

## **8. Микроэлектролиза: развој на електрохемиски техники за хемиска анализа**

## **Резиме на основните поими**

- Електрохемија е интердисциплинарна наука што ја проучува врската помеѓу електричните и хемиските феномени.
  - Хемиски (редокс) реакции предизвикани од проток на електрична струја
  - Добивање на електрична струја заради проток на спонтани редокс реакции

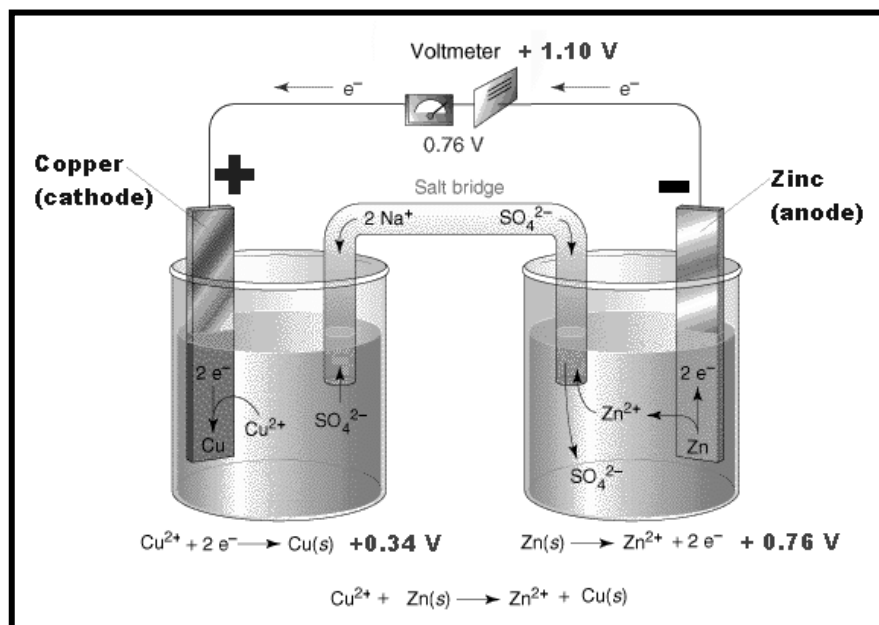
За да се разбере електрохемијата, најважно е:

- Да се разберат електродните процеси
- Да се разберат електричните особини на меѓуфазните гранични површини (интерфејс)

Базичен фенимен во електрохемијата е **пренос на електричество низ интерфејс најчесто образуван помеѓу** електричен спроводник од

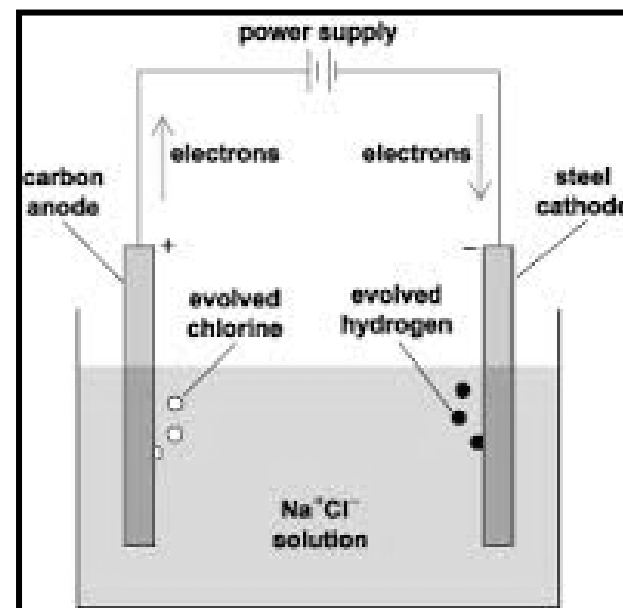
- ❖ прв ред (**електрода**) (електронска спроводливост) и
- ❖ Втор ред (**раствор на електролит**, раствор на јони) (јонска спроводливост)

## Електрохемиски ќелии



### Галванска ќелија:

Спонтани редокс реакции предизвикуваат течење на електрична струја.



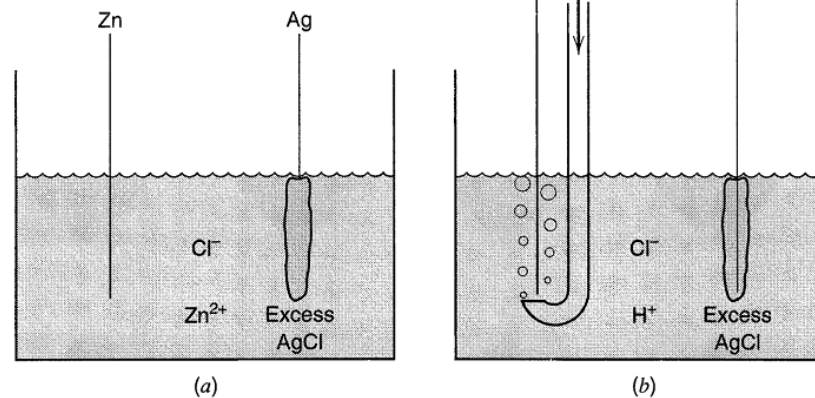
### Електролитичка ќелија (ќелија за електролиза):

неспонтани редокс (електродни) реакции се одвиваат по дејство на надворешен извор на електрична струја!

## Електрохемиски ќелии и електрохемиски реакции

- ❑ Наједноставниот експеримент мора да вклучува пренос на полнеж низ најмалку два интерфејса
- ❑ Електричен потенцијал
  - ❖ Разликата во електричните потенцијали помеѓу две електроди и е главната движечка сила во електрохемиската ќелија. Таа е мерка за расположивата енергија неопходна за движење на електрични полнежи низ ќелијата.

