kationa i c) neutralnih molekula.

Ako su u sustavu prisutne površinski aktivne tvari, one se **specifično adsorbiraju** na površinu Hg-elektrode, pa dolazi do snižavanja elektrokapilarne krivulje u određenom području jer se snižava napetost na granici faza živa/elektrolit. Adsorbirani anioni izazivaju promjene na anodnoj (pozitivnoj) grani elektrokapilarne krivulje, a kationi na katodnoj (negativnoj) strani (slika 3.9 a i b). Također dolazi do pomaka elektrokapilarnog maksimuma. Objašnjenje ove pojave nalazi se u činjenici da specifično adsorbirani ioni pridonose svojim nabojem naboju elektrode te se novi potencijal nultog naboja, različit od onog u odsustvu iona, postiže tek kada se na metalu uspostavi takav potencijal da naboj na njemu kompenzira i naboj adsorbiranih iona.

Neutralne molekule kao fenol, naftol ili želatina snižavaju elektrokapilarni maksimum, a njihov utjecaj opada s udaljavanjem potencijala elektrokapilarne nule (slika 3.9 c), gdje su neutralne molekule odstranjene od strane iona privučenih na elektrodu elektrostatskim silama. Zanimljivo je, da i adsorpcija neutralnih molekula također može dovesti do pomaka potencijala nultog naboja što se objašnjava utjecajem orijentacije dipola tih molekula, ako su

one polarne, i utjecajem adsorpcije na orijentaciju dipola vode unutar monosloja vode koji se uvijek nalazi adsorbiran na površini elektrode.

Mjerenje elektrokapilarne krivulje pomoću kapajuće živine elektrode

Mjerenje elektrokapilarne krivulje pomoću kapajuće Hg-elektrode, izvodi se određivanjem vremena kapanja žive, τ pri određenim vrijednostima potencijala. Kapljica koja raste na vrhu kapilare, odvojiti će se u trenutku kada sila jednaka razlici gravitacijske sile koja djeluje na masu kapljice i sile uzgona na kapljicu u otopini, bude upravo jednaka sili zbog površinske napetosti:

$$V_k g (\rho_{\text{žive}} - \rho_{\text{otopine}}) = 2\pi r \gamma \quad (3.14)$$

- V_k - volumen kapi (m^3)
- g - opća gravitacijska konstanta (9.81 m s^{-2})
- r - polumjer kapi (m)
- $\rho_{\text{žive}}$ - gustoća žive (kg m^{-3})
- ρ_{otopine} - gustoća otopine (kg m^{-3})

Iz toga proizlazi da je vrijeme kapanja:

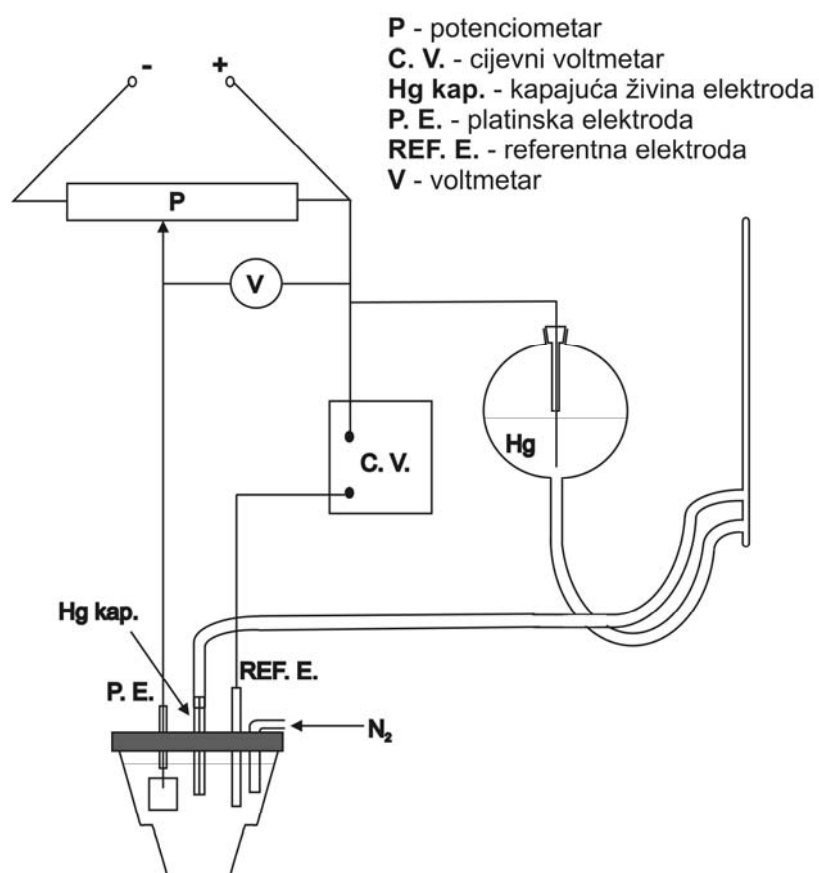
$$\tau = \frac{2\pi r}{V \Delta \rho g} \gamma \quad (3.15)$$

- V - brzina istjecanja ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$)
- $\Delta \rho$ - razlika u gustoći žive i otopine (kg m^{-3})
- τ - vrijeme kapanja za jednu kap (s)

Budući da je uz stalnu visinu stupca žive konstantna i brzina istjecanja, vrijeme kapanja je direktno proporcionalno površinskoj napetosti. Kako se vrijeme kapanja mijenja s promjenom potencijala, to znači da se težina kapi koja je jednaka $\tau V \Delta \rho g$ mijenja s promjenom potencijala kapajuće Hg-elektrode. To ujedno znači da je težina kapi direktno proporcionalna površinskoj napetosti. Dakle, uz konstantnu brzinu istjecanje žive, odnos između vremena kapanja i potencijala Hg-elektrode ekvivalentan je elektrokapilarnoj krivulji od koje se razlikuje samo po faktoru proporcionalnosti između vremena kapanja i površinske napetosti iz jednadžbe (3.15).

Zadatak:

- Konstruirati elektrokapilarnu krivulju mjerenjem vremena kapanja, τ kapajuće živine elektrode uz visinu stupca žive, $h = \dots \dots$ cm u zadanim otopinama (na primjer u 0,125 M vodenoj otopini Na_2SO_4 kao osnovnom elektrolitu i uz dodatak površinski aktivne tvari) u intervalu od $E_{\text{nar}} = 0$ do -1500 mV.
- Izračunati i grafički prikazati odnos vremena kapanja τ i $\partial\tau/\partial E_{\text{ZKE}}$ o potencijalu kapajuće živine elektrode, E_{ZKE} u osnovnom elektrolitu i u elektrolitu s dodanom površinski aktivnom tvari. Iz posljednjeg grafičkog prikaza odrediti potencijal nultog naboja, E_{NN} .

Izvedba mjerenja

Slika 3.10. Shematski prikaz aparature za mjerenje elektrokapilarne krivulje na kapajućoj živinoj elektrodi.

Elektrolitska ćelija napuni se zadanom otopinom te se zatvori teflonskom kapom kroz koju se provuku zasićena kalomel-elektroda (z.k.e), koja služi kao referentna elektroda i platinska protuelektroda. Kroz središnji otvor u kapi provuče se živina kapajuća elektroda – radna elektroda. Aparatura se spoji prema shemi na slici 3.10.

Prije početka mjerenja provodi se kroz otopinu dušik najmanje 10 minuta. Nakon provođenja dušika, skine se stezaljka s plastične cijevi na koju je spojena kapajuća Hg-elektroda i ako živa jednolično kaplje iz kapilare, započne se s mjerenjem.

Mjerenje se izvodi na taj način, da se kod svakog određenog potencijala odredi vrijeme kapanja, τ za deset kapi žive pomoću zapornog sata. Prvo mjerenje se izvede za narinuti potencijal $E_{\text{nar}} = 0$. Zatim se pomoću potencijometra (P) narine vanjski napon od -100 mV, koji se očita na voltmetru (V). Također se za svaki potencijal, kod kojeg se izvodi mjerenje, očita potencijal kapajuće Hg-elektrode prema referentnoj elektrodi E_{ZKE} . Ta očitavanja izvode se na cijevnom voltmetru (CV). Dalje se pomoću potencijometra (P) povećava narinuti napon u razmacima od po -100 mV sve do konačne vrijednosti narinutog napona, tj. do -1500 mV. Mjerenje za svaki određeni napon izvodi se dva puta. Rezultati mjerenja prikazu se tabelarno i konstruira se elektrokapilarna krivulja. Elektrokapilarne krivulje snimljene za zadane otopine uertavaju se sve u isti graf. Ordinata grafa je vrijeme kapanja, τ u sekundama preračunato za jednu kap, a apscisa je potencijal očitani na cijevnom voltmetru, E_{ZKE} .

Napomene za rad:

1. Kod rada sa živom potrebna je puna opreznost da se živa ne rasipava jer su **živine pare otrovne**.
2. Prije spajanja aparature na izvor struje (akumulator) pozvati demonstratora ili asistenta da provjeri da li je električni dio aparature pravilno spojen.
3. Određivanje vremena kapanja izvodi se tako, da se u momentu otkidanja kapi s kapilare uključi zaporni sat. Broji se prva kap nakon toga. U trenutku kada se deseta kap otkinula s vrha kapilare zaustavi se zaporni sat. Mjeri se, dakle, **vrijeme rasta kapi**, a ne vrijeme putovanja kapi kroz ćeliju.
4. Nakon što je mjerenje potpuno završeno, najprije stegnuti stezaljku na plastičnoj cjevčici na koju je spojena kapajuća Hg-elektroda, a tek tada kapajuću Hg-elektrodu izvaditi iz ćelije. Zatim elektrodu dobro isprati destiliranom vodom, osušiti filter papirom i staviti u epruvetu s destiliranom vodom. Tek tada pomoću

nivo posude sniziti stupac žive. **Ovaj slijed radnji mora se poštivati** jer se u protivnom slučaju može dogoditi da dođe do začepjenja kapilare kapajuće Hg-elektrode.

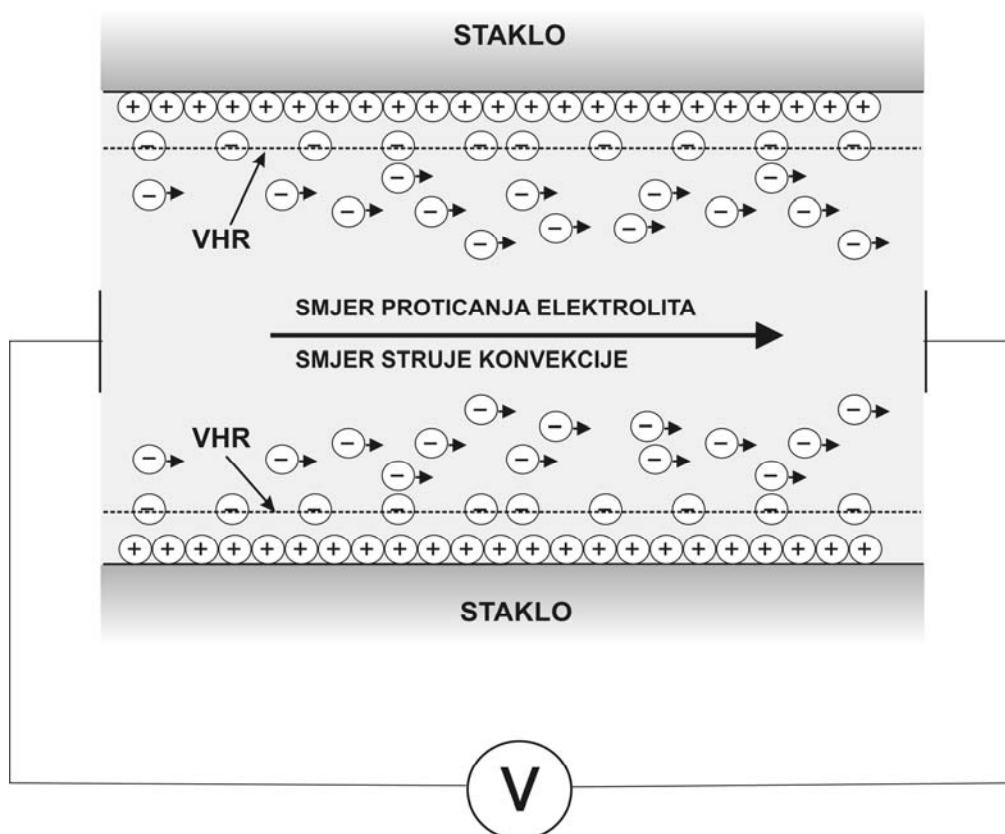
5. Kod izlivanja otopine iz ćelije, paziti na živu koja se nalazi na dnu ćelije. **Ne prazniti ćeliju u izljev** ako u njoj ima žive. Živa s olovom odvodnih cijevi stvara olovni amalgam koji je tekuć, pa dolazi do oštećenja cijevi. Ćeliju prazniti u posudu s oznakom "upotrijebljena živa".

Pitanja za ponavljanje:

1. Objasnite stvaranje električnog dvosloja na kontaktu dvije vodljive faze, na primjer metal/elektrolit.
2. Shematski prikažite strukturu i raspodjelu potencijala na granici faza metal/elektrolit prema Helmholtzovom, Gouy-Chapmanovom i Sternovom modelu električnog dvosloja.
3. Koji su električki ekvivalenti Helmholtzovog, Gouy-Chapmanovog i Sternovog modela električnog dvosloja?
4. Objasnite analogiju difuznog dijela dvosloja u Gouy-Chapmanovom modelu i ionskog oblaka u Debye-Huckelovoj teoriji.
5. Kakva je ovisnost kapaciteta dvosloja o koncentraciji elektrolita?
6. Zašto je živa prikladna za studij strukture električnog dvosloja?
7. Kako se izražava ukupni kapacitet, a kako diferencijalni kapacitet električnog dvosloja?
8. Kako glase Lippmanove jednačbe koje iskazuju ovisnost između površinske napetosti, naboja i kapaciteta električnog dvosloja?
9. Što je elektrokapilarna krivulja i kakav oblik elektrokapilarne krivulje proizlazi iz Helmholtzovog modela dvosloja?
10. Kakva je ovisnost površinske napetosti žive o narinutom potencijalu?
11. Definirajte potencijal nultog naboja, E_{NN} obzirom na površinsku napetost, naboj i kapacitet.
12. Do kakve promjene dolazi na elektrokapilarnoj krivulji, ako se u otopini nalaze površinski aktivne tvari? Kako utječu anioni, kationi i neutralne organske molekule na tok elektrokapilarne krivulje?
13. Objasnite shemu aparature i izvedbu mjerenja za snimanje elektrokapilarne krivulje.

4. ELEKTRIFICIRANA GRANICA FAZA STAKLO/VODA - ODREĐIVANJE ELEKTROKINETIČKOG ZETA POTENCIJALA

Elektrokinetički efekti sastoje se u tome da se paralelno s elektrificiranom granicom dviju faza (čvrste i kapljevite) koje se jedna prema drugoj relativno gibaju pojavljuje električno polje (razlika potencijala) i, obrnuto, da se u električnom polju primijenjenom paralelno s elektrificiranom međufaznom granicom pojavljuje relativno gibanje faza jedne prema drugoj. Do elektrokinetičkih efekata dolazi zbog utjecaja gibanja jedne od faza ili utjecaja primijenjenog električnog polja, na difuzni (pokretni) dio električnog dvosloja formiranog unutar kapljevite faze uz površinu čvrste faze. Postoje četiri glavna elektrokinetička efekta: potencijal strujanja, elektroforetski potencijal, elektroosmoza i elektroforeza.



Slika 4.1. Shematski prikaz pojave potencijala strujanja.

Potencijalom strujanja (slika 4.1) naziva se razlika potencijala koja se uspostavlja između krajeva uske cijevi ili poroznog čepa (ekvivalent snopa uskih cijevi) kroz koje struji elektrolit. U ovom slučaju strujanje tekuće faze preko površine čvrste faze s formiranim elektrokemijskim dvoslojem uzrokuje nastanak električnog polja paralelnog smjeru strujanja.

Elektroforetskim potencijalom (sedimentacijskim potencijalom ili **Dornovim efektom**) naziva se razlika potencijala koja nastaje uslijed gibanja suspendiranih čvrstih čestica (na primjer pod djelovanjem sile teže) kroz tekuću fazu koja miruje. U ovom slučaju kretanje čvrste faze s formiranim elektrokemijskim dvoslojem kroz tekuću fazu uzrokuje nastanak električnog polja paralelnog smjeru kretanja čestica.

Elektroosmoza nastaje ako se duž uske cijevi ili poroznog čepa narine određena razlika potencijala te se pod djelovanjem rezultirajućeg električnog polja tekuća faza giba preko čvrste površine. Ako strujanje tekućine izaziva hidrostatski tlak, tekuća faza teći će tako dugo dok se ne uspostavi tzv. elektroosmotski tlak dovoljan da spriječi kontinuirani tok.