### **Zn/Zn<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>/AgCl/Ag**

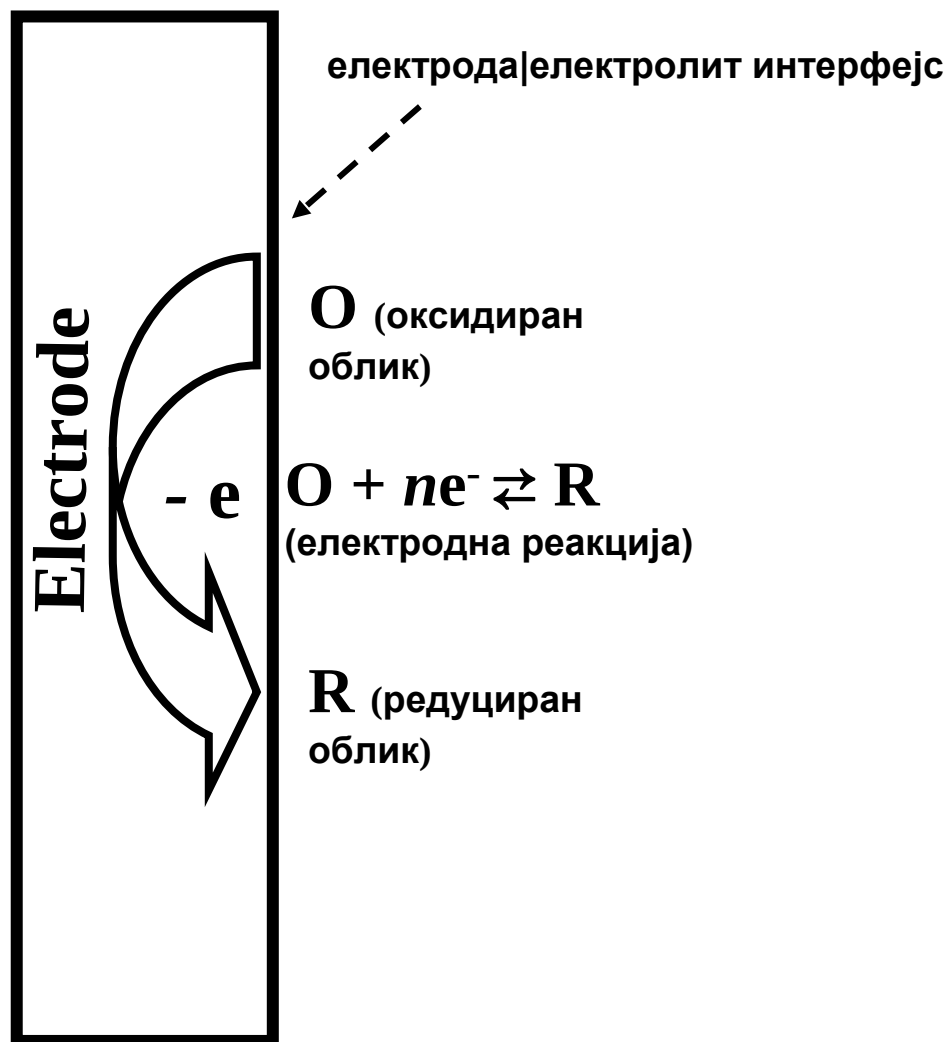


Typical electrochemical cells. (a) Zn metal and Ag wire covered with AgCl immersed in a ZnCl<sub>2</sub> solution. (b) Pt wire in a stream of H<sub>2</sub> and Ag wire covered with AgCl in HCl solution.

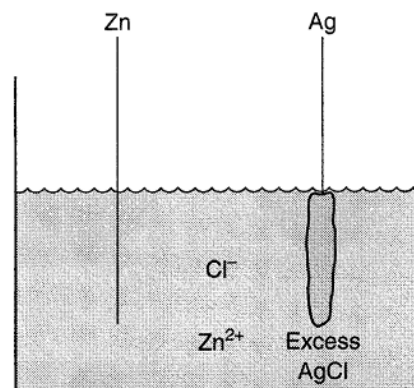
## ***Електричен потенцијал и струја***

- ❑ Електричен потенцијал ( $E$  (V – волт)) е мерка за потенцијалната енергија на наелектризирана честичка во електрично поле;
- ❑ Разликата во електричниот потенцијал (потенцијалната енергија) предизвикува насочено движење на електрични полнежи (пренос на електричество)
- ❑ Потенцијал од 1 V (волт) е еквивалентен на потенцијална енергија од 1J што ја има честичка со полнеж од 1 C (кулон)
- ❑ Количество на пренесен електричен полнеж во одреден временски период се нарекува електрична струја, или јачина на електрична струја ( $I$  (A – ампер))

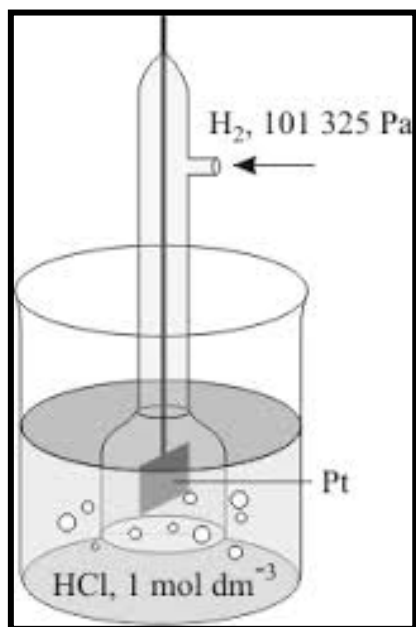
## Електродни реакции, полуреакции...



- Електрода/електролит интерфејс се одликува со голема потенцијална разлика; оттука, на интерфејсот постои многу силно електрично поле
  - ❑ Електродна реакција
  - ❑ Полуреакција
  - ❑ Вкупна реакција
  - ❑ Работна електрода
  - ❑ Референтна електрода



## Основна референтна електрода: Стандардна водородна електрода (SHE)



Стандардна водородна електрода

- Референтна каломелова електрода  
 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$  (заситен раствор)  
0.242 V vs SHE
- Референтна сребро-сребро хлоридна електрода  
 $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$  (заситен раствор) 0.197 V vs SHE
- ***Во текот на електрохемискиот експеримент хемискиот состав на референтната електрода не се менува; оттука и нејзиниот потенцијал е константен!***

Контролирајќи ја потенцијалната разлика помеѓу референтната и работната електрода, во суштина се контролира потенцијалот само на работната електрода, од причина што потенцијалот на референтната електрода е константен, и не зависи од процесите кои се случуваат на нејзината површина!

## Конвенција за знакот на струјата, стандарден редокс потенцијал, Фарадеев закон

### ❑ Редукција

❖ Редукциска (катодна) струја (“ – “)

### ❑ Оксидација

❖ Оксидациска (анодна) струја (“ + “)

❑ Стандарден редокс потенцијал  $E^\circ$ , кој е поврзан со стандардната Гибсова енергија

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

Синоними: стандарден електроден потенцијал; стандарден редукциски потенцијал.