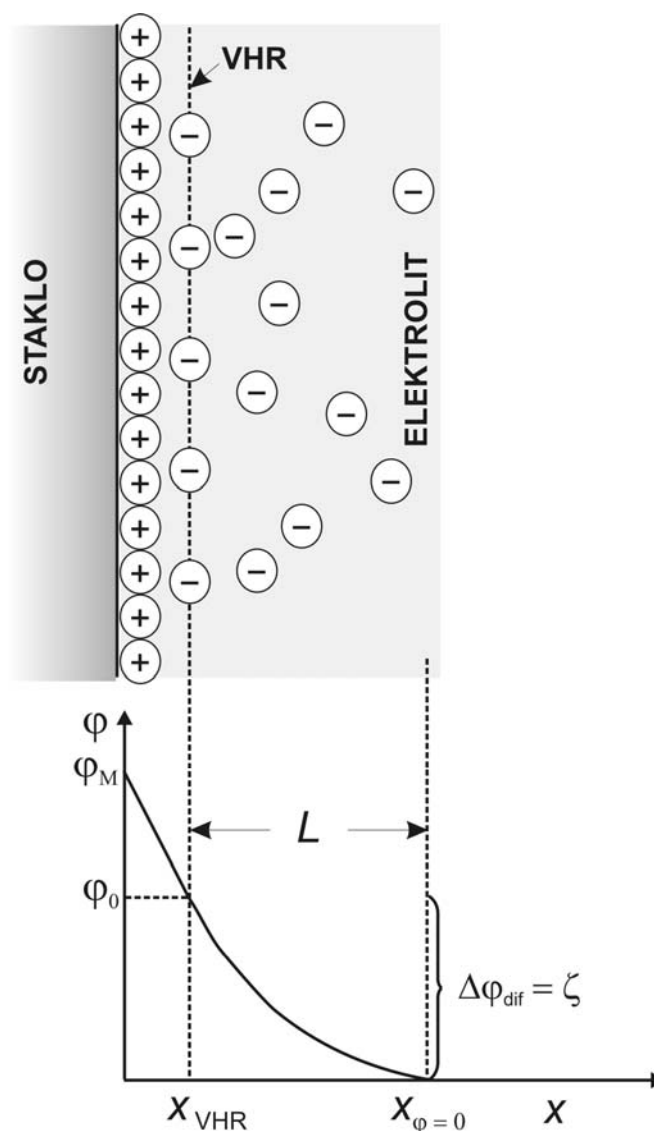
Elektroforeza je putovanje čestica pod utjecajem električnog polja koje je uspostavljeno duž mirujućeg tekućeg medija u kojem su čestice suspendirane. Djelovanje električnog polja na dvosloj suspendiranih čestica uzrokuje ovaj efekt. I pri elektroforezi i pri elektroosmozi narinuta potencijalna razlika (električno polje) izaziva mehaničku silu koja dovodi do gibanja jedne od faza.

Do formiranja elektrokemijskog dvosloja između dvije vodljive faze dolazi na taj način da se, na primjer metal i elektrolit u dodiru, elektriziraju raznoimenim nabojima jedan prema drugome da bi se izjednačili njihovi elektrokemijski potencijali. Postojanje električnog dvosloja, međutim, nije vezano samo na graničnu plohu vodljivih faza. Na primjer na površini stakla u kontaktu s vodenim otopinama elektrolita uspostavlja se dvosloj koji nastaje zbog specifične adsorpcije kationa ili aniona iz otopine na površinu stakla, a višak naboja neutraliziran je difuznim slojem iona suprotnog naboja u elektrolitu (slika 4.2).

Ako je riječ o dvije faze koje su izolatori (na primjer staklo i ulje), može se smatrati da dvosloj nastaje ili kao posljedica adsorpcije iona nastalih slabom elektrolitičkom disocijacijom ili zbog orijentacije dipola polarnih molekula tekuće faze uz površinu čvrste faze.

Kao što se vidi iz shematskog prikaza Sternovog modela izgradnje elektrokemijskog dvosloja, na slici 4.2, neposredno uz površinu čvrste faze nalazi se, tzv. Helmholtzov ili Sternov sloj iona koje čvrsto priljubljene uz površinu drži kombinacija elektrostatičkih

privlačnih sila i specifičnih adsorpcijskih sila poput van der Waalsovih međudjelovanja i kemijskih veza.



Slika 4.2. Shematski prikaz Sternovog modela elektrokemijskog dvosloja formiranog na nevodljivoj fazi - sustav staklo / voda.

Pretpostavlja se da je debljina tog sloja, u kojem razlika potencijala prema čvrstoj površini naglo linearno raste, jednaka ionskom radijusu adsorbiranih iona. Na Helmholtzov (Sternov) sloj nadovezuje se Gouy-Chapmanov sloj, u kojem na ione djeluju samo elektrostatičke sile i termičko gibanje molekula okolne tekućine, te oni formiraju difuznu atmosferu s nabojem suprotnim naboju elektrodne površine. U Gouy-Chapmanovu sloju potencijal se s rastućom udaljenošću od vanjske Helmholtzove plohe mijenja eksponencijalno

približavajući se polako vrijednosti potencijala koji se u odnosu prema površini čvrste tvari uspostavlja u glavnoj masi tekućine.

Pri relativnom gibanju tekućine uz čvrstu površinu, Sternov sloj i jedan dio Gouy-Chapmanova sloja ostaju više ili manje nepomični na površini, te se u unutrašnjosti Gouy-Chapmanova sloja formira ploha smicanja molekula tekućine koja struji u odnosu na nepomične molekule. Potencijal na toj plohi smicanja naziva se **elektrokinetički potencijal** ili (prema grčkom slovu zeta kojim se označuje) ζ -potencijal (zeta potencijal). Ploha smicanja često se poklapa s granicom vanjskog Helmholtzova sloja (slika 4.2), te je zeta potencijal jednak ukupnom padu napona u difuznom dijelu dvosloja. Ta veličina ulazi kao karakteristična za elektrokinetičke efekte u proračun svih operacija koje se na njima osnivaju.

Zeta potencijal i općenito elektrokinetičke pojave ovisit će o debljini difuznog dijela dvosloja koja je dana izrazom (vidi vježbu 3):

$$L = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 R T}{2 c_0 F^2 z^2} \right)^{1/2} \quad (4.1)$$

L	- debljina dvosloja (m)
c_0	- koncentracija iona u masi otopine (mol m^{-3})
F	- Faradayeva konstanta (96500 C mol^{-1})
R	- opća plinska konstanta ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
T	- termodinamička temperatura (K)
z	- oksidacijski stupanj iona
ε	- dielektrična konstanta materijala između slojeva naboja
ε_0	- dielektrična konstanta vakuumu ($8.85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$)

Iz jednadžbe (4.1) vidi se da je debljina dvosloja obrnuto proporcionalna korijenu koncentracije elektrolita. Jasno je dakle da će elektrokinetičke pojave doći do većeg izražaja u razrijeđenim otopinama elektrolita.

Da bi se elektrokinetičke pojave matematički obuhvatile potrebno je izvesti vezu između potencijala, ζ i ovisno o vrsti elektrokinetičke pojave, primijenjene ili izmjerene razlike potencijala (električnog polja). Na primjer u slučaju potencijala strujanja, hidrostatski tlak, p između krajeva cijevi uzrokuje strujanje tekuće faze koja odnosi naboj iz difuznog sloja u smjeru strujanja i stvara struju konvekcije u smjeru toka tekuće faze. Brzina strujanja tekućine u cilindričnoj cijevi pod djelovanjem hidrostatskog tlaka izražena je Poiseuilleovom jednadžbom:

$$v_r = \frac{p(r_c^2 - r^2)}{4\eta l} \quad (4.2)$$

l	- duljina cijevi (m)
p	- hidrodinamički tlak (Pa)
r	- udaljenost od centra cijevi (m)
r_c	- polumjer cijevi (m)
v_r	- brzina strujanja na udaljenosti r od centra cijevi (m s^{-1})
η	- viskoznost tekućine u cijevi (Pa s ili $\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$)

Tekućina odnosi naboj difuznog dvosloja sa stijenki cijevi u smjeru strujanja i stvara struju konvekcije, I_1 . Ta se struja može odrediti iz brzine, v_r i gustoće naboja u difuznom dvosloju na istoj udaljenosti, r od centra cijevi. Rezultat je:

$$I_1 = -\frac{p\varepsilon_0\varepsilon_r\pi r_c^2\zeta}{\eta l} \quad (4.3)$$

I_1 - struja konvekcije (A m^{-2})

Premještanje naboja uzrokuje uspostavljanje potencijala strujanja E_s između krajeva cijevi, a on izaziva struju koja teče kroz tekućinu u suglasnosti s Ohmovim zakonom. Struja vodljivosti I_2 izražena je sa:

$$I_2 = \frac{E_s\pi r_c^2\kappa}{l} \quad (4.4)$$

I_2 - struja vodljivosti (A m^{-2})

U ravnoteži je $I_1 = I_2$ te je:

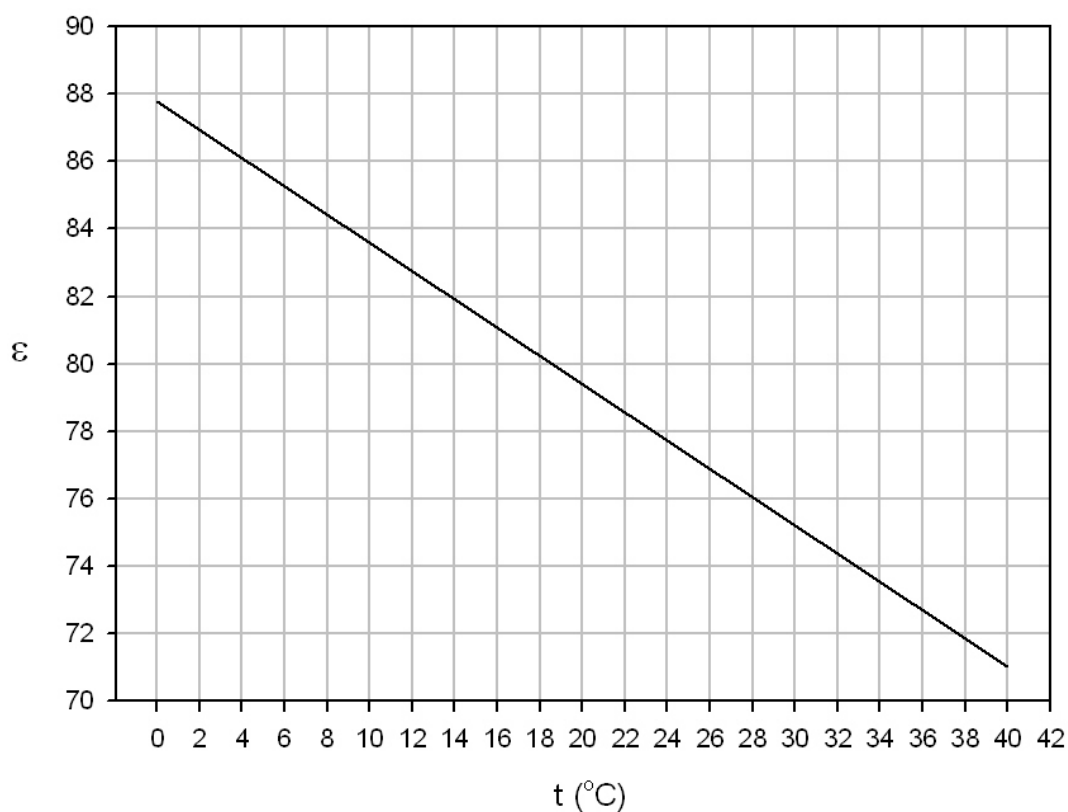
$$\zeta = -\frac{\eta\kappa E_s}{\varepsilon_0\varepsilon_r p} \quad (4.5)$$

κ	- električna provodnost (S m^{-1})
E_s	- potencijal strujanja (mV)
ε_0	- permitivnost vakuuma ($8,85 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$)
ε_r	- relativna permitivnost medija
p	-hidrodinamički tlak (Pa)

Iz jednadžbe (4.5) proizlazi da bi omjer E_s/p morao biti konstantan za određeni sustav i neovisan o polumjeru cijevi. Eksperimentalno određen potencijal strujanja približno je proporcionalan hidrostatskom tlaku, ali kako tlak raste, tako se konstanta proporcionalnosti malo smanjuje. Također eksperimentalno izmjereni potencijal strujanja ovisi i o promjeru cijevi, jer je provodnost tekućine uz stijenke različita od one koja se nalazi izvan dvosloja. Stoga bi za točan rezultat trebalo mjeriti provodnost tekućine koja struji *in situ* i u relaciju (4.5) uvrstiti tzv. **površinsku provodnost**.

Zadatak:

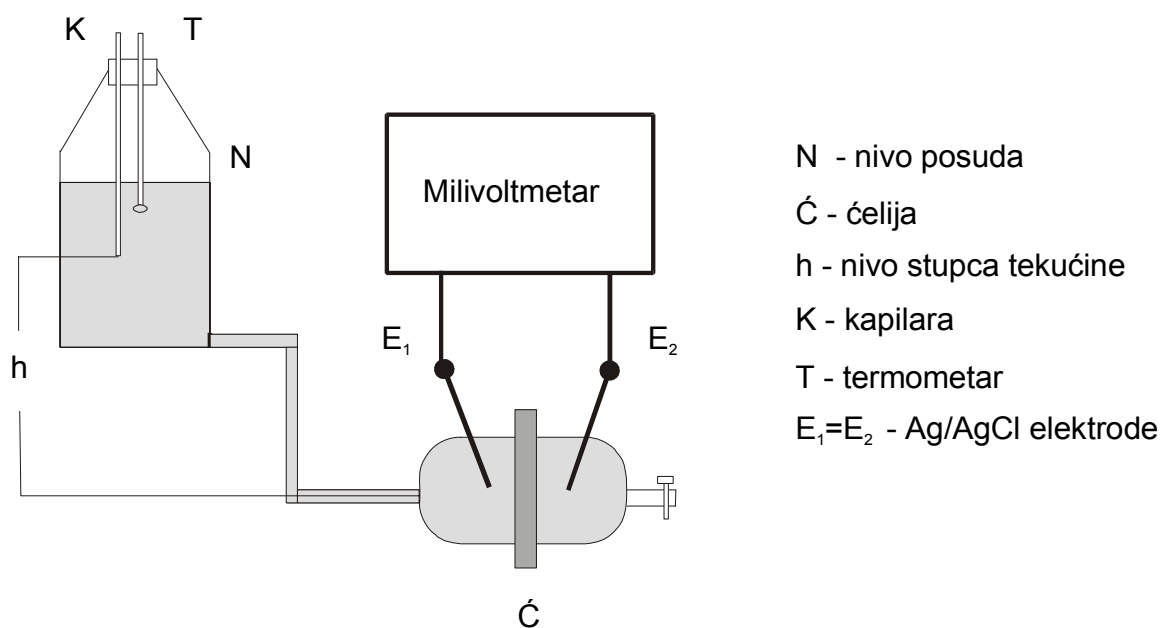
- c) Izmjeriti potencijal strujanja, E_s za pet različitih brzina protoka, grafički prikazati ovisnost E_s o p te odrediti vrijednost nagiba pravca dE_s/dp ! Uzeti za vrijednost viskoznosti, $\eta = 10^{-3} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$.
- d) Izmjeriti otpor, R i izračunati provodnost, κ zadane otopine!
- e) Izračunati zeta potencijal, ξ zadane otopine uzevši u obzir da je $dE_s/dp = -\zeta\epsilon_0\epsilon_r/\eta\kappa$! (Vrijednost relativne dielektrične konstante kod radne temperature očitati iz priloženog dijagrama – slika 4.3)



Slika 4.3. Relativna dielektrična konstanta u ovisnosti o temperaturi.

Izvedba mjerenja

Shema aparature za mjerenje potencijala strujanja prikazana je na slici 4.4. Mjerenje započinje otvaranjem ventila na izlazu iz ćelije i uspostavljanjem strujanja tekućine (10^{-4} M KCl) preko površine čvrste faze (koju predstavlja sinter membrana u ćeliji). Na milivoltmetru se očitava vrijednost potencijala strujanja za tu visinu. Mjerenje se ponovi na pet različitih visina.



Ć
Slika 4.4. Shema aparature

Pitanja za ponavljanje:

1. Što su elektrokinetički efekti? Nabrojite vrste elektrokinetičkih efekata.
2. Što se događa kad se okomito na međufaznu granicu čvrsto / kapljevina, na primjer staklo / voda narine električno polje?
3. Što se događa kad se dvije nabijene faze kruta (čvrsta) i kapljevina gibaju relativno jedna prema drugoj?
4. Što je zajedničko potencijalu strujanja i Dornovom efektu (sedimentacijskom potencijalu)?
5. Što je zajedničko elektroosmozi i elektroforezi?
6. Koja je suštinska razlika između elektroosmoze i potencijala strujanja?
7. Prema pojednostavljenom Sternovom modelu dvosloja shematski prikažite raspodjelu potencijala i naboja na granici faza staklo / elektrolit.
8. Objasnite pojavu elektrokinetičkog zeta potencijala na temelju tog modela.
9. Kakva je veza između, tzv. plohe (ravnine) smicanja i zeta potencijala?
10. Da li je međufazna granica staklo / voda elektrificirana? Ako jest, koji naboji čine kruti –Helmholtzov dio dvosloja, a koji difuzni – Gouy-Chapmanov dio dvosloja?
11. Da li naboji u Helmholtzovom dijelu dvosloja (q_H) imaju odlučujući utjecaj na elektrokinetičke pojave? Zašto?
12. Napišite izraz za izračunavanje zeta potencijala iz potencijala strujanja, E_s (uključujući dimenzijsku analizu).
13. Shema aparature i izvedba mjerenja.
14. Koja je uloga membrane od sinter stakla u ćeliji u kojoj se mjeri potencijal strujanja?

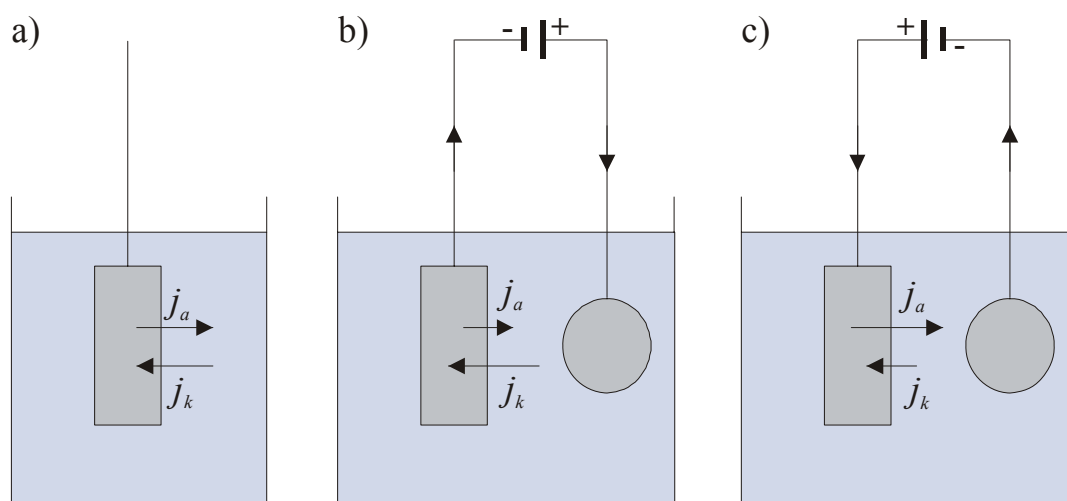
5. ELEKTRODNI PROCES POD AKTIVACIJSKOM KONTROLOM

Uranjanjem metalne elektrode u otopinu na granici faza metala i elektrolita uspostavlja se stanje ravnoteže reakcije:



Red - aktivna vrsta - elektron donor
 Oks - aktivna vrsta – elektron akceptor
 n - broj elektrona izmijenjenih u reakciji

U stanju ravnoteže, anodna struja oksidacije jednaka je katodnoj struji redukcije, a ukupna struja koja protječe kroz granicu faza jednaka je nuli (slika 5.1 a).



Slika 5.1. Stanje a) ravnoteže kod otvorenog kruga elektrode, b) katodne i c) anodne polarizacije.

Općenito se mogu razmatrati dvije vrste reakcija prijenosa naboja na elektrodama. Jedna vrsta je reakcija **prijenosa elektrona** i primjer takve reakcije je redoks reakcija oblika (5.1) u kojoj se reducirana i oksidirana vrsta nalaze u elektrolitu i tvore redoks par na primjer $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. U tom slučaju elektroda je inertna i služi samo kao izvor ili ponor elektrona. Ioni koji se nalaze u dvosloju gotovo se ne pomiču dok elektroni prelaze s njih na elektrodu i obrnuto.

Kod druge vrste reakcija dolazi do **prijenosa iona**, na primjer na elektrodi od srebra uronjenoj u otopinu srebrnog nitrata, uspostaviti će se ravnoteža otapanja i taloženja srebra prema jednadžbi (5.1) te će prilikom anodne reakcije otapanja ioni srebra prelaziti iz rešetke metala u otopinu, a prilikom katodne reakcije depozicije iz otopine u metalnu rešetku. Ravnoteža se na elektrodi može uspostaviti i kao rezultat odvijanja jedne ili više elektrodnih reakcija odjednom.

U stanju ravnoteže reakcije (5.1.) na površini elektrode formiran je električni dvosloj i uspostavljena je razlika potencijala između metala i otopine jednaka **reverzibilnom ili ravnotežnom potencijalu**, $\Delta\varphi_{\text{rev}}$, koji se može izmjeriti pri otvorenom strujnom krugu, u odnosu na neku referentnu elektrodu i iskazuje se kao E_{rev} . Spajanjem metalne elektrode u strujni krug s protuelektrodom te izvorom istosmjernje struje dolazi do **polarizacije** elektrode. Ako elektroda nije idealno polarizibilna, kroz granicu faza teći će faradayska komponenta struje u smjeru koji ovisi o smjeru polarizacije. Negativnom ili **katodnom polarizacijom** elektrode u odnosu na ravnotežni potencijal otvorenog kruga, raste komponenta struje katodne reakcije redukcije u odnosu na anodnu reakciju oksidacije te je ukupna struja katodna i teče u smjeru elektrode (slika 5.1 b). U obrnutom slučaju, pozitivne ili **anodne polarizacije** elektrode u odnosu na ravnotežni potencijal otvorenog kruga, dolazi do povećanja anodne komponente struje te ukupna struja kroz granicu faza teče u smjeru od ispitivane elektrode koja je tada anodno polarizirana (slika 5.1 c).

Ako se u sustavu odvija samo jedna redoks reakcija prema jednadžbi (5.1), tada je **reverzibilni potencijal** za reakciju (5.1) dan je Nernstovom jednadžbom:

$$\Delta\varphi_{\text{rev}} = \frac{RT}{nF} \ln k + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Oks}}}{c_{\text{Red}}} \quad (5.2)$$

c_{Oks}	- koncentracija elektron akceptora – oksidirane vrste, mol m^{-3}
c_{Red}	- koncentracija elektron donora – reducirane vrste, mol m^{-3}
F	- Faradayeva konstanta (96500 C mol^{-1})
k	- konstanta brzine reakcije, mol s^{-1}
R	- opća plinska konstanta ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$)
T	- termodinamička temperatura, K
$\Delta\varphi_{\text{rev}}$	- ravnotežni (reverzibilni) potencijal, V

Prilikom polarizacije, potencijal na granici faza se mijenja te poprima novu vrijednost $\Delta\varphi$. Vrijednost napona za koju se potencijal elektrode na kojoj se odvija faradayska reakcija razlikuje od reverzibilnog potencijala elektrode naziva se **prenapon**:

$$\eta = \Delta\varphi - \Delta\varphi_{\text{rev}} \quad (5.3)$$

η – prenapon, V
 $\Delta\varphi$ – potencijal elektode u polariziranom stanju, V

Očito je da će prenapon, η biti veći od nule kod anodne, a manji od nule kod katodne polarizacije.

Promjena potencijala na granici faza prilikom anodne polarizacije općenito utječe na potencijalnu barijeru za odvijanje reakcije oksidacije (5.1) odnosno na energiju aktivacije tog procesa, pa se anodna komponenta struje ovisno o potencijalu mijenja prema relaciji:

$$j_a = Fkc_{\text{Oks}} e^{\frac{(1-\alpha)nF\Delta\varphi}{RT}} \quad (5.4)$$

j_a – anodna komponenta struje, A m⁻²
 α – koeficijent prijenosa

Prilikom katodne polarizacije, mijenja se potencijalna barijera za reakciju redukcije, pa katodna komponenta struje u ovisnosti o potencijalu iznosi:

$$j_k = -Fkc_{\text{Red}} e^{\frac{-\alpha nF\Delta\varphi}{RT}} \quad (5.5)$$

j_k – katodna komponenta struje, A m⁻²

Prema dogovoru anodna je struja pozitivna, a katodna negativna. U ravnotežnom stanju kada je $\Delta\varphi = \Delta\varphi_{\text{rev}}$, anodna komponenta struje jednaka je katodnoj pa vrijedi:

$$j_0 = j_a = j_k = Fkc_{\text{Oks}} e^{\frac{(1-\alpha)nF\Delta\varphi_e}{RT}} = -Fkc_{\text{Red}} e^{\frac{-\alpha nF\Delta\varphi_e}{RT}} \quad (5.6)$$

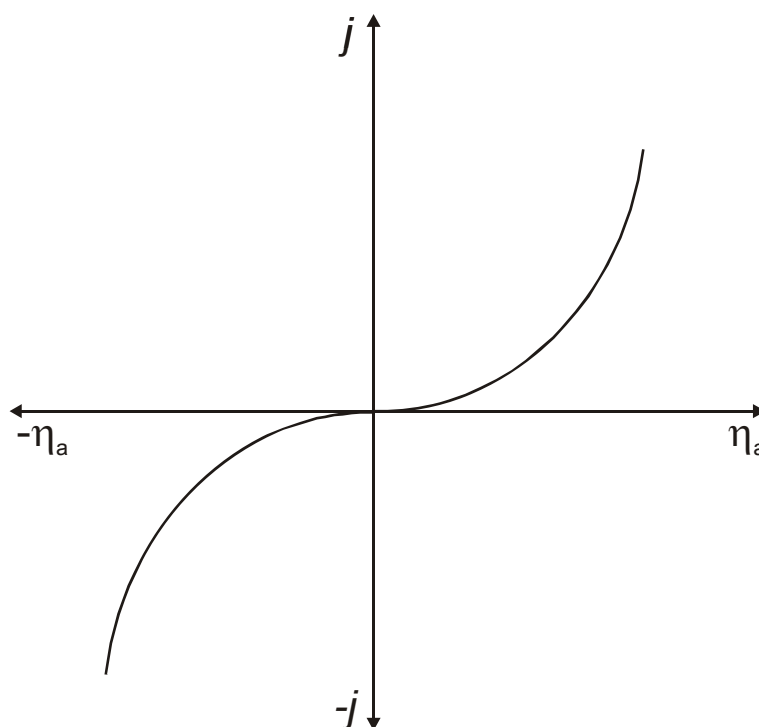
j_0 je, tzv. **gustoća struje izmjene** i predstavlja iznos struje koja u ravnotežnom stanju prolazi granicom faza u oba smjera, a budući da je $j_a = j_k$ ukupna struja je nula. Ukupna struja koja prolazi kroz granicu faza metal/elektrolit pri bilo kojem potencijalu polarizacije jednaka je zbroju anodne i katodne komponente struje, pa zbrajanjem relacija (5.4) i (5.5) te uzevši u obzir definiciju prenapona (5.3) i definiciju gustoće struje izmjene (5.6) dobiva se tzv. **Butler-Volmerovu jednadžbu**:

$$j = j_0 \left[e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta_a}{RT}} - e^{\frac{-\alpha nF\eta_a}{RT}} \right] \quad (5.7)$$

j – ukupna struja, A m⁻²
 η_a – aktivacijski ili elektrokemijski prenapon, V

Obzirom da promjena pojedine komponente struje s prenaponom ovisi samo o promjeni aktivacijske energije, kažemo da su obje reakcije pod **aktivacijskom kontrolom**, a prenapon

odgovara aktivacijskom prenaponu, η_a . Na slici 5.2. shematski je prikazana ovisnost gustoće struje o prenaponu, koju opisuje Butler-Volmerova jednačba (5.7)



Slika 5.2. Shematski prikaz Butler-Volmerove ovisnosti struje o prenaponu za elektrokemijsku reakciju pod aktivacijskom kontrolom.

Jednačba (5.7) može se pojednostavniti ovisno o veličini primijenjenog prenapona. Za male prenapone, η je po iznosu manji od RT/anF (koji za $n = 1$ obično iznosi oko 0,058 V na sobnoj temperaturi), pa se Butler-Volmerova jednačba (5.7) može razviti u McLaurinov red što daje:

$$j = j_0 \frac{nF\eta_a}{RT} \quad (5.8)$$

Pri malim prenaponima, odnos struje koja prolazi granicom faza i prenapona je linearan. Predznak struje ovisi o predznaku prenapona i pozitivan je za anodnu, a negativan za katodnu polarizaciju.

Ako je η_a po apsolutnom iznosu veći od RT/anF , tada se za pozitivan η_a može zanemariti katodna komponenta struje, a za negativan η_a može se zanemariti anodna komponenta struje u relaciji (5.7). Logaritmiranjem pojedinačnih izraza za anodnu i katodnu struju dobivaju se poznate **Tafelove jednačbe**:

$$\eta_a = \mp \frac{RT}{\alpha n F} \ln j_0 \pm \frac{RT}{\alpha n F} \ln j \quad (5.9)$$

Gornji predznaci u jednadžbi (5.9) odnose se na anodnu, a donji na katodnu reakciju. Za određenu reakciju pri konstantnoj temperaturi gustoća struje izmjene je konstantna pa se Tafelova jednadžba može pisati u obliku:

$$\eta = \mp a \pm b \log |j| \quad (5.10)$$

- a - odsječak Tafelovog pravca, V
 b - nagib Tafelovog pravca, V dec⁻¹

Tafelova konstanta b naziva se još i **Tafelovim nagibom** jer predstavlja nagib pravca $\partial \eta / \partial \log j$. Pri 298 K, za $\alpha = 0,5$ i $n = 1$, konstanta $b = 2,303RT/\alpha n F = 0,116$ V. Eksperimenti pokazuju da je za jednostavne reakcije prijenosa elektrona i iona preko fazne granice, Tafelova konstanta b često približno jednaka 0,12 V.

Određivanje kinetičkih parametara i mehanizma reakcije razvijanja vodika na Ni katalizatoru

Reakcija razvijanja vodika (RRV) jedna je od reakcija koja se najčešće javlja u industrijskim elektrokemijskim procesima, često kao sporedna, neželjena reakcija koja snižava iskorištenje struje osnovnog produkta, na primjer u procesima elektrodepozicije metala ili katodnim sintezama. Mali prenapon za RRV poželjan je u procesu dobivanja plinovitog vodika elektrolizom vode, dok je u procesima korozije metala važno inhibirati RRV budući da ona određuje brzinu korozije u kiselom mediju.

Reakcija razvijanja vodika u kiselim otopinama dana je relacijom:



a u neutralnim i alkalnim otopinama RRV iskazuje se sljedećom relacijom:



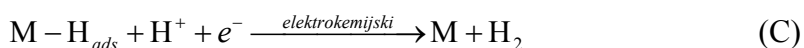
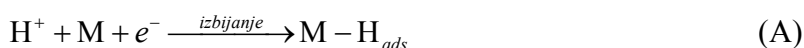
Obzirom na izuzetnu važnost u održivim elektrokemijskim tehnologijama RRV intenzivno je proučavana u proteklih sto godina. Primijećeno je da prenapon i brzina RRV jako ovisi o izboru elektrodnog materijala.

Kinetičkim istraživanjima utvrđeno je postojanje međuprodukta – adsorbiranog vodika u RRV. Reakcijski mehanizam se temelji na dva koraka, gdje je prvi korak kemisorpcija vodika na metalu (Volmer reakcija), dok drugi stupanj može biti ili elektrokemijska desorpcija (Heyrovsky reakcija) ili reakcija rekombinacije, odnosno kemijska desorpcija (Tafelova reakcija). Dva mehanizma za razmatranje jesu:

(I) **Volmer – Tafelov mehanizam** (katalitički, rekombinacija)

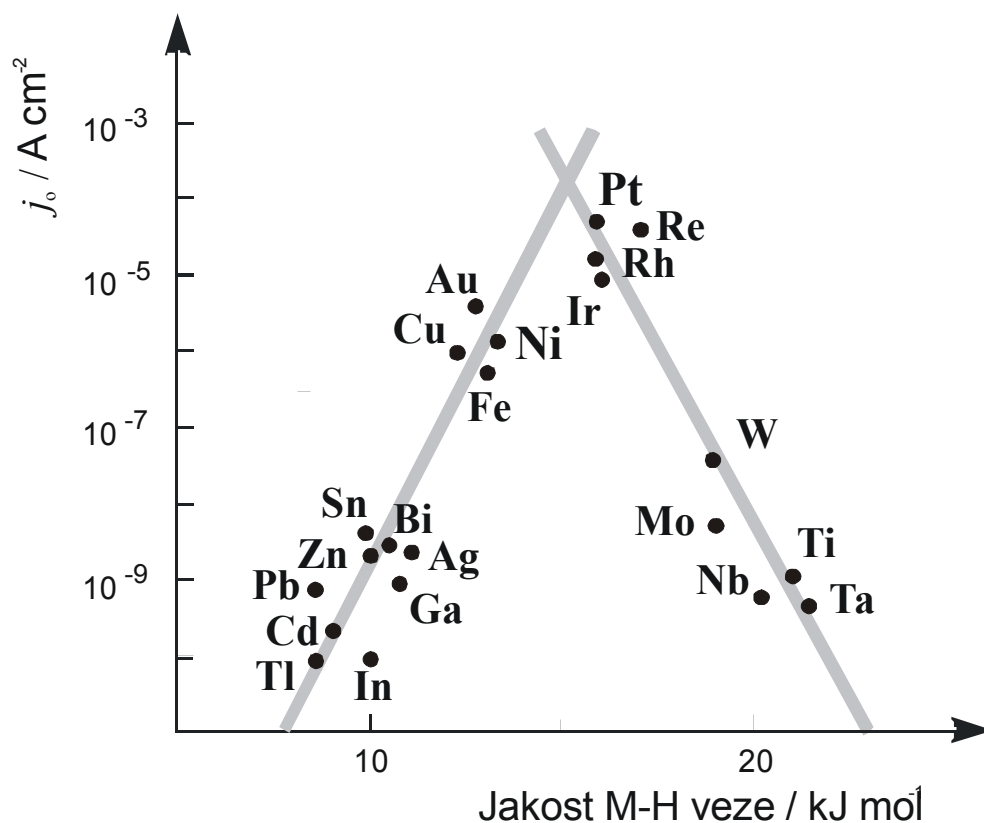


(II) **Volmer – Heyrovsky mehanizam** (elektrokemijska desorpcija)



U bilo kojem od dva navedena mehanizma spori stupanj može biti i prvi (A) i drugi ((B) ili (C)) korak. Očito je da oba mehanizma zahtijevaju formiranje i kidanje M-H veze. Stoga, dok će elektrodni materijal s većom jakosti M-H veze uzrokovati porast brzine reakcije (A), istovremeno će doći do usporavanja reakcija (B) ili (C), i obrnuto. Zbog toga se očekuje da će najveća brzina RRV biti na metalima gdje je M-H veza srednje jakosti, a postoji značajna ali ne i jednoslojna prekrivenost površine vodikom.