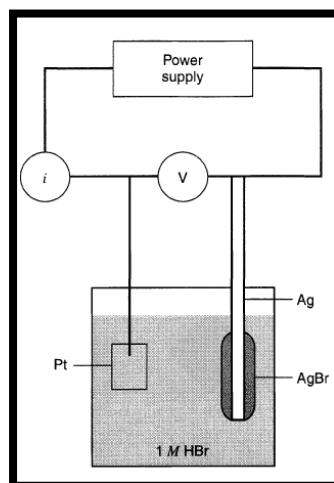


$n$  – број на електрони

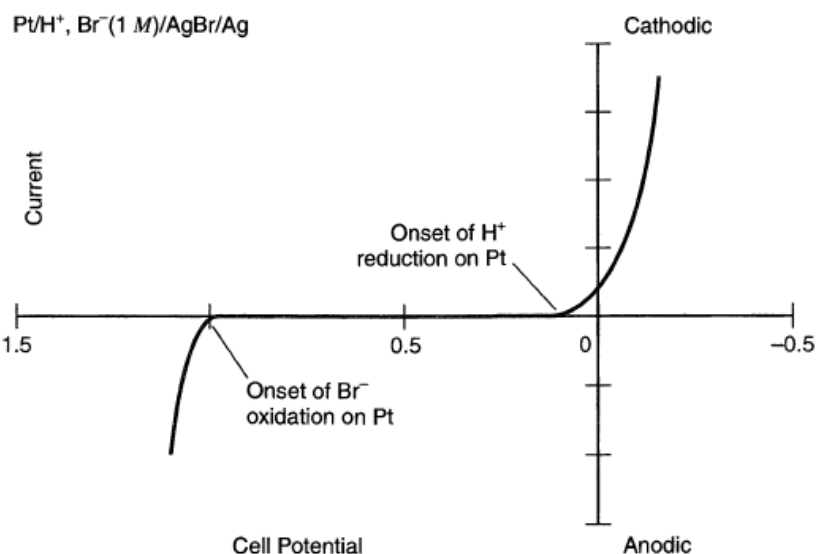
$F$  – Фарадеева константа ( $96\,485.3 \text{ C mol}^{-1}$ ). Физичко значење на Фарадеевата константа: еден мол едновалентни наелектризирани честички имаат полнеж од  $96\,485.3 \text{ C}$ ; или, еден мол електрони на пример, имаат полнеж од  $-96\,485.3 \text{ C}$ .

- Фарадеев закон: Полнеж од  $96\,485.3 \text{ C}$  одговара на трансформација на  $1 \text{ mol}$  реактант, односно добивање на  $1 \text{ mol}$  продукт во едно електронска електрохемиска реакција од видот:  $\text{O} + e^- = \text{R}$

## *I – E крива: поларизациска крива*

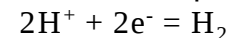


Pt/H<sup>+</sup>, Br<sup>-</sup> (1 M)/AgBr/Ag

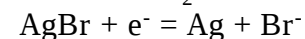
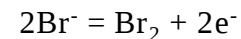
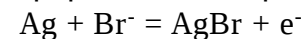


Шематски приказ на поларизациска крива за ќелијата Pt/H<sup>+</sup>, Br<sup>-</sup> (1 M)/AgBr/Ag, на која се гледаат граничните потенцијали при кои доаѓа до редукција на H<sup>+</sup> и оксидација на Br<sup>-</sup>.

(работна електрода)

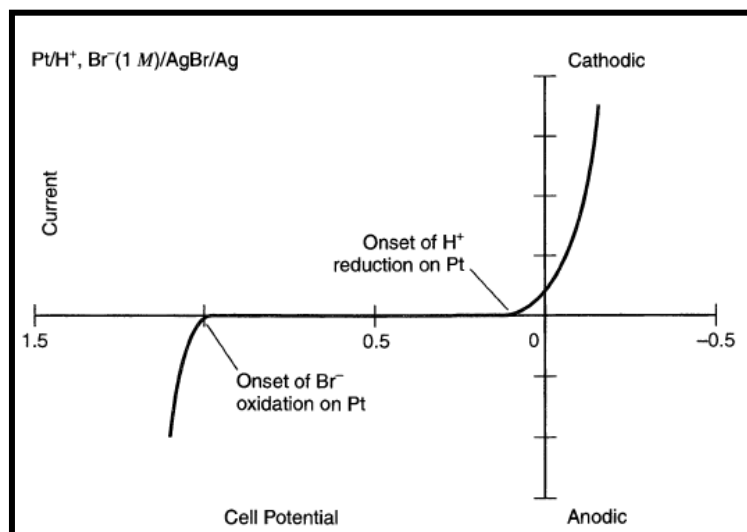
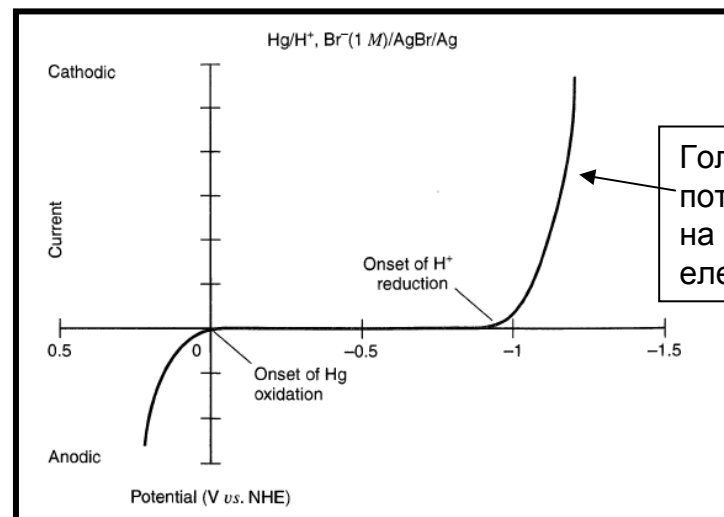
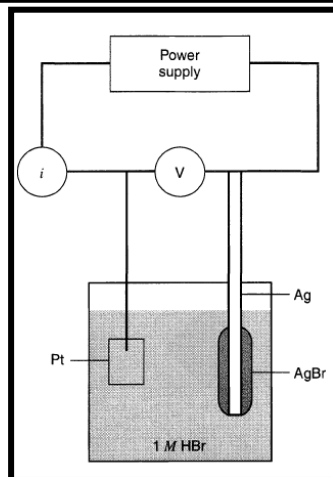
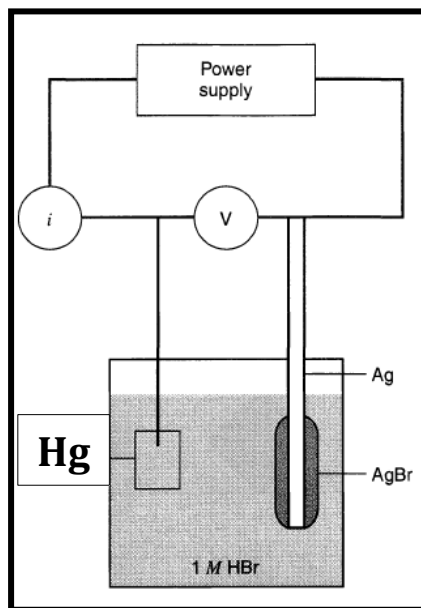


(референтна електрода)

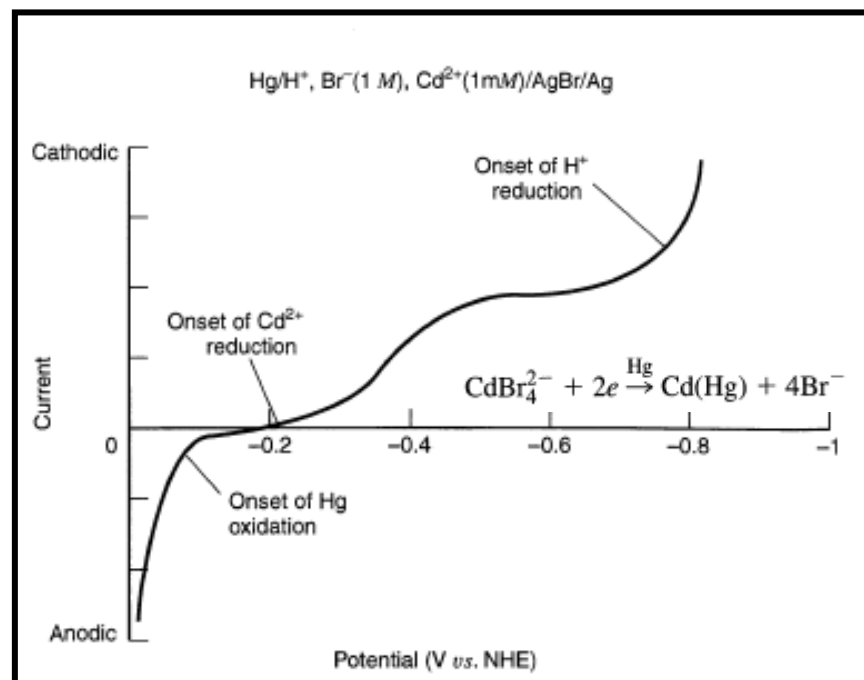


- Вкупната струја која тече низ ќелијата мора да е еднаква за двете електроди; но, нејзината вредност зависи од работната електрода, чија површина е многу помала отколку на референтната електрода.
- Граничните потенцијали се определени од видот на работната електрода и составот на електролит.
- Електродните реакции се хетерогени реакции.
- Брзината на електродните реакции зависи од јачината на електричното поле на нивната површина (интерфејсот), односно од нивниот електричен потенцијал.

**Наднапон: дополнителна енергија (поголема отколку термодинамички предвидената вредност) потребна за одвивање на спори електрохемиски реакции**