Ovisnost gustoće struje izmjene, j_0 za RRV na različitim metalima o Gibbsovoj energiji adsorpcije vodika vidljiva je na slici 5.3. Takvi prikazi uobičajeni za heterogenu plinsku katalizu nazivaju se **vulkanske krivulje**. Vidljivo je da Ni i Pt imaju srednju jakost M-H veze i visoku vrijednost gustoće struje izmjene. Budući da je Ni jeftiniji od Pt, zbog visoke elektrokatalitičke efikasnosti za RRV, izrazite mehaničke i kemijske stabilnosti materijali na bazi nikla imaju široku primjenu kao katodni materijali u industrijskim procesima elektrolize vode. Pri reakciji razvijanja vodika, hyper-d elektronska struktura nikla (nd^8) omogućava stvaranje srednje jake adsorpcijske veze s vodikom i osigurava dobru elektrokatalitičku aktivnost.



Slika 5.3. Gustoća struje izmjene za reakciju razvijanja vodika na različitim metalima kao funkcija Gibbsove energije adsorpcije vodika na metalu.

Tafelova metoda analize rezultata polarizacijskih mjerenja

Budući da spori stupanj reakcije razvijanja vodika može biti bilo koja od tri navedene reakcije (A, B i C), iz vrijednosti Tafelova nagiba može se zaključiti po kojem se mehanizmu odvija RRV na pojedinom metalu. Tablica 5.1. prikazuje Tafelove nagibe.

Tablica 5.1. Tafelovi nagibi i red reakcija predviđeni za četiri mehanizma reakcije razvijanja vodika.

Mehanizam	Spori stupanj	Područje prenapona	Tafelov nagib $dE / \partial \log j$
I ili II	A	svih	120 mV
I	B	niskih	30 mV
II	C	niskih	40 mV
		visokih	120 mV

Za točno određivanje mehanizma RRV potrebno je pored analize struja - potencijal karakteristika Tafelovom metodom provesti dodatne eksperimente, na primjer *dc* i *ac* mjerenja otpora prijelazu naboja, R_e , vidite jednadžbu (5.8).

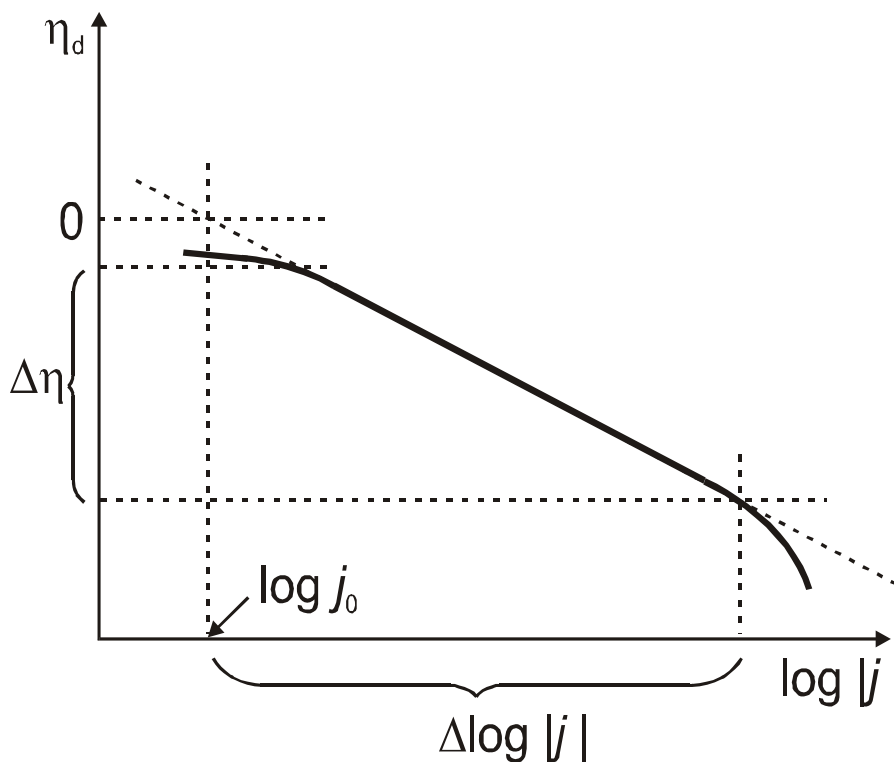
Kada je vrijednost katodnog prenapona veća od $RT/n\alpha F$ tada je ukupna gustoća struje u vanjskom krugu, j jednaka parcijalnoj gustoći struje za katodnu reakciju i Butler – Volmerova jednadžba u polulogaritamskom prikazu poprima oblik Tafelove jednadžba:

$$\eta = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \log j_o - \frac{2,303RT}{\alpha zF} \log j \quad (5.13)$$

Za $\eta_a = 0$ vrijedi $j = j_0$ pa se iz sjecišta Tafelovog pravca s pravcem $\eta_a = 0$ može izračunati gustoća struje izmjene (slika 5.4).

Iz nagiba $b = \frac{\Delta\eta_a}{\Delta\log|j|} = \frac{2,303RT}{\alpha nF}$ može se izračunati koeficijent simetrije, α ukoliko je

poznat broj izmijenjenih elektrona, n ili obrnuto, i izvesti zaključci o mehanizmu elektrodnog procesa (vidi tablicu 5.1).



Slika 5.4. Shematski prikaz određivanja gustoće struje izmjene i Tafelovog nagiba iz eksperimentalno određene katodne polarizacijske krivulje.

Zadatak:

- a) Na temelju izmjerene pH vrijednosti $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopine H_2SO_4 izračunati reverzibilni potencijal, E_r za RRV na nikal elektrodi. Dobivenu vrijednost potencijala treba iskazati u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu (SVE) i zasićenu kalomel elektrodu (ZKE).
- b) Snimiti $\log |I|$ vs. E polarizacijsku krivulju za reakciju razvijanja vodika na nikal elektrodi u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini H_2SO_4 u granicama potencijala od -250 mV do -800 mV , brzinom promjene potencijala, $\nu = 1 \text{ mVs}^{-1}$.
- c) Odrediti gustoću struje izmjene, j_0 .
- d) Odrediti Tafelov nagib, b_K .
- e) Na temelju dobivenih kinetičkih parametara prokomentirati;
 - a. mehanizam RRV na Ni katalizatoru u kiselom mediju
 - b. brzinu RRV na Ni katalizatoru usporediti s brzinom RRV na Pt katalizatoru, uz iste eksperimentalne uvjete.

Izvedba mjerenja

Mjerenja se izvode na aparaturi koja se sastoji od uređaja za polarizaciju – potencijostata (Wenking Potentiostat PCA 72 H), generatora naponske pobude (Wenking Model VSG 72), pretvornika linearnog u logaritamski izlaz struje (Wenking Current Sink MLS 81) i elektrokemijskog reaktora.

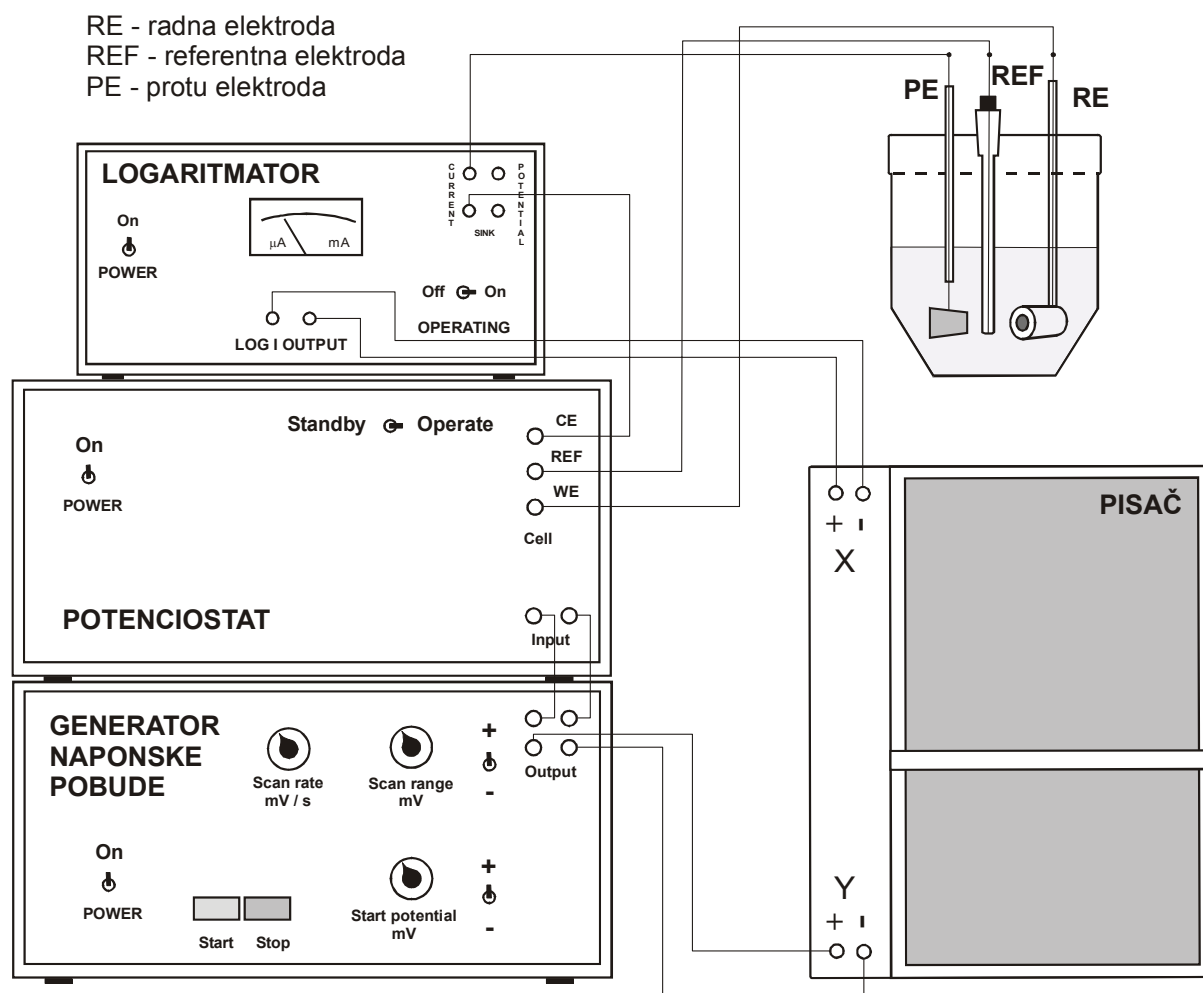
Elektrokemijski reaktor sadrži troelektrodni sustav:

- radnu elektrodu izrađenu od spektrografski čistog polikristaliničnog nikla, geometrijske površine, $A = 0,312 \text{ cm}^2$,
- protu elektrodu - platinski lim, te

- referentnu elektrodu – zasićenu kalomel elektrodu (ZKE), čiji je potencijal za 0,242 V pozitivniji od potencijala standardne vodikove elektrode (SVE).

Prije mjerenja radnu Ni elektrodu treba mehanički obraditi brušenjem, SiC brusnim papirom gradacije 1000. Nakon mehaničke obrade elektrodu temeljito isprati destiliranom vodom. U elektrokemijski reaktor uliti otopinu $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Spojiti elektrode na aparaturu prema shemi prikazanoj na slici 5.5. Nakon kontrole ispravnosti spoja uključiti mrežni prekidači na sva četiri instrumenta. Potom pripremiti pisac za registriranje struja – potencijal karakteristike.



Slika 5.5. Shema spajanja aparature za snimanje polarizacijskih krivulja ($\log I$ vs. E).

Podešavanje pisača:

- namještanje nule: Uključi se prekidač *Record* te se istovremenim pritiskanjem prekidača *Zero* za X i Y osi potencimetrima namjesti nulti položaj u gornjem desnom kutu milimetarskog papira.
- namještanje X i Y osi: Potencimetrom se na X osi namjesti vrijednost potencijala $-0,2 \text{ V cm}^{-1}$, a na Y osi vrijednost $0,05 \text{ Vcm}^{-1}$.

Podešavanje mjernih parametara na generatoru funkcije:

- početni potencijal: -250 mV ,
- krajnji potencijal: -800 mV ,
- brzina promjene potencijala s vremenom: $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

Mjerenje struje u ovisnosti o potencijalu započinje sljedećim radnjama: prebacuje se prekidač na potenciostatu iz položaja *Standby* u položaj *Operate*, pritiska se tipka *Start* na generatoru funkcije i istovremeno se spušta pero na papir pisača čime počinje bilježenje struja potencijal karakteristike brzinom od 1 mVs^{-1} . Po završetku mjerenja obavljaju se sljedeće operacije: pritisne se tipke *Stop*, podigne pero, prekidač potenciostata prebaci se u položaj *Standby*, isključi se mrežni prekidač napajanja. Čelija se pažljivo odspoji od mjernog sustava, isprazni, te dobro ispere u destiliranoj vodi kao i elektrode.

Napomene za rad:

1. Spojiti aparaturu i početi mjerenje isključivo u prisutnosti demonstratora ili asistenta.
2. Nakon stavljanja u rad (*Operate* položaj) stalno paziti na signal *Overload*. U slučaju da počne svijetliti odmah isključiti uređaj i pozvati asistenta.
3. Nikako ne dirati priključke na elektrodama za vrijeme položaja *Operate* na potenciostatu.
4. Pažljivo rukovati elektrodama, posebno referentnom elektrodom, ćelijom i svim priključcima na ćeliji.

Pitanja za ponavljanje

1. Koja je razlika između heterogene katalize i elektrokatalize?
2. Napišite osnovnu jednadžbu elektrokemijske kinetike?
3. Koji su kinetički parametri reakcije prijelaza naboja?
4. Kako glasi Tafelova jednadžba za katodnu reakciju i koji parametri se mogu izračunati?
5. Koji su mehanizmi reakcije razvijanja vodika?
6. Što prikazuje vulkanska krivulja?
7. Koji materijali su najbolji elektrokatalizatori i zašto?
8. Kako se iz vrijednosti Tafelova nagiba može odrediti mehanizam reakcije razvijanja vodika?

6. ELEKTRODNI PROCES POD DIFUZIJSKOM KONTROLOM

Pod određenim uvjetima elektrodni proces ne mora biti nužno pod aktivacijskom kontrolom čija je pretpostavka neograničen dotok elektronskih donora i/ili akceptora iz otopine do elektrode na kojoj sudjeluju u elektrodnoj reakciji (dotok elektrona iz metala nije ograničen). Elektrodni proces može djelomično ili u potpunosti ovisiti o difuziji potencijal odredbenih iona do površine ili od površine elektrode. Ako su aktivacijski i difuzijski utjecaji usporedivi, govorimo o mješovitoj **aktivacijsko-koncentracijskoj** kontroli reakcije.

U nekim je sustavima utjecaj aktivacijskog prenapona moguće u potpunosti isključiti pa kažemo da je proces pod **difuzijskom kontrolom**. Primjeri takvih sustava su oni u kojima je reakcija prijenosa naboja na elektrodi uvijek u ravnoteži, jer se odvija izuzetno brzo, odnosno gustoća struje izmjene, j_0 za tu reakciju jako je velika. U takvom sustavu cjelokupni prenapon je izravna posljedica odstupanja površinske koncentracije elektron akceptora od koncentracije u masi otopine.