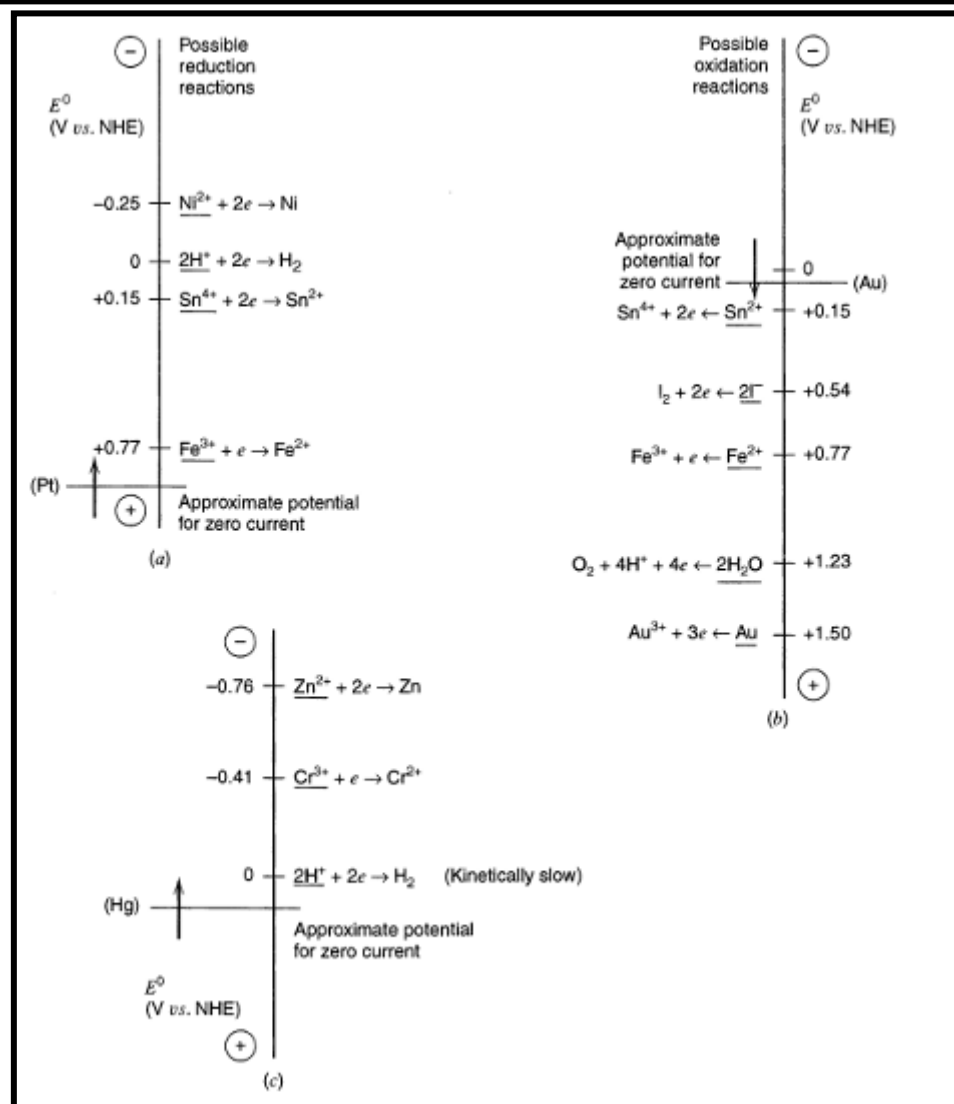


## Електроактивни честички присутни во основниот електролит

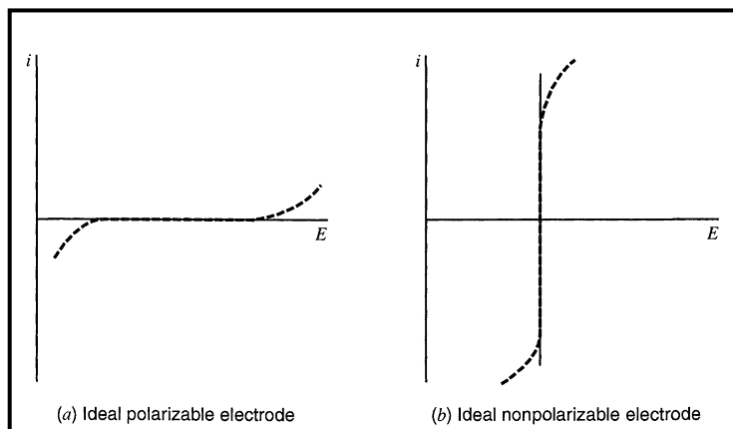


Поларизациска крива во присуство на Cd<sup>2+</sup> јони во основниот електролит.

## Возможни електродни реакции на различни видови електроди во зависност од стандардниот редокс потенцијал

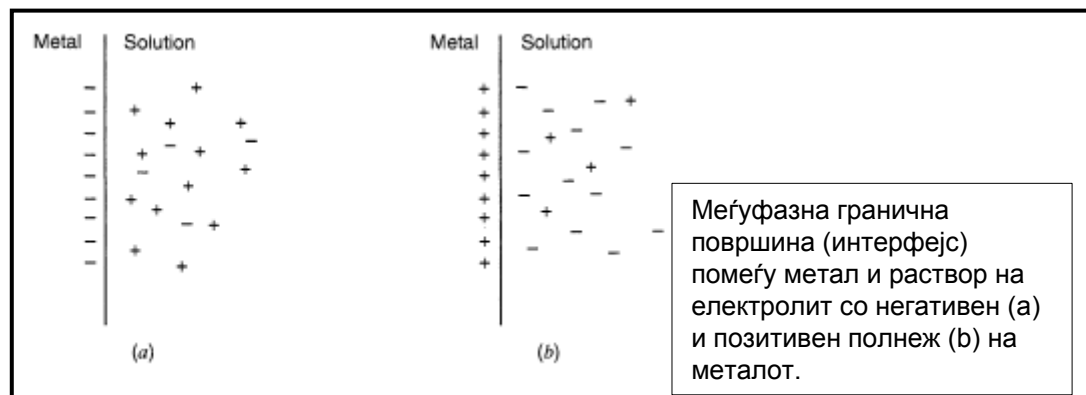
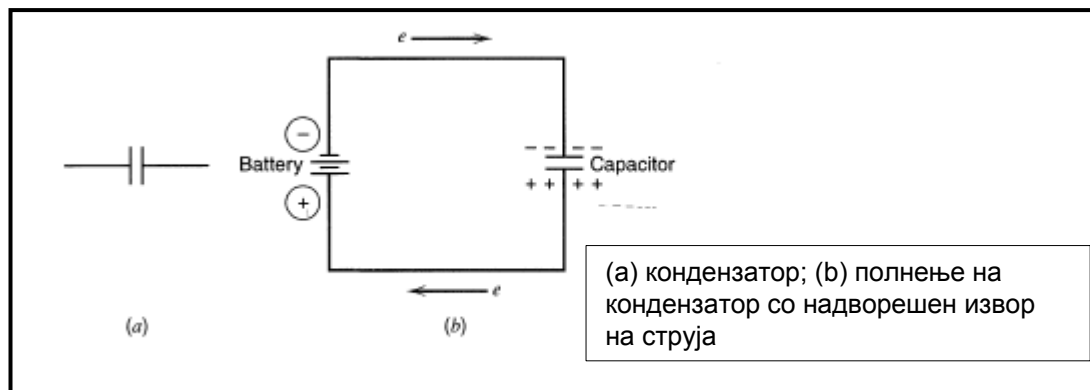