Prije početka reakcije, dok je $j = 0$, koncentracija elektroaktivne vrste uz površinu elektrode jednaka je onoj u masi otopine $c_{x=0} = c_0$ (slika 6.1), pa je:

$$\Delta\varphi_{\text{rev}} = \Delta\varphi_{\text{rev}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_0 \quad (6.1)$$

$\Delta\varphi_{\text{rev}}^0$ - ravnotežni (reverzibilni) potencijal u standardnom stanju, V
 c_0 - koncentracija reaktanta u masi otopine (mol dm^{-3}),

Površinska koncentracija elektron akceptora, $c_{x=0}$ zbog nedovoljne opskrbe tijekom odvijanja reakcije nije jednaka koncentraciji u masi otopine, c_0 , već manja (slika 6.1), te će razlika potencijala koja se uspostavlja na granici faza biti će jednaka:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_{\text{rev}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_{x=0} \quad (6.2)$$

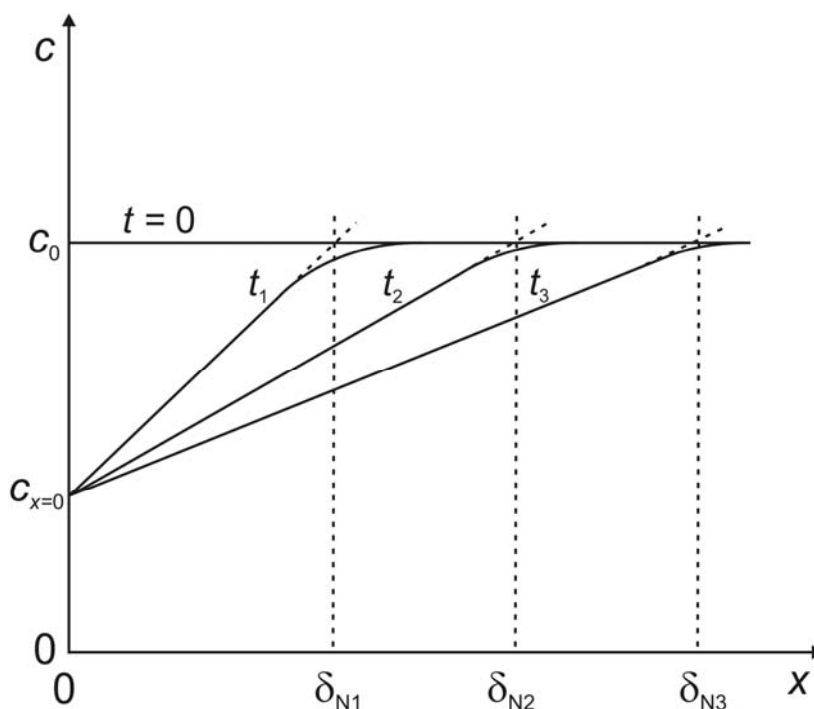
gdje je $c_{x=0}$ koncentracija reaktanta na površini elektrode (mol dm^{-3}),

Difuzijski prenapon definira se kao:

$$\eta_d = \Delta\varphi - \Delta\varphi_{\text{rev}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{x=0}}{c_0} \quad (6.3)$$

gdje je η_d difuzijski prenapon, V.

Budući da je u navedenom slučaju koncentracija, $c_{x=0}$ zbog odvijanja elektrodne reakcije uvijek manja od koncentracije, c_0 , predznak koncentracijske polarizacije je negativan.



Slika 6.1. Shematski prikaz koncentracijskih profila aktivne vrste prilikom uspostave stacionarnog stanja pri nekoj vrijednosti prenapona.

Na slici 6.1 vidi se da se koncentracijski profil proteže u otopinu za iznos δ_N koji predstavlja debljinu, tzv. **Nernstovog difuzijskog sloja**. U **Nernstovoj aproksimaciji** približno vrijedi da je gradijent koncentracije jednak $(c_0 - c_{x=0}) / \delta_N$, a iznos δ_N je određen sjecištem tangente na profil koncentracija blizu elektrode i pravca c_0 . Profil je vremenski ovisan i proteže se sve dublje u otopinu dok ne dosegne stacionarnu vrijednost. U nemiješanim otopinama sa nedefiniranom hidrodinamikom, vrijednost δ_N prilično je neodređena. Male razlike u gustoći elektrolita nastale zbog odvijanja elektrokemijskog procesa uzrokuju mikroskopske konvekcijske efekte što ograničava stacionarnu vrijednost δ_N na otprilike 0,5 mm, a vrijeme postizanja stacionarnog stanja na oko 1 min. Kada je otopina miješana, δ_N postiže dobro definiranu vrijednost reda veličine 10^{-4} cm, a stacionarno stanje uspostavlja se unutar 1 s.

U stacionarnom stanju, profil koncentracije i struja koja prolazi kroz granicu faza ne mijenjaju se u vremenu. Struja kroz granicu faza odgovara dotoku sudionika elektrodne reakcije na površinu, te prema prvom Fickovom zakonu difuzije vrijedi:

$$\frac{j}{nF} = J_D = \mp D \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} = \frac{c_0 - c_{x=0}}{\delta_N} \quad (6.4)$$

- D - difuzijska konstanta aktivne vrste, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
 J_D - tok aktivne vrste, $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
 x - udaljenost od elektrode, m
 δ_N - debljina Nernstovog difuzijskog sloja, m

Kod dovoljno visokih prenapona, struja je tako velika da $c_{x=0}$ pada na nulu. Uvrštavanjem u jednadžbu (6.5) i pod pretpostavkom da je postignut uvjet $c_{x=0} = 0$ (reaktant koji dospije na površinu odmah ulazi u reakciju prijenosa naboja), dobiva se za **graničnu gustoću struje difuzije**:

$$j_{gr} = \mp \frac{DnFc_0}{\delta_N} \quad (6.5)$$

- j_{gr} - granična gustoća struje difuzije, A m^{-2}
 δ_N - debljina Nernstovog difuzijskog sloja, m

Gornji predznak u jednadžbama (6.4) i (6.5) odnosi se na anodnu reakciju jer je u tom slučaju tok reaktanta na površinu elektrode obrnut smjeru struje (slika 5.1 c), a donji predznak odnosi se na katodnu reakciju. Predznaci zamjenjuju mjesta ako se umjesto reakcije ograničene dotokom aktivne vrste na površinu razmatra reakcija ograničena difuzijom reaktanta od površine elektrode.

Bez obzira na brzinu uspostavljanja stacionarnog stanja kod potenciostatske polarizacije, u vremenu dok ono još nije uspostavljeno, funkcionalna ovisnost koncentracije o udaljenosti od elektrode mijenja se u vremenu, a može se izračunati rješavanjem diferencijalne jednadžbe (drugog Fickovog zakona):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (6.6)$$

gdje je t vrijeme, s. Rubni uvjeti za rješavanje ove jednadžbe su:

$$\begin{aligned}
 t = 0, \quad x \geq 0, \quad c &= c_0 \\
 t > 0, \quad x \rightarrow \infty, \quad c &= c_0 \\
 t > 0, \quad x = 0, \quad c &= c_{x=0}
 \end{aligned} \quad (6.7)$$

Rješavanjem jednadžbe dobiva se za gradijent koncentracije u $x = 0$:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{c_0 - c_{x=0}}{(\pi Dt)^{1/2}} \quad (6.8)$$

Usporedbom s jednadžbom (6.4) dobiva se za vremensku ovisnost debljine Nernstovog sloja:

$$\delta_N = (\pi Dt)^{1/2} \quad (6.9)$$

Nernstov sloj će se širiti sve do trenutka uspostave prirodne konvekcije (30 - 60 s).

Jednadžba (6.4) vrijedi i kad se koncentracijski profil mijenja u vremenu, ali za svaku pojedinačnu vrijednost struje koja se postiže u odgovarajućem infinitezimalno malom trenutku vremena. Uvrštavanjem jednadžbe (6.8) u (6.4), dobiva se struja u ovisnosti o vremenu tijekom uspostave stacionarnog stanja:

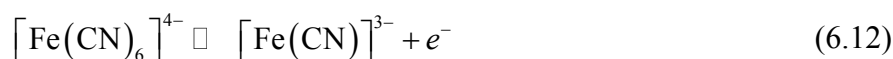
$$j = nF \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \frac{c_0 - c_{x=0}}{t^{1/2}} \quad (6.10)$$

Ovisnost struje o vremenu prikazana je na slici 5.4 a). Ako je granica faza polarizirana na dovoljno veliku vrijednost prenapona uspostaviti će se granična gustoća struje difuzije $c_{x=0} = 0$. Iz nagiba pravca j vs. $t^{-1/2}$ može se izračunati difuzijska konstanta, D , primjenom Cottrellove relacije:

$$j = \frac{nFD^{1/2}c_0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (6.11)$$

6. a) STACIONARNA LINEARNA DIFUZIJSKA POLARIZACIJA

Proučavanje stacionarne linearne difuzijske polarizacije moguće je provesti mjerenjem polarizacijske krivulje u miješanom elektrolitu u kojem je debljina Nernstovog difuzijskog sloja vrlo mala ($\delta_N \approx 10^{-4}$ cm), pa se stacionarno stanje sustava pri svakoj vrijednosti napona polarizacije uspostavlja vrlo brzo. Ako je odabrana elektrokemijska reakcija koja se odvija na granici faza elektrode i elektrolita vrlo brza, odnosno ima veliku gustoću struje izmjene, tada će se ona bez obzira na polarizaciju elektrode uvijek nalaziti u ravnoteži, a ukupan prenapon biti će jednak difuzijskom prenaponu. Primjer takvog redoks sustava je platinska elektroda u otopini $K_4[Fe(CN)_6]$. Budući da je $K_4[Fe(CN)_6]$ kompleksna sol, u otopini disocira na ione K^+ i $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Elektroдна reakcija:



provodi se na inertnoj elektrodi od platine koja ne sudjeluje u reakciji, osim kao izvor i ponor elektrona. Ova reakcija, dakle predstavlja primjer elektrokemijske reakcije u kojoj dolazi do izmjene elektrona (a ne iona) kroz međufaznu granicu.

Utjecaj difuzije na oblik polarizacijske krivulje može se izvesti razmatranjem utjecaja koncentracije na Butler-Volmerovu jednadžbu (5.7). Ako pretpostavimo da difuzija utječe na anodnu reakciju, tada za anodnu komponentu struje možemo pisati:

$$j_a = j_0 \left(\frac{c_0}{c_{x=0}} \right) e^{\frac{(1-\alpha)\eta_a F}{RT}} \quad (6.13)$$

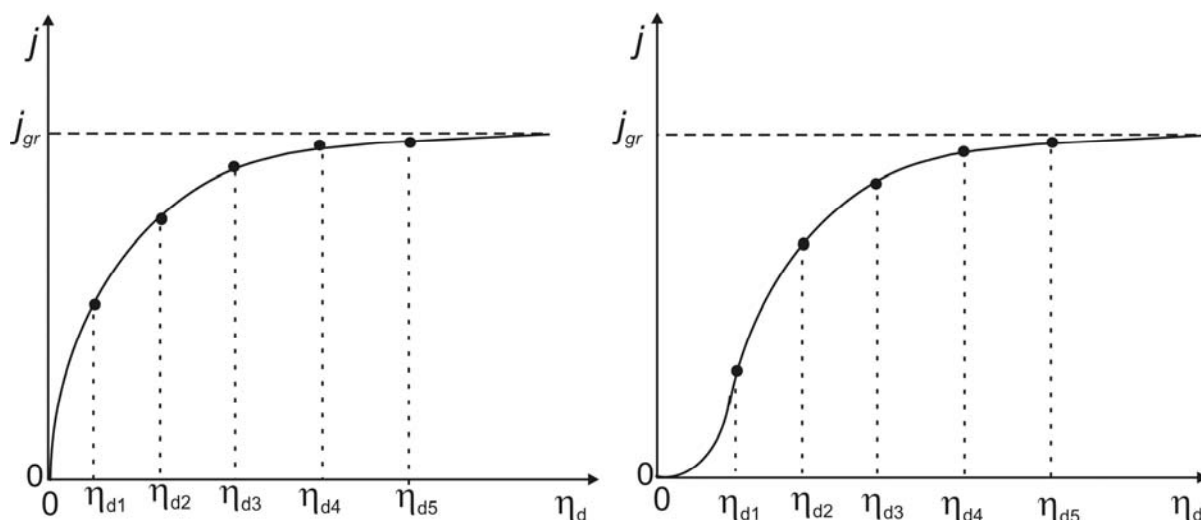
jer prema jednadžbi (5.6) gustoća struje izmjene u sebi sadrži faktor koncentracije.

Uvrštavanjem jednadžbe (6.5) u jednadžbu (6.4) dobiva se:

$$\frac{c_{x=0}}{c_0} = 1 - \frac{j}{j_{gr}} \quad (6.14)$$

Uvrštavanjem u jednadžbu (6.13), dobiva se struja u ovisnosti o prenaponu kod miješane difuzijsko-koncentracijske polarizacije koja iznosi:

$$j = \frac{j_0 e^{\frac{\alpha \eta F}{RT}}}{1 + \frac{j_0}{j_{gr}} e^{\frac{\alpha \eta F}{RT}}} \quad (6.15)$$



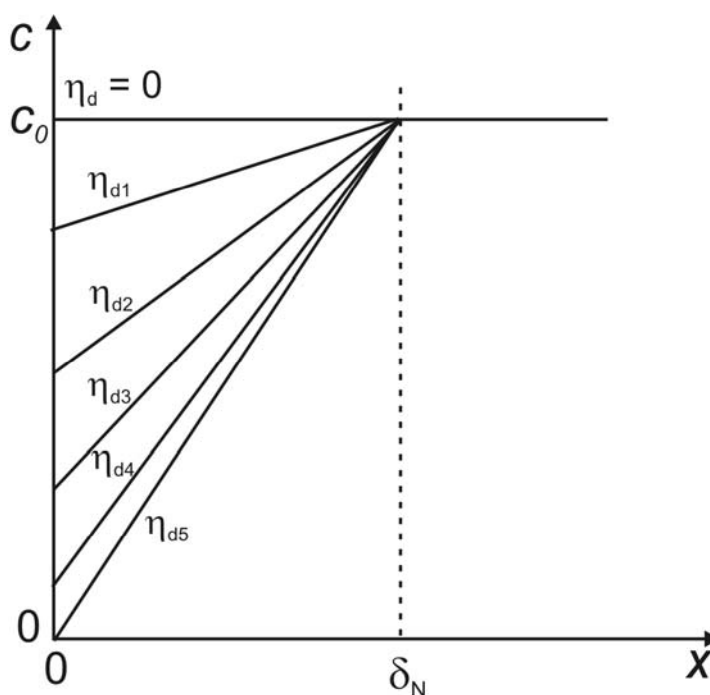
Slika 6.2. Shematski je prikazana ovisnost gustoće struje o prenaponu elektrode kod difuzijske i mješovite aktivacijsko-difuzijske kontrole anodne elektrodne reakcije.

U slučaju kada je gustoća struje izmjene elektrokemijske reakcije jako velika vrijedi jednačba (6.3), pa se uvrštavanjem jednačbe (6.14) dobiva za difuzijski prenapon:

$$\eta_d = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{gr}} \right) \quad (6.16)$$

Na slikama 6.2 a) i b) shematski je prikazana ovisnost gustoće struje o prenaponu elektrode kod difuzijske (jednačba (6.16)) i mješovite aktivacijsko-difuzijske kontrole (jednačba (6.15)) reakcije. Koncentracijski gradijent mijenja se tijekom polarizacije kao što je shematski prikazano na slici 6.3.

Pri nekoj vrijednosti prenapona uspostavlja se granična gustoća struje difuzije prema jednačbi (6.5), odnosno $c_{x=0}$ postaje jednaka nuli. Daljnjom polarizacijom elektrode ne dolazi do porasta struje jer se postigla granična vrijednost, j_{gr} .



Slika 6.3. Koncentracijski profili aktivne vrste uz površinu elektrode pri različitim vrijednostima prenapona u miješanom elektrolitu.

Tablica 6.1. Vrijednosti difuzijskih koeficijenata različitih elektroaktivnih vrsta

Elektroaktivna vrsta	Elektrolit	$D \times 10^6 / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,1 M KCl	6,5
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$		7,6
Ag^+	0,1 M KNO_3	15,5
Pb^{2+}		10,0
Cd^{2+}		7,3
Fe^{2+}	1 M HClO_4	6,5
Fe^{3+}		5,5

Zadatak:

- a) Izmjeriti anodnu polarizacijsku krivulju za Pt elektrodu u otopini $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ koncentracije, $c = \underline{\hspace{2cm}}$ mol dm^{-3} u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl
- b) Iz grafičkog prikaza odrediti gustoću granične struje, $j_{\text{gr}} = \underline{\hspace{2cm}}$ mA cm^{-2} , a zatim izračunati debljinu Nernstovog graničnog sloja, $\delta_{\text{N}} = \underline{\hspace{2cm}}$ μm uzevši vrijednost konstante difuzije određene u vježbi 6.b).

Izvedba mjerenja

Elektrolit:

$0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ otopina $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl.

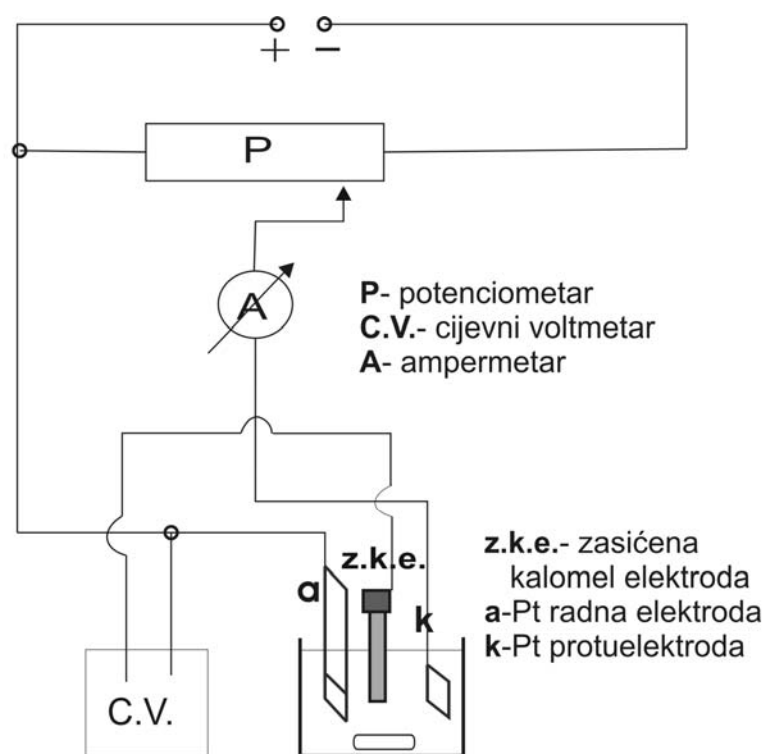
Elektrode:

Radna elektroda (anoda): platina
Protuelektroda (katoda): platinski lim
Referentna elektroda: zasićena kalomel elektroda (ZKE).

Elektrokemijski reaktor napuni se elektrolitom zadane koncentracije. Referentna elektroda se izvadi iz zasićene otopine KCl, ispere destiliranom vodom i stavi u reaktor u za to predviđeno mjesto. Strujni krug se spoji prema priloženoj shemi (slika 6.4). Radna elektroda (platina) se spaja na pozitivni (+) pol izvora istosmjernog napona (akumulatora) kao anoda, dok se protuelektroda (platinski lim) spaja na negativni (-) pol akumulatora kao katoda. Uključivanjem magnetske miješalice snažnim i konstantnim miješanjem otopine postiže se uvjet stacionarne difuzijske polarizacije.

Nakon spajanja aparature i stabilizacije elektrode tijekom 5 minutnog miješanja pristupa se mjerenju. Akumulator služi za polarizaciju elektrode, dok se potencijal na radnoj elektrodi regulira promjenjivim otpornikom (potenciometrom). Na voltmetru se očitava potencijal radne elektrode (u odnosu na referentnu elektrodu), dok se na ampermetru očitava struja koja teče kroz radnu elektrodu. Počev od potencijala, pri struji jednakoj 0, potencijal se povećava u koracima od 20 ili 50 mV u anodnom smjeru, tj. prema pozitivnijim vrijednostima potencijala.

Očitavaju se i bilježe parovi vrijednosti struja – potencijal sve dok struja ne postane konstantna (kada se dosegne potencijal od 1 V treba prekinuti mjerenje).



Slika 6.4. Shematski prikaz aparature za polarizacijska mjerenja.

Po završetku mjerenja potrebno je konstruirati graf ovisnost struje o potencijalu iz koje se može očitati vrijednost granične struje, j_{gr} . Iz dobivene vrijednosti granične struje, j_{gr} pomoću jednadžbe (6.5) potrebno je izračunati debljinu difuzijskog sloja, δ_N . Vrijednost difuzijskog koeficijenta, D dobije se iz mjerenja granične struje u uvjetima nestacionarne linearne difuzijske polarizacije u istom elektrokemijskom sustavu (vježba 6.b).

Napomene:

1. Prije spajanja aparature na izvor struje (ispravljač) treba pozvati demonstratora ili asistenta da provjeri ispravnost spojeva.
2. Nakon završetka mjerenja elektrode i elektrokemijski reaktor treba isprati destiliranom vodom, a posude oprati i isprati destiliranom vodom.
3. Pri punjenju i pražnjenju ćelije paziti na magnetsko miješalo.

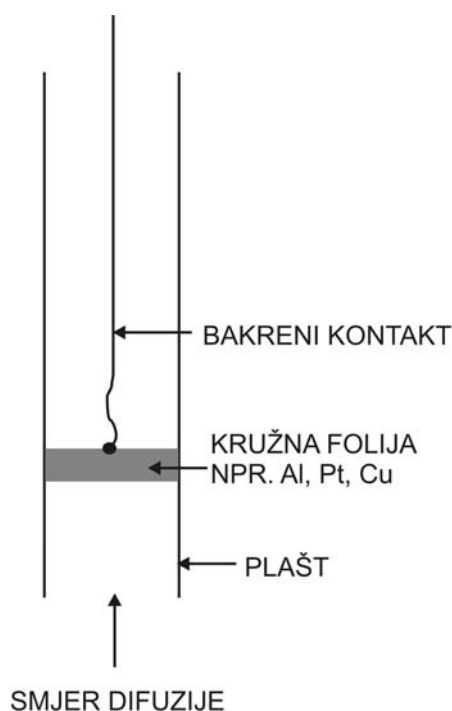
4. Referentnu elektrodu potrebno je držati cijelo vrijeme okomito i temeljito isprati svaki put destiliranom vodom prije stavljanja u elektrokemijski reaktor ili odlaganja u posudu sa zasićenom otopinom KCl.

Pitanja za ponavljanje:

1. Kada se na elektrodi uspostavlja ravnotežni potencijal?
2. Što znači polarizirana elektroda i što je prenapon?
3. Zbog čega dolazi do pojave difuzijskog prenapona?
4. Kako se definiraju koncentracijski gradijent i debljina difuzijskog sloja u Nernstovoj aproksimaciji?
5. Kako se uspostavlja stacionarno stanje elektrodnog procesa pod difuzijskom kontrolom u ne miješanom elektrolitu?
6. Što je to granična gustoća struje difuzije i pod kojim uvjetima se postiže?
7. Opišite utjecaj difuzije na oblik polarizacijske krivulje u sustavu u kojem je reakcija prijenosa naboja u ravnoteži, a difuzijski proces u stacionarnom stanju (miješani elektrolit).
8. Opišite način mjerenja i shemu aparature za mjerenje stacionarne linearne difuzijske polarizacije.

6. b) NESTACIONARNA LINEARNA DIFUZIJSKA POLARIZACIJA

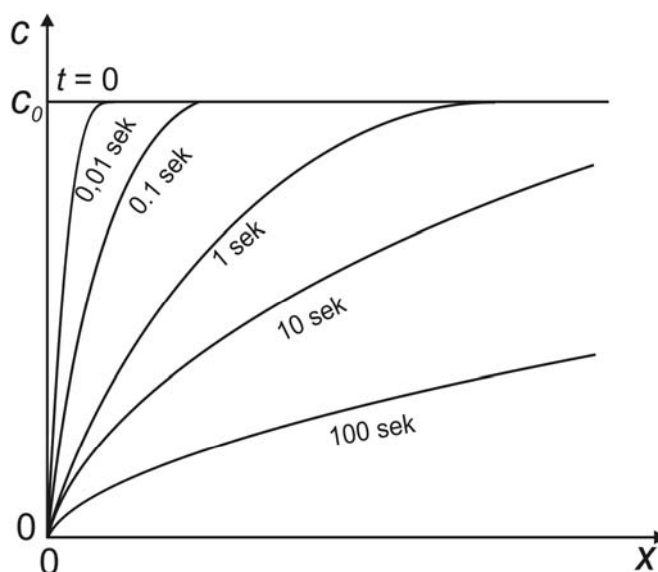
Nestacionarnu linearnu polarizaciju moguće je proučavati na elektrodi konstruiranoj kao što je prikazano na slici 6.5.



Slika 6.5. Elektroda za ispitivanje utjecaja nestacionarne linearne difuzije na elektrodnu reakciju.

Elektroda se sastoji od kružne metalne folije koja je postavljena vodoravno u staklenu cijev. Plašt oko elektrode omogućava difuziju u okomitom smjeru a eliminira periferalne doprinose. Plašt treba biti dužine tek nekoliko milimetara, odnosno tek nekoliko puta duži od difuzijskog sloja, jer kod predugačkih plašteva dolazi do nastajanja zračnih džepova i mjehurića. Pokazalo se da se oksidacijom ferocijanida postiže odlično slaganje teoretske ovisnosti struje o vremenu prema jednadžbi (6.8) i eksperimentalnih rezultata. Nastali fericijanid manje je gustoće od ferocijanida, pa ne dolazi do uspostave gradijenata gustoće do te mjere kao u nekim drugim sustavima u kojima zbog mikrokonvekcije dolazi do brze uspostave stacionarnog stanja.

Primijenjeni potencijal je u području granične gustoće struje difuzije, pa se profil koncentracija mijenja u vremenu kao što je shematski prikazano na slici 6.6.

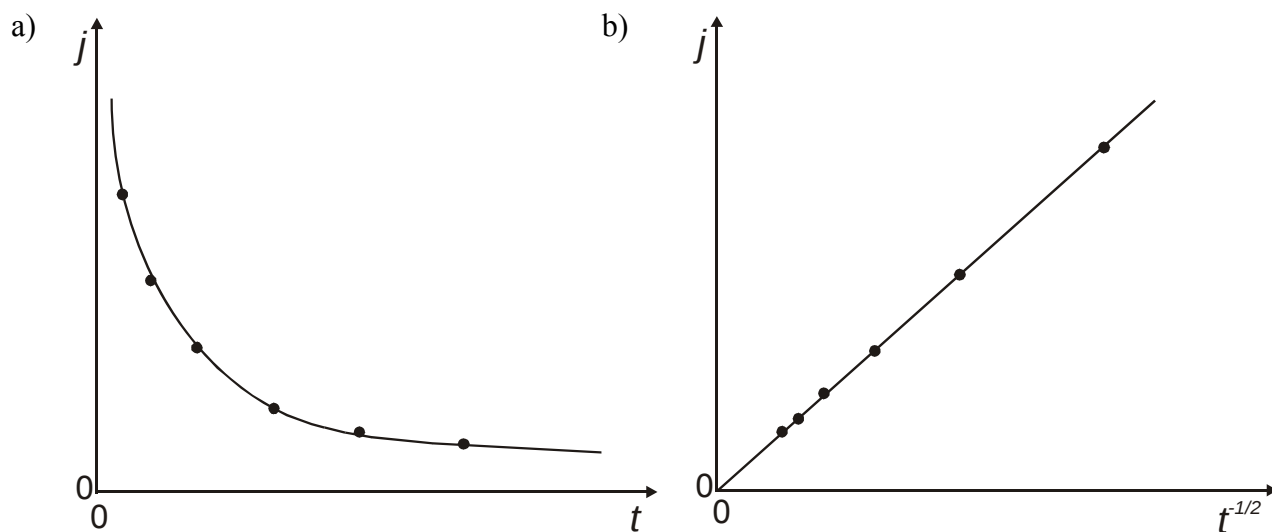


Slika 6.6. Promjena koncentracije kao funkcija udaljenosti od elektrodne površine za različita vremena polarizacije.

U vremenu $t = 0$ koncentracija na elektrodnoj površini jednaka je onoj u masi otopine, c_0 . Nakon što je narinut odgovarajući potencijal, a vrijeme $t > 0$, površinska koncentracija naglo pada zbog elektrodne reakcije i postaje zanemarivo mala u usporedbi s koncentracijom u masi otopine. Strujni tranzijent u uvjetima nestacionarne linearne difuzijske polarizacije iskazan je Cottrellovom jednadžbom (6.11):

$$j = nF \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \frac{c_0}{t^{1/2}} \quad (6.11)$$

Slike 6.7 a i b prikazuju strujni tranzijent u linearnom i polulogaritamskom sustavu. Iz nagiba pravca na slici 6.7 b može se izračunati difuzijska konstanta D .



Slika 6.7. Shematski prikaz a) ovisnosti gustoće struje o vremenu kod nestacionarne linearne difuzije pri potenciostatskoj polarizaciji elektrode, i b) gustoće struje u ovisnosti o korijenu recipročne vrijednosti vremena.

Zadatak:

- Izmjeriti strujni tranzijent (ovisnost struje o vremenu) pri nestacionarnim uvjetima na Pt elektrodi u otopini $K_4[Fe(CN)_6]$ koncentracije $c = \text{_____ mol dm}^{-3}$, u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl
- Iz grafičke ovisnosti j_{gr} o $t^{-1/2}$ linearnom regresijom odrediti difuzijski koeficijent, D prema jednadžbi (6.17).

Izvedba mjerenja

Elektrolit:

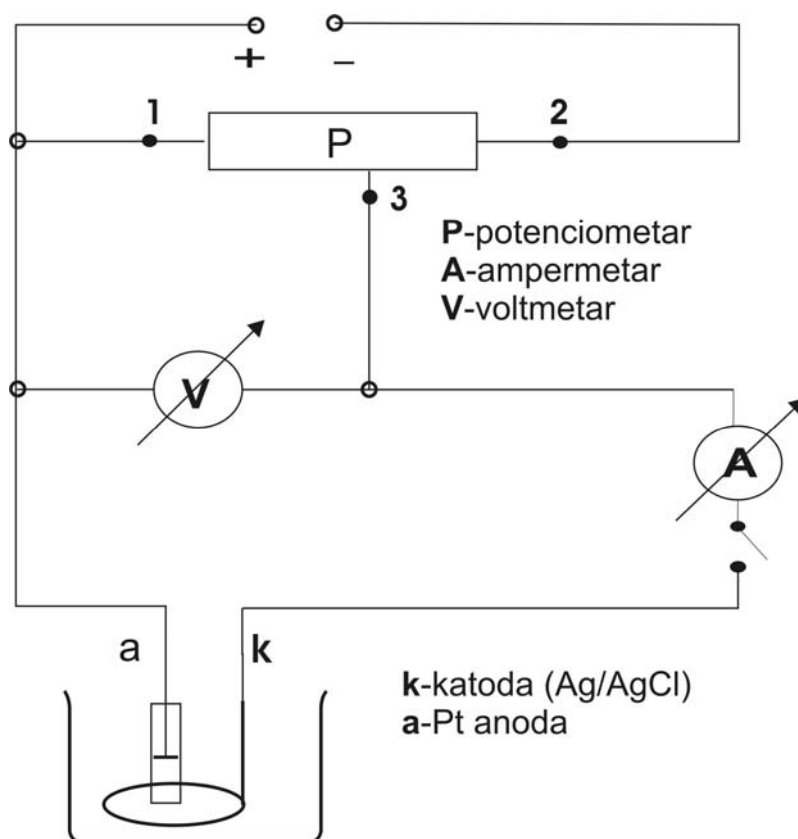
$0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ otopina $K_4[Fe(CN)_6]$ u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl.

Elektrode:

Radna elektroda (anoda): platina u staklenoj cjevčici $A = 0,086 \text{ cm}^2$

Protuelektroda (katoda): klorirana Ag/AgCl elektroda koja je ujedno i referentna elektroda.

Strujni krug se spaja prema shemi na slici 6.8.



Slika 6.8. Shema aparature za snimanje struja-vrijeme tranzijenata u uvjetima nestacionarne linearne difuzije.

U elektrokemijski reaktor od 250 ml ulije se oko 100 ml zadane otopine. S istom otopinom oprezno se pipetom napuni okrenuta staklena cjevčica u kojoj se nalazi radna elektroda (slika 6.5) da bi se izbjegli zračni mjehurići. Zatim se elektroda oprezno okrene i pažljivo stavi u elektrokemijski reaktor.

Kad je aparatura spojena na akumulator prekidač mora ostati isključen. Pomoću potenciometra se namjesti potencijal na vrijednost 0,8 V prema Ag/AgCl elektrodi. Tijekom mjerenja treba vrijednost napona kontrolirati i po potrebi podešavati na taj iznos.

Skala mikroampermetra se postavi na mjerno područje 75 μA . Nakon toga se istovremeno uključi prekidač i zaporna ura. Očitavanja vrijednosti prvih par minuta struja se očitava svakih 15 s jer se vrijednost struje vrlo brzo mijenja. Ukoliko kazaljka na ampermetru pokazuje premalu struju potrebno je povećati osjetljivost odabirom mjernog područja od 30 μA , odnosno 15 μA . Kad se struja počne sporije mijenjati vrijednosti se očitavaju svakih

30 s, odnosno svakih 60 s do kraja mjerenja. Mjerenje je gotovo kad se u tri uzastopna očitavanja struja razlikuje za manje od $0,1 \mu\text{A}$.

Očitane vrijednosti jakosti struje preračunaju se u gustoću struje (uzimajući u obzir površinu elektrode). Gustoće struje prikaže se grafički, a) u ovisnosti o vremenu i b) u ovisnosti o recipročnoj vrijednosti korijena vremena. Iz nagiba te ovisnosti treba odrediti difuzijski koeficijent, D za ione $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}$, prema Cottrelllovoj relaciji.

Napomene:

1. Prije spajanja aparature na izvor struje (ispravljač) treba pozvati demonstratora ili asistenta da provjeri ispravnost spajanja.
2. Obratiti pažnju da prilikom punjenja cjevčice u kojoj je fiksirana Pt-anoda ne ostane mjehurić zraka u cjevčici, jer će se tada prekinuti strujni krug.
3. Nakon završetka mjerenja elektrode i elektrokemijski reaktor treba isprati destiliranom vodom.

Pitanja za ponavljanje

1. Kada se na elektrodi uspostavlja ravnotežni potencijal?
2. Što znači polarizirana elektroda i što je prenapon?
3. Zbog čega dolazi do pojave difuzijskog prenapona?
4. Kako se definiraju koncentracijski gradijent i debljina difuzijskog sloja u Nernstovoj aproksimaciji?
5. Kako se uspostavlja stacionarno stanje elektrodnog procesa pod difuzijskom kontrolom u ne miješanom elektrolitu?
6. Koja jednažba omogućuje izračunavanje ovisnosti koncentracijskog profila aktivne vrste o vremenu kada se elektrodni proces odvija u nestacionarnim uvjetima pod utjecajem difuzije pri potencijastatskoj polarizaciji elektrode?
7. Kako struja i debljina Nernstovog difuzijskog sloja ovise o vremenu kod nestacionarne linearne difuzijske polarizacije pri potencijastatskoj polarizaciji elektrode?
8. Kakva je konstrukcija elektrode koja omogućava proučavanje fenomena nestacionarne linearne difuzijske polarizacije?
9. Opišite način mjerenja i shemu aparature za mjerenje nestacionarne linearne difuzijske polarizacije.