## Фарадееви и нефарадееви процеси

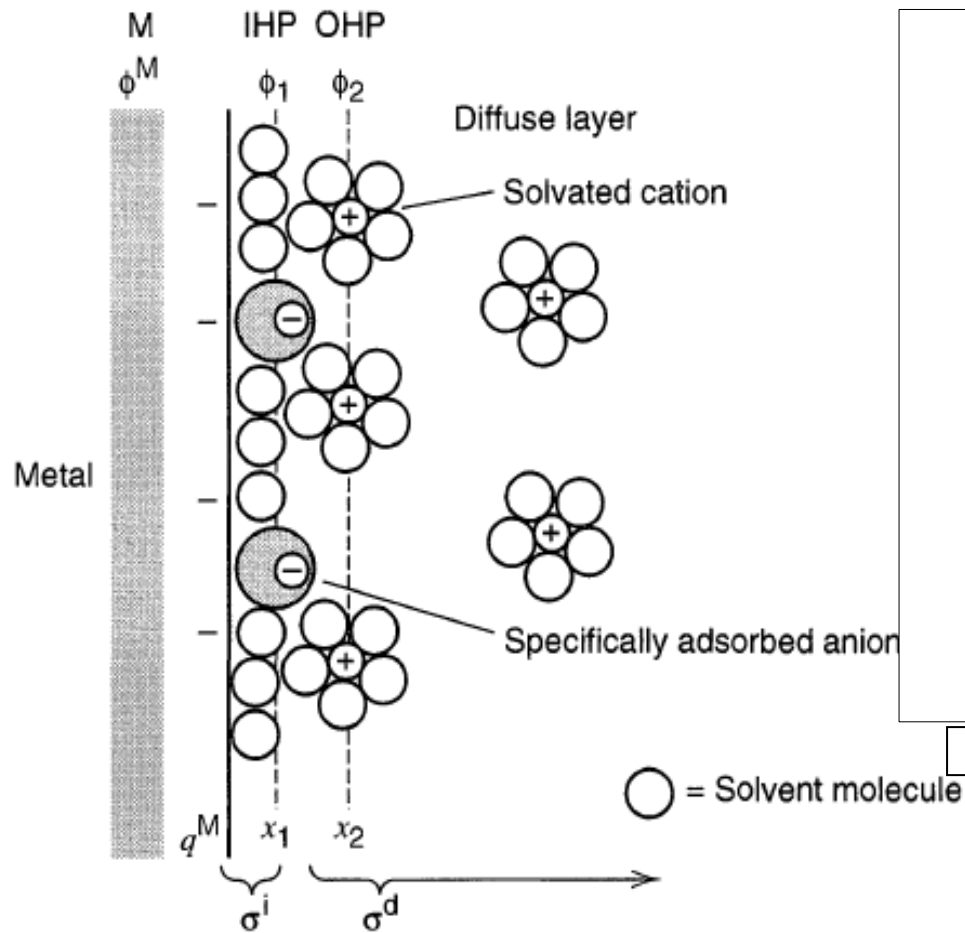


- **Фарадееви процеси:** пренос на полнеж (проток на електрична струја) заради редокс реакции (електродни реакции)
- **Нефарадееви процеси:** нема пренос на полнеж низ интерфејсот; но сепак има проток на струја заради процеси на адсорпција, десорпција, промени во хемиската структура на приелектродниот слој во електролитот итн.
  - ❑ *Важно: иако нема вистински електродни реакции, нефарадеевите процеси предизвикуваат проток на струја низ ќелијата во тек на краток временски интервал!*
  - ❑ Идеално поларизирачка електрода: електрода на која се менува електричниот потенцијал но на најезината површина не се одвиваат електродни реакции; пр. Hg во 1 M KCl во ацетонитрил, потенцијална разлика од 2 V (од 0.25 до -2.1 V vs SHE).

## Електрода/елктролит: електричен кондензатор



## Структура на двојниот електричен слој

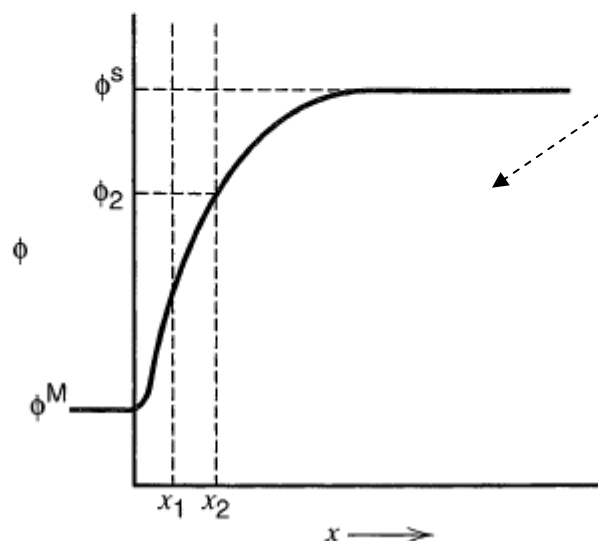
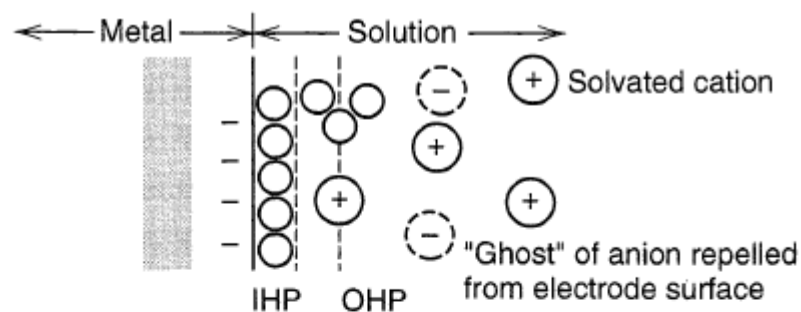


**внатрешна  
хелмхолцова рамнија**  
(IHP; - inner Helmholtz plane)

**надворешна  
хелмхолцова рамнина**  
(OHP; Outer Helmholtz plane)

Предложен модел за структурата на двојниот електричен слој во кој анјоните се адсорбирани на електродната површина

## Промена на електричниот потенцијал низ двојниот електричен слој

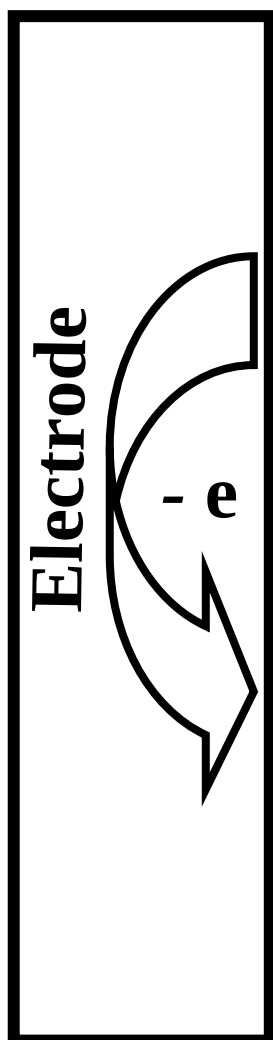


$$\Psi = dE/dx$$

Јачината на електричното поле е многу голема заради промена на потенцијалот низ многу мало (нанометри) растојание

Промена на електричниот потенцијал низ двојниот електричен слој во отсуство на адсорбирани јони.