7. KULOMETRIJSKA TITRACIJA: ODREĐIVANJE ASKORBINSKE KISELINE (C-VITAMINA)

Elektroanalitičke metode čine skupinu analitičkih postupaka kod kojih se informacije o koncentraciji ili nekom drugom, na primjer termodinamičkom podatku određivane molekulske ili ionske vrste dobiva posredstvom analognih električnih veličina napon, struje ili naboja. U zadnja dva desetljeća elektronička instrumentacija omogućila je nagli razvoj i primjenu elektroanalitičkih tehnika.

Teorijske osnove

Izravna kulometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se količina (koncentracija) izreagirane specije (tvari) na elektrodi u kulometrijskoj ćeliji utvrđuje mjerenjem električnog naboja potrebnog za kvantitativnu promjenu oksidacijskog stanja te specije. Određivana specija izlučuje se na radnoj elektrodi (na primjer $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$) ili ostaje u otopini u promijenjenom oksidacijskom stanju (na primjer $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$). **Neizravnom kulometrijskom analizom** naziva se postupak u kojem druga elektroaktivna specija sudjeluje u elektrodnoj reakciji, a produkt te elektrodne reakcije kvantitativno reagira s određivanom tvari u kulometrijskoj ćeliji. Taj postupak često se naziva i **kulometrijska titracija**.

Kulometrijska analiza može se provoditi **uz kontrolu potencijala** radne elektrode ili **kontrolu jakosti struje**.

Zakovitosti kulometrijske analize

Kulometrijska analiza temelji se na **Faradayevom zakonu** elektrolize, koji se iskazuje sljedećom relacijom:

$$Q = zFn = zF \frac{m}{M} \quad (7.1)$$

- n - količina tvari (mol)
 m - masa elektroaktivne tvari (g)
 Q - količina naboja (C)
 M - molarna masa elektroaktivne tvari (g mol^{-1}).

Točnost kulometrijskog mjerenja ovisi o stupnju iskorištenja struje za danu elektrodnu reakciju. Poželjno je da to iskorištenje bude 100%-tno i da se na radnoj elektrodi odvija isključivo elektrodna reakcija na kojoj se temelji kulometrijska analiza.

Količina naboja koja protječe kroz radnu elektrodu integral je trenutane jakosti struje po vremenu od početka elektrolize do njezina završetka i dana je izrazom:

$$Q = \int_{\tau_0}^{\tau_1} j dt \quad (7.2)$$

- j - gustoća struje (A cm^{-2})
 τ_0 i τ_1 - vrijeme početka i završetka elektrolize (s)

Faradayev zakon elektrolize može se, dakle, iskazati kao:

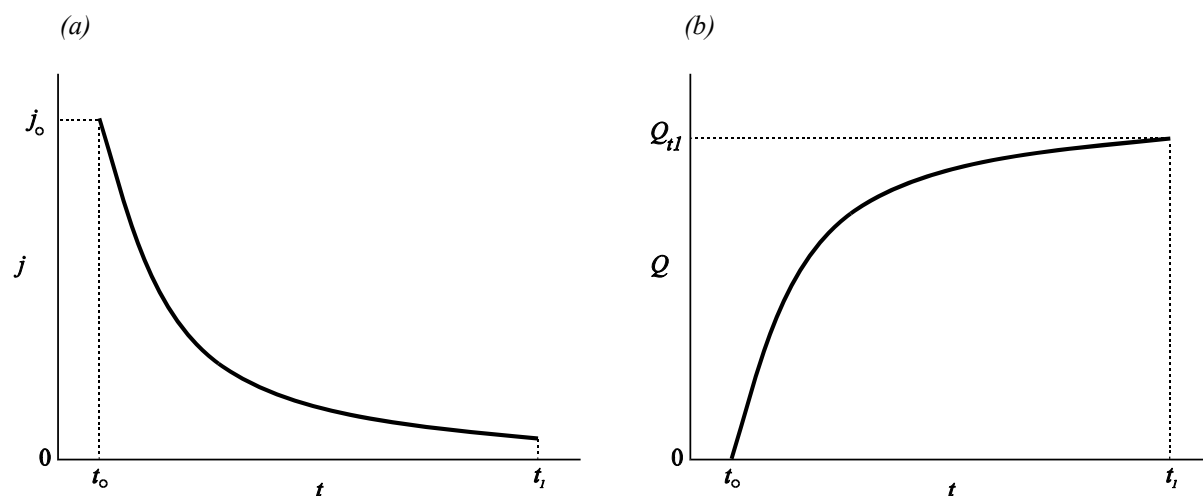
$$m = \frac{M}{zF} \int_{\tau_0}^{\tau_1} j dt \quad (7.3)$$

Primjenom Faradayeva zakona može se izračunati masa odnosno količina određivane tvari izravnim mjerenjem količine naboja, zapravo vrijednosti integrala u relaciji (7.2), odnosno nezavisnim mjerenjem jakosti struje i vremena elektrolize, iz čega se integriranjem struje po vremenu može dobiti količina naboja.

Kulometrija uz kontrolu potencijala radne elektrode

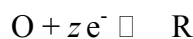
Kulometrijska analiza zasniva se na mjerenju ovisnost struje odnosno količine proteklog naboja o vremenu, uz konstantan potencijal (slika 7.1). Izbor potencijala radne elektrode određuje se na osnovi poznavanja formalnog potencijala elektroaktivne vrste ili na temelju

eksperimentalno utvrđenih j - E krivulja snimljenih u istim uvjetima pri kojima se provodi kulometrijsko mjerenje.



Slika 7.1. Ovisnost promjene struje (a) i naboja (b) o vremenu pri kulometrijskom mjerenju uz kontrolu potencijala radne elektrode.

Na primjer, ako je reakcija redukcije oksidiranog oblika redoks sustava u njegov reducirani oblik dana relacijom:



onda se potencijal radne elektrode, za dani redoks sustav, može iskazati **Nernstovom jednažbom**:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{O}}}{c_{\text{R}}} \quad (7.4)$$

c_{O} i c_{R} -koncentracije oksidiranog i reduciranog oblika elektroaktivne tvari (mol dm^{-3})

E° - formalni potencijal redoks sustava u danoj otopini (V)

R - opća plinska konstanta ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

Struja elektrolize, u kulometriji uz kontrolirani potencijal, eksponencijalno opada s trajanjem elektrolize, vidi sliku 7.1a. Za 99,9%-tno iskorištenje struje trajanje elektrolize mora biti toliko da se vrijednost struje smanji na tisućiti dio početne vrijednosti, odnosno za 99,99%-tno iskorištenje na desettisućiti dio početne vrijednosti struje.

Završetak procesa elektrolize, u kulometriji uz kontrolu potencijala, utvrđuje se prema vrijednosti jakosti struje. Jakost struje je indikator završetka elektrolize. Kao praktični

pokazatelj može se uzeti da je elektroliza završena kad struja elektrolize padne na vrijednost koja je tisućiti dio jakosti struje na početku mjerenja.

Završetak kulometrijske analize može se utvrditi i pomoću, na primjer, selektivne elektrode uronjene u radni prostor kulometrijske ćelije.

Kulometrija uz kontrolu struje

U kulometriju uz kontrolu jakosti struje mjeri se struja i vrijeme potrebno za završetak elektrodnog procesa. Iz izmjerenih vrijednosti računa se količina naboja (7.2), te prema Faradayevom zakonu (7.3) količina određivane tvari.

Kulometrijska ćelija mora sadržavati i indikatorski element kojim se utvrđuje završna točka mjerenja. Za indicaciju završne točke može poslužiti promjena boje dodanog indikatora, promjena potencijala ion-selektivne elektrode, promjena vodljivosti otopine u ćeliji, odnosno promjena jakosti struje kroz nezavisnu indikatorsku elektrodu. Najčešće se koriste potenciometrijska i amperometrijska osjetila, jer omogućuju najjednostavniju izradu automatskih elektroničkih uređaja kojima se struja elektrolize prekine i zaporna ura zaustavi čim se dostigne završna točka mjerenja. Da bi iskorištenje struje bila 100%-tno, jakost struje tijekom mjerenja uvijek mora biti manja od granične struje elektroaktivne vrste (vidi vježbu 6a).

Granična struja ovisi o koncentraciji elektroaktivne tvari u otopini (6.5). Ako je struja elektrolize veća od granične struje, mijenja se potencijal radne elektrode. To omogućuje drugim prisutnim specijama u elektrolitnoj otopini sudjelovanje u elektrodnom procesu.

Tijekom elektrolize koncentracija određivane vrste neprestano se smanjuje. Istovremeno se kontinuirano smanjuje i njezina granična struja. Stoga se u izravnoj kulometriji uz kontrolu struje mora tijekom procesa elektrolize jakost struje smanjivati tako da struja ćelije uvijek bude manja od trenutačne granične struje određivane specije. Elektrolizu, dakle, provodimo kroz određeno vrijeme, t_1 uz struju ćelije, j_1 . Zatim struju skokovito smanjimo na nižu vrijednost, j_2 i određeno vrijeme, t_2 zadržavamo tu struju elektrolize. Nakon toga opet smanjimo struju itd. Broj tih skokovitih promjena jakosti struje ovisi o željenoj točnosti mjerenja. Ukupan naboj suma je naboja uz primijenjene struje elektrolize j_1 , j_2 i j_3 odnosno od početka do kraja elektrolize: $Q = Q_1 + Q_2 + Q_3$.

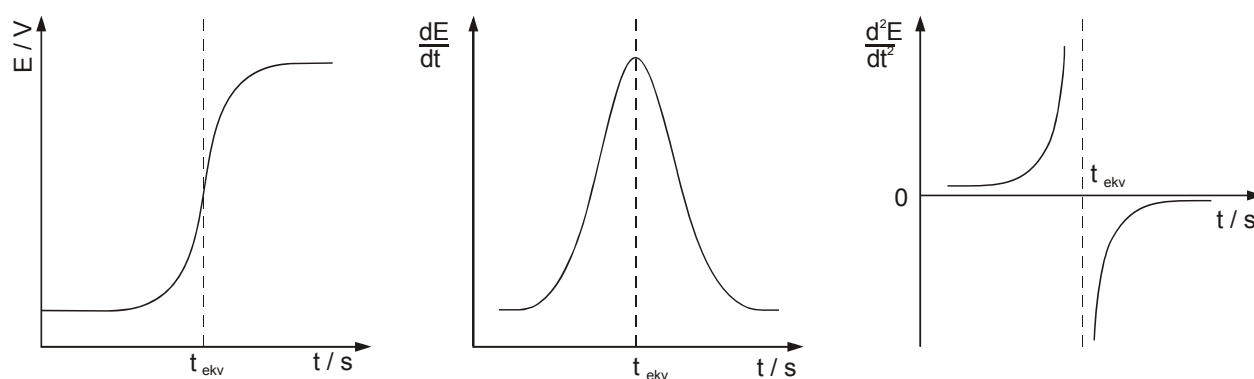
Izravna kulometrija, uz kontrolu struje, mora se provoditi vrlo pažljivo kako bi se izbjegle velike pogreške u mjerenju uzrokovane nepoželjnim, sporednim elektrodnim reakcijama. Stoga se češće u kulometrijskoj analizi koristi metoda **neizravne** odnosno **kulometrijske titracije**.

Kulometrijska titracija

Kulometrijska titracija je metoda kod koje se u ćeliju dodaje druga elektroaktivna tvar iz koje se elektrodnom reakcijom na radnoj (generatorskoj) elektrodi stvara **reagens** koji s odredivanom tvari kemijski reagira.

Struja elektrolize se održava konstantnom tijekom cijelog trajanja kulometrijske analize. Mjeri se količina naboja koja se potroši za stvaranje reagensa koji s odredivanom tvari kvantitativno reagira. Završna točka kulometrijske titracije određuje se potenciometrijski ili indikatorom. Potenciometrijska metoda mnogo je preciznija budući da se temelji na Nernstovoj jednadžbi, koja povezuje koncentraciju odredivane tvari na površini elektrode s njenim potencijalom. Mjeri se promjena potencijala indikatorske elektrode s promjenom koncentracije odredivane tvari tijekom elektrogeneriranja reagensa.

Prema Nernstovoj jednadžbi s promjenom koncentracije odredivane tvari, zbog reakcije s elektrogeneriranim reagensom, mijenja se potencijal indikatorske elektrode. Dobiva se potenciometrijska krivulja čija točka infleksije odgovara završnoj točki titracije. Prvom i drugom derivacijom potenciometrijske krivulje preciznije se određuje završna točka titracije, kao što je vidljivo na slici 7.2.



Slika 7.2. Potenciometrijsko određivanje točke završetka titracije.

Promatramo jedan jednostavan slučaj oksido – redukcijske potencijometrijske titracije u kojoj se Fe^{2+} ioni oksidiraju Ce^{4+} ionima prema reakciji:



Potencijal indikatorske, Pt elektrode uronjene u čistu početnu otopinu Fe^{2+} iona, teorijski bi trebao biti beskonačno mali tj. negativan. Međutim u otopini je uvijek prisutna mala ali konačna koncentracija Fe^{3+} iona tako da je potencijal elektrode dosta negativan, ali nije beskonačno mali. Već prvi dodatak Ce^{4+} iona dovodi do nastajanja Fe^{3+} i Ce^{3+} iona. Potencijal $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ i $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ sustava određen je aktivnostima oksidiranih i reduciranih iona, a budući da su sve četiri vrste iona prisutne u istoj otopini u koju je uronjena indikatorska elektroda u određivanju njenog potencijala sudjeluju svi ioni. Na 25°C za oba sustava se pojedinačno može pisati potencijal indikatorske elektrode:

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + 0,059 \log \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (7.5)$$

$$E = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^\circ + 0,059 \log \frac{a_{\text{Ce}^{4+}}}{a_{\text{Ce}^{3+}}} \quad (7.6)$$

Jednadžba (7.5) dominantna je prije, a jednadžba (7.6) poslije točke završetka titracije.

Ako se sa c_o označi početna koncentracija Fe^{2+} otopine, sa f istitrirani dio Fe^{2+} iona pri nekom stupnju titracije, onda je za svaku točku titracijske krivulje prije točke završetka titracije koncentracija Fe^{2+} i Fe^{3+} iona dana izrazima:

$$c_{\text{Fe}^{2+}} = c_o(1-f) + c_{\text{Ce}^{4+}} \quad (7.7)$$

$$c_{\text{Fe}^{3+}} = c_o f - c_{\text{Ce}^{4+}} = c_{\text{Ce}^{3+}} \quad (7.8)$$

Ako je konstanta ravnoteže velika, reakcija ide gotovo do kraja tako da je koncentracija Ce^{4+} iona, tj. neizreagiranog titranta praktički nula, odnosno puno manja od $c_o f$ ili $c_o(1-f)$. Stoga zanemarujući koncentraciju neizreagiranog Ce^{4+} iona, jednadžbe (7.7) i (7.8) daju odnos koncentracije:

$$\frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}} = \frac{f}{1-f} \quad (7.9)$$

pa je potencijal indikatorske elektrode određen odnosom koncentracija Fe^{3+} i Fe^{2+} iona,

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,059 \log \frac{f}{1-f} \quad (7.10)$$

Za $f = 1$, tj. u završnoj točki titracije, prema jednadžbi (7.7) koncentracija neoksidiranog Fe^{2+} jednaka je koncentraciji neizreagirano Ce^{4+} iona, a isto je i za Fe^{3+} i Ce^{3+} , tj. $c_{\text{Fe}^{2+}} = c_{\text{Ce}^{4+}}$ i $c_{\text{Fe}^{3+}} = c_{\text{Ce}^{3+}}$, pa je

$$\left(\frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}} \right)_{z.t.} = \left(\frac{c_{\text{Ce}^{3+}}}{c_{\text{Ce}^{4+}}} \right)_{z.t.} = K^{\frac{1}{2}}; \quad K = \frac{c_{\text{Fe}^{3+}} c_{\text{Ce}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}} c_{\text{Ce}^{4+}}} \quad (7.11)$$

K - konstanta ravnoteže redoks reakcije.