## Брзина на електродна реакција - флукс



електрода|електролит интерфејс

**O** (оксидиран  
облик)

**O** +  $ne^- \rightleftharpoons$  **R**  
(електродна реакција)

**R** (редуциран  
облик)

$$I = \frac{dq}{dt}$$

$$q = n(O)nF$$

$$v = \frac{dn(O)}{A dt}$$

$$v = \frac{dq}{dt} \frac{1}{AnF} = \frac{I}{AnF}$$

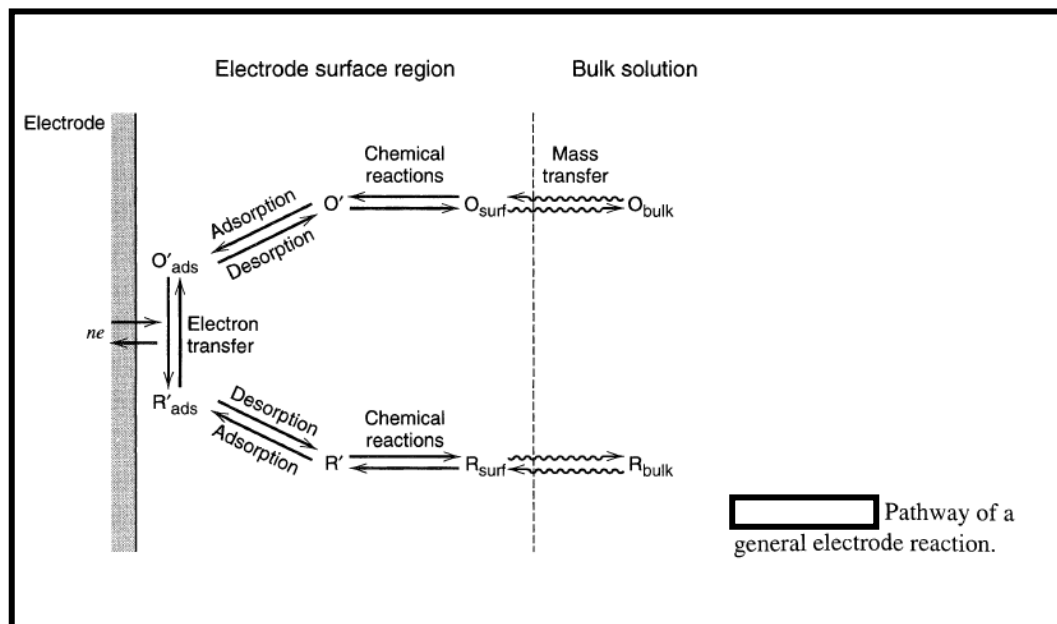
$$v = \frac{I}{nFA}$$

**Флукс** (брзина на хетерогена електродна реакција) е еднаква на промената на потрошен реактант во единица време низ единица електродна површина ( $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ). Оваа брзина на хетерогена електродна реакција е еднаква на струјата поделена со бројот на електрони, фарадеевата константа и електродната површина

Измерената струја на електродата ( $I$ ) е пропорционална на брзината ( $v$ ) на електродната реакција!

( $q$  – полнеж,  $t$  – време,  $F$  – фарадеева константа;  
 $A$  – електродна површина;  $n$  – број на електрони,  
 $n(O)$  – количество на реактантот O)

## Фактори што влијаат на брзината на електродните процеси



Видови на пренос на маса:

- ☐ Миграција
- ☐ Дифузија
- ☐ Конвекција

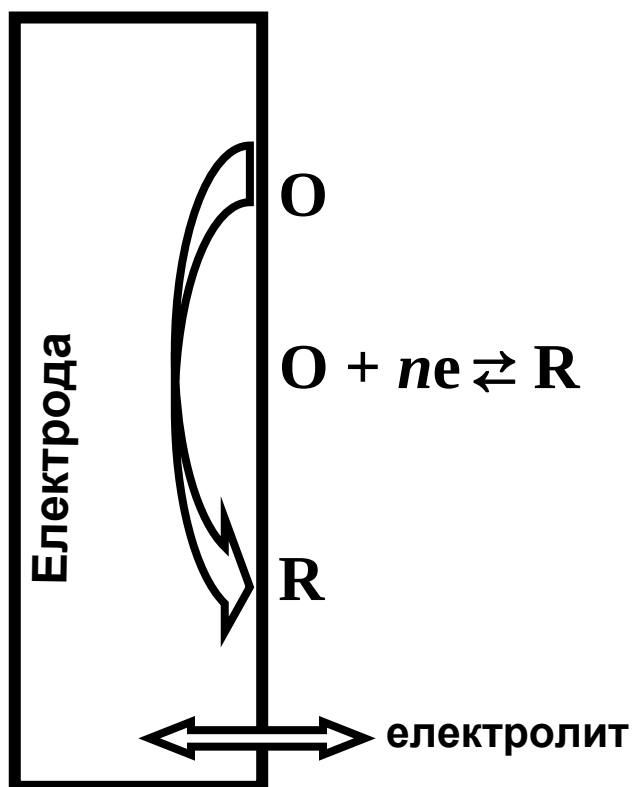
$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_i v(x)$$

Нернст-Планкова  
равенка

## Електродна реакција контролирана од преносот на маса

Ако преносот на маса е најспор чекор во електродната реакција тогаш за неа се вели дека е “**електрохемиски реверзибилна**”. При секоја потенцијална разлика на интерфејсот ( $\Delta E$ ) електродната реакција е во редокс рамнотежа, која е опишана со Нернстовата равенка:

$$\Delta E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]_{x=0}}{[R]_{x=0}}$$

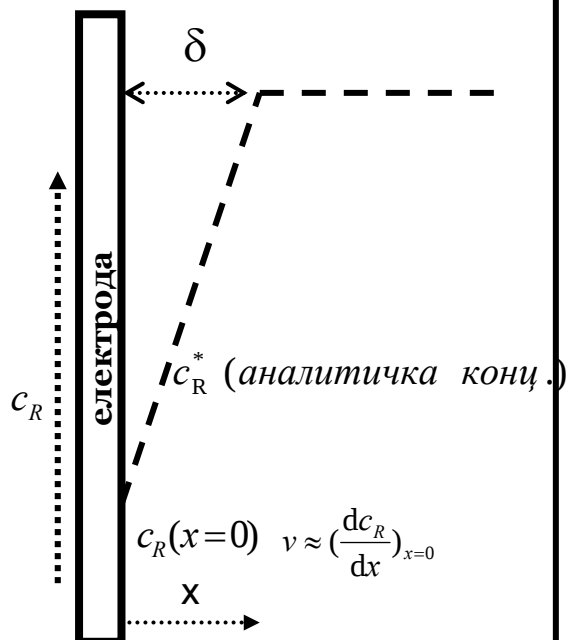


Нернстовата равенка ни открива дека со промена на потенцијалот на интерфејсот ( $\Delta E$ ) се менуваат и рамнотежните концентрации на електродната површина ( $[O]$  и  $[R]$ ). Со други зборови, промената на потенцијалот ја поместува редокс рамнотежата што резултира со размена на електрони со електродата, односно течење на струја.