Stoga je potencijal indikatorske elektrode u završnoj točki:

$$E_{z.t.} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \log K = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} - \frac{0,059}{2} \log K \quad (7.12)$$

a zbrajanjem potencijala

$$2E_{z.t.} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} \quad (7.13)$$

slijedi

$$E_{z.t.} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ}}{2} \quad (7.14)$$

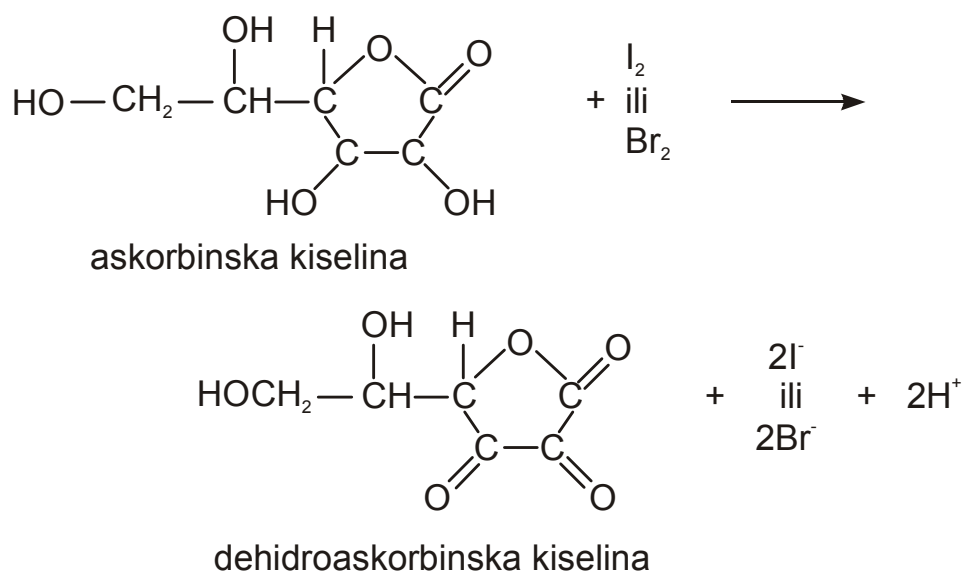
gdje je $E_{z.t.}$ potencijal u završnoj točki, koji je jednak potencijalima $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ i $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}$ u završnoj točki titracije. Iz jednadžbe (7.12) slijedi da je konstanta ravnoteže jednaka:

$$K = 10 \cdot \exp \frac{E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ}}{0,059} \quad (7.15)$$

Na isti način se mogu razmatrati i druge redoks titracije, pa se može doći do odgovarajućih izraza za potencijal u završnoj točki titracije ili konstantu brzine reakcije.

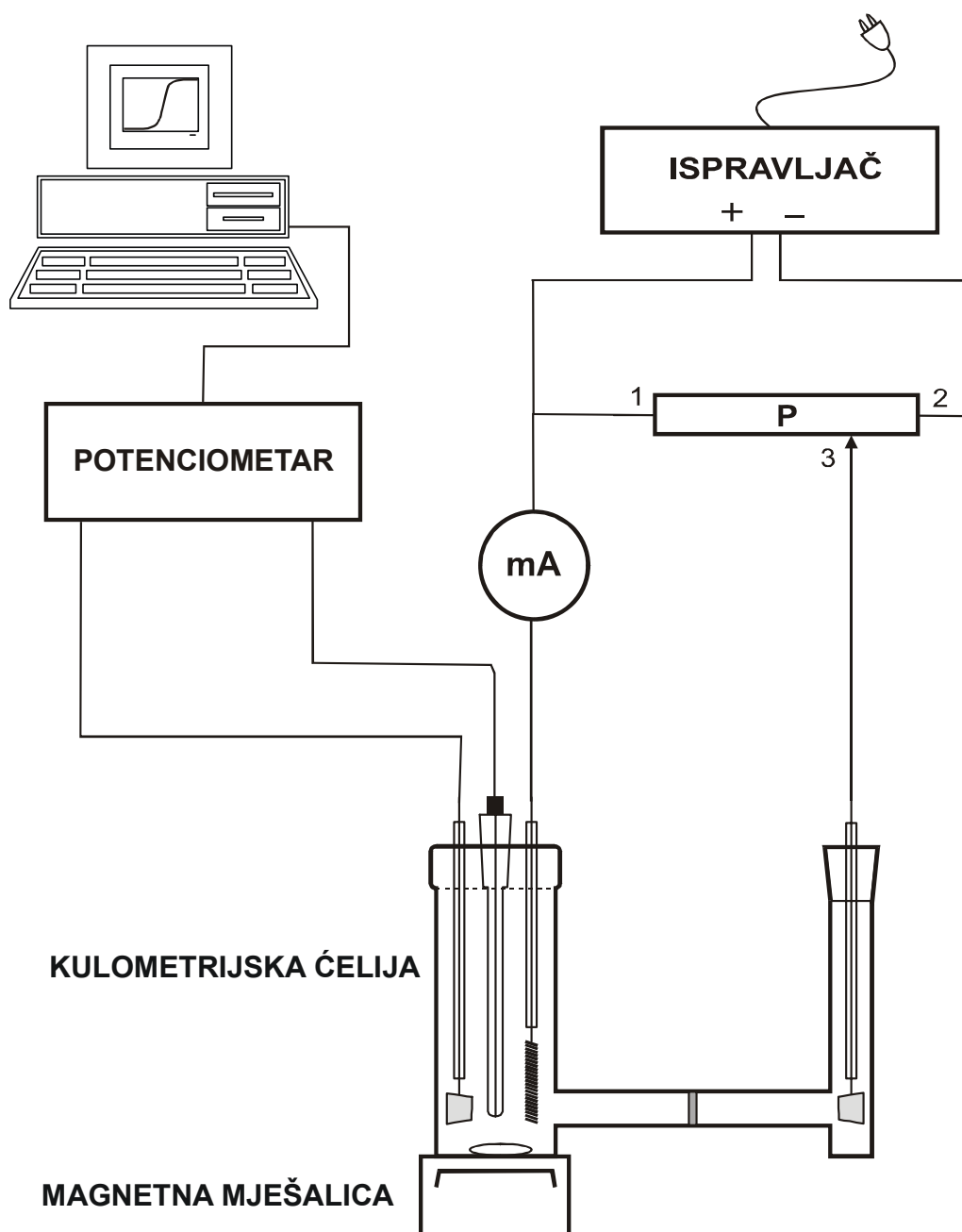
Kulometrijsko određivanje askorbinske kiseline

Kulometrijsko određivanje askorbinske kiseline provodi se **kulometrijskom titracijom**, a zasniva se na **oksidaciji askorbinske kiseline s nekim oksidansom koji se generira na generatorskoj anodi**. Kao oksidans može poslužiti na primjer **jod** ili **brom**:



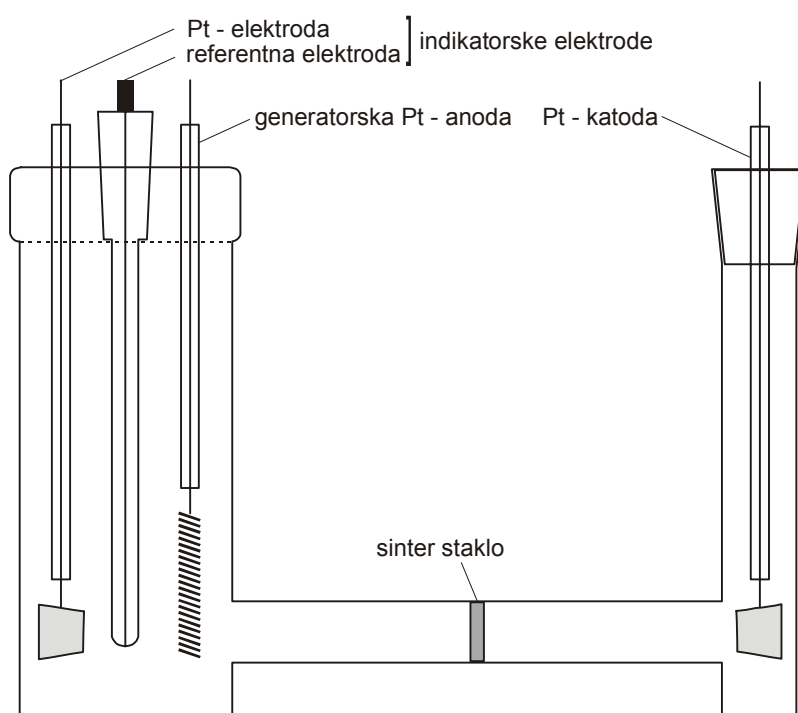
Završna točka titracije određuje se indikatorskom metodom, iz promjene boje otopine u koju je dodan škrob, ili potenciometrijski.

Aparatura za kulometrijsku titraciju prikazana je na slici 7.3., a sastoji se od kulometrijske ćelije za ispitivanje, ispravljača, potenciometra, ampermetra, magnetne miješalice, te dijela za kompjutersko prikupljanje podataka.



Slika 7.3. Shema aparature za kulometrijsku titraciju.

Ćelija za ispitivanje (slika 7.4) podijeljena je u dva dijela, međusobno odvojena sinter staklom, da bi se spriječilo miješanje anolita i katolita, jer produkt elektrodne reakcije na katodi može konvekcijom i/ili difuzijom dospjeti do generatorske anode i sudjelovati u elektrodnoj reakciji. Uži krak ćelije predstavlja katodni prostor u kojem se nalazi platinska katoda, dok širi krak ćelije predstavlja anodni prostor, u kojem se nalazi generatorska platinska anoda, te indikatorske elektrode za utvrđivanje točke završetka titracije (platinska i referentna elektroda).



Slika 7.4. Ćelija za kulometrijsku titraciju.

Zadatak:

- a) Metodom kulometrijske titracije konstruirati baždarni dijagram ovisnosti mase askorbinske kiseline (C-vitamina) o vremenu (m vs. t) pri zadanoj vrijednosti struje od _____ mA, te odrediti masu askorbinske kiseline u nepoznatom uzorku.

Izvedba mjerenja

U anodni prostor ćelije (anolit) ulije se 100 ml, a u katodni (katolit) 10 ml 0.1 mol dm⁻³ otopine KI. U anodni dio otpipetira se zadani volumen otopine askorbinske kiseline. Aparaturu se spoji prema shemi sa slike 7.3, te se uključi magnetna miješalica. U isto vrijeme uključi se ispravljač, namjesti zadana struja (očita se na ampermetru), te pokrene program za prikupljanje podataka na računalu. Prate se promjene potencijala. Točka ekvivalencije (završetak reakcije oksidacije askorbinske kiseline) postignuta je kad dođe do nagle promjene potencijala i obojenja otopine u anodnom kraku ćelije. Procedura se ponovi za ostale zadane volumene proba, te za nepoznati uzorak.

Iz vrijednosti zadane struje i proteklog vremena izračuna se masa askorbinske kiseline u dobivenim uzorcima prema Faradayevom zakonu, jednadžba (7.1), te se konstruira baždarni dijagram. Na osnovi podataka dobivenih za nepoznati uzorak iz baždarnog dijagrama odredi se masa C-vitamina u nepoznatom uzorku.

Pitanja za ponavljanje

1. Napišite relaciju (jednadžbu) kojom se iskazuje temeljni zakon elektroanalitičkih metoda kulometrije i elektrogravimetrije.
2. Koje se dvije fizikalne veličine mjere neovisno u izravnoj kulometrijskoj analizi uz kontrolu jakosti struje?
3. Zašto se više koristi metoda neizravne kulometrije, tj. kulometrijska titracija od izravne kulometrije?
4. Objasnite metodu neizravne kulometrijske titracije uz kontrolu struje.
5. Objasnite metodu potenciometrijskog određivanja točke završetka titracije.
6. Kako se može preciznije odrediti točka završetka titracije na potenciometrijskoj krivulji?
7. Kako se može kulometrijskom titracijom odrediti koncentracija askorbinske kiseline u nepoznatom uzorku?
8. Napišite Nernstovu jednadžbu za redoks sustav jod-jodid.
9. Objasnite ulogu svake elektrode u kulometrijskoj ćeliji!

LITERATURA

1. P. W. Atkins, M. P. Trapp, M. P. Cady, C. Giunta, Atkins' **Physical Chemistry**, 7th. Ed, Oxford University Press, Inc, New York, 2002.
2. P. W. Atkins, J. de Paula, Atkins' **Physical Chemistry**, 7th. Ed, Oxford University Press, Inc, New York, 2002.
3. A. J. Bard, L. R. Faulkner, **Electrochemical Methods**, John Wiley and Sons, Inc, New York, 1980.
4. J O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, **Modern Electrochemistry 2A**, 2nd. Ed, Kluwer Academic, New York, 2000.
5. J O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, **Modern Electrochemistry 2B**, 2nd. Ed, Kluwer Academic, New York, 2001.
6. LJ. Duić, **Praktikum iz elektrokemije I**, Sveučilišna naklada – Liber, Zagreb, 1975.
7. A. Evans, **Potentiometry and Ion Selective Electrodes**, John Wiley and Sons, Inc, Chichester, 1987.
8. E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner, J. Penciner, **Interfacial Electrochemistry**, Addison-Wesley Publishing Company, Inc, Massachusetts, 1975.
9. R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, **Instrumental Methods in Electrochemistry**, John Wiley and Sons, Inc, New York, 1985.
10. C.H. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich, **Electrochemistry**, Wiley-Vch Verlag, Weinheim, 1998.
11. R. Landsberg, H. Bartelt, **Elektrochemische Reaktionen und Prozesse**, WEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1977.
12. D. D. Macdonald, **Transient Techniques in Electrochemistry**, Plenum Press New York, 1977.
13. M. Metikoš – Huković, Elektrokemija, **Interni udžbenik Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije**, Zagreb, 2000.
14. I. Piljac, **Elektroanalitičke metode**, RMC d.o.o, Zagreb, 1995.
15. F. Scholz, **Electroanalytical Methods**, Springer-Verlag, Berlin, 2002.
16. A. K. Vijh, **Electrochemistry of Metals and Semiconductors**, Marcel Dekker Inc, New York, 1973.
17. A. Weissberger, B. W. Rossiter, **Physical Methods of Chemistry vol.1**, John Wiley and Sons, Inc, New York, 1971.

Sadržaj

Vježba 1.	VODLJIVOST	1
Vježba 1.a)	VODLJIVOST POLUVODIČA	3
	Intrinsična vodljivost poluvodiča	5
	Ekstrinzična vodljivost poluvodiča	7
	Ovisnost vodljivosti poluvodiča o temperaturi	9
	Zadatak	11
	Izvedba mjerenja	11
	Napomene za rad	12
	Pitanja za ponavljanje	13
Vježba 1.b)	VODLJIVOST ELEKTROLITA	15
	Električna provodnost	15
	Molarna provodnost elektrolitne otopine	17
	Zadatak	21
	Izvedba mjerenja	21
	Napomene za rad	22
	Pitanja za ponavljanje	22
Vježba 1.c)	PRIJENOSNI BROJ	23
	Metoda pomične granice	25
	Zadatak	26
	Izvedba mjerenja	26
	Napomene za rad	28
	Pitanja za ponavljanje	29
Vježba 2.	TERMODINAMIKA GALVANSKOG ČLANKA	31
	Električni efekti u galvanskom članku	31
	Mjerenje termodinamičkih parametara galvanskog članka	33
	Toplinski efekti u galvanskom članku	35
	Zadatak	36
	Izvedba mjerenja	36
	Napomene za rad	38
	Pitanja za ponavljanje	39
Vježba 3.	ISTRAŽIVANJE ELEKTROKEMIJSKOG DVOSLOJA NA KRUTOJ ELEKTRODI	41
	Kapacitet dvosloja elektrode i struja nabijanja u elektrokemijskim mjeranjima	41
	Zadatak	44
	Izvedba mjerenja	44
	Priprema elektrode	45
	Ciklička voltometrija	45
	Kronopotenciometrijska mjerenja	46
	Napomene za rad	47
	Prilog 1. Ciklička voltometrija	47
	Prilog 2. Kronopotenciometrija	47

Vježba 3	STRUKTURA ELEKTRIFICIRANE GRANICE FAZA METAL - ELEKTROLIT	49
	Kapacitet električnog dvosloja	50
	Elektrokapilarna krivulja žive	55
	Mjerenje elektrokapilarne krivulje pomoću kapajuće živine elektrode	58
	Zadatak	59
	Izvedba mjerenja	59
	Napomene za rad	60
	Pitanja za ponavljanje	61
Vježba 4.	ELEKTRIFICIRANA GRANICA FAZA STAKLO/VODA - ODREĐIVANJE ELEKTROKINETIČKOG ZETA POTENCIJALA	63
	Zadatak	68
	Izvedba mjerenja	69
	Pitanja za ponavljanje	70
Vježba 5.	ELEKTRODNI PROCES POD AKTIVACIJSKOM KONTROLOM	71
	Određivanje kinetičkih parametara i mehanizma reakcije razvijanja vodika na Ni katalizatoru	75
	Tafelova metoda analize rezultata polarizacijskih mjerenja	77
	Zadatak	79
	Izvedba mjerenja	79
	Napomene za rad	81
	Pitanja za ponavljanje	82
Vježba 6	ELEKTRODNI PROCES POD DIFUZIJSKOM KONTROLOM	83
Vježba 6.a)	STACIONARNA LINEARNA DIFUZIJSKA POLARIZACIJA	87
	Zadatak	90
	Izvedba mjerenja	90
	Napomene za rad	91
	Pitanja za ponavljanje	92
Vježba 6.b)	NESTACIONARNA LINEARNA DIFUZIJSKA POLARIZACIJA	93
	Zadatak	95
	Izvedba mjerenja	95
	Napomene za rad	97
	Pitanja za ponavljanje	97
Vježba 7.	KULOMETRIJSKA TITRACIJA: ODREĐIVANJE ASKORBINSKE KISELINE (C-VITAMINA)	99
	Teorijske osnove	99
	Zakovitosti kulometrijske analize	99
	Kulometrija uz kontrolu potencijala radne elektrode	100
	Kulometrija uz kontrolu struje	102
	Kulometrijska titracija	103
	Kulometrijsko određivanje askorbinske kiseline	105
	Zadatak	108
	Izvedba mjerenja	109
	Pitanja za ponavljanje	109
Literatura		111

Sadržaj