$\Delta E = \phi_{elecc.} - \phi_{sol.}$  (Потенцијалната разлика ( $\Delta E$ ) на интерфејсот се контролира со промена на внатрешниот потенцијал на електродата ( $\phi$ ). Со други зборови, се контролира активитетот (концентрацијата) на расположивите електрони на електродата кои партиципираат во електродната реакција, што влијае на положбата на редокс рамнотежата и на кинетиката на електродната реакција. Да се потсетиме дека често потенцијалната разлика на интерфејсот едноставно се означува како електроден потенцијал со симбол  $E$ ).

## Семиемпириски третман на волтамметриски експеримент со константна дебелина на дифузискиот слој. Пренос на маса кон не зависи од времето на експериментот

Во овој експеримент, брзината на електродната реакција, односно електричната струја, зависи само од брзината на дифузијата, односно од преносот на маса кон и од електродата. Според првиот Фиков закон брзината на дифузијата зависи од коефициентот на дифузија ( $D$ ) и концентрацискиот градиент ( $dc/dx$ ); ( $D$  – коефициентот на дифузија е константа на брзината на дифузија ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )). Во овој експеримент се претпоставува дека дифузискиот приелектроден слој во кој се одвива преносот на маса е со константна дебелина  $\delta$ . Флуксот на **R** обликот е еднаков, но спротивен по знак со флуксот на **O** обликот. За електродна реакција на оксидација ( $R = O + ne^-$ ) **R** дифундира кон електродата, додека **O**, формиран со оксидација на **R**, дифундира од електродата кон растворот (во спротивна насока од **R**).



$$v = D_R \left( \frac{dc_R}{dx} \right)_{x=0}$$

$$v = D_R \frac{c_R^* - c_R(x=0)}{\delta}$$

$$\frac{I}{nFA} = D_R \frac{c_R^* - c_R(x=0)}{\delta}$$

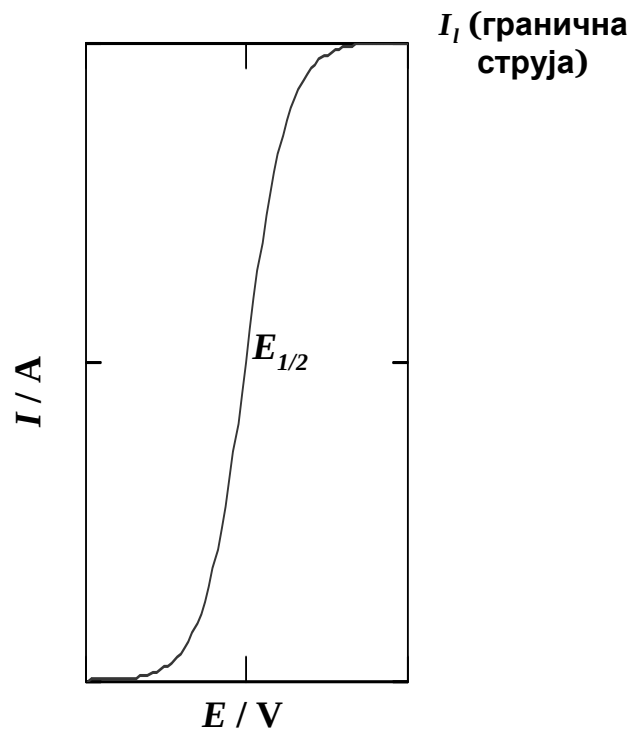
$$\frac{I}{nFA} = m_R (c_R^* - c_R(x=0)); \quad \left( m_R = \frac{D_R}{\delta} \right)$$

$$-\frac{I}{nFA} = m_O (c_O^* - c_O(x=0)); \quad \left( m_O = \frac{D_O}{\delta} \right) c_O^* \text{ (аналитичка конц.)} = 0$$

$$\frac{I}{nFA} = m_O c_O(x=0)$$

Флуксот на **R** има максимална вредност при  $c_R(x=0) = 0$ . Струјата која се добива при овие услови се нарекува гранична струја  $I_l$ .

$$\frac{I_l}{nFA} = m_R c_R^*$$



Типиен облик на  $I$ - $E$  кривата (волтаммограм) за електрохемиски експеримент со константна дебелина на дифузиониот слој.

$$c_R^* = \frac{I_l}{nFAm_R}$$

$$c_R(x=0) = \frac{I_l - I}{nFAm_R}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O(x=0)}{c_R(x=0)}$$

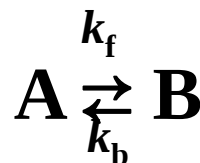
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_R}{m_O} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I}{I_l - I}$$

$$I = I_l / 2$$

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_R}{m_O}$$

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I}{I_l - I}$$

## Кинетика на едноставни хомогени хемиски реакции



$$v_f = k_f c_A$$

$$v_b = k_b c_B$$

$$v_{net} = k_f c_A - k_b c_B$$

$$\frac{k_f}{k_b} = K = \frac{[B]}{[A]}$$

Брзината на една обична хемиска реакција зависи од концентрацијата на учесниците, од активационата енергија и од температурата (преку зависноста од константата на брзината).

### Симболи

$f$  – дирекна

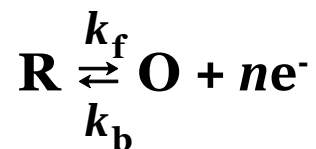
$b$  – повратна

$net$  – вкупна реакција

$K$  – константа на рамнотежа

$[X]$  – рамнотежна концентрација

## Електродна кинетика



$$v_f = k_f c_R = \frac{I_a}{nFA}$$

$$v_b = k_b c_O = \frac{I_c}{nFA}$$

$$v_{net} = v_f - v_b = k_f c_R - k_b c_O = \frac{I}{nFA}$$

$$I = I_a - I_c = nFA[k_f c_R - k_b c_O]$$

$$k_f = k^0 \exp\left[\alpha \frac{nF}{RT} (E - E^{0'})\right]$$

$$k_b = k^0 \exp\left[-(1-\alpha) \frac{nF}{RT} (E - E^{0'})\right]$$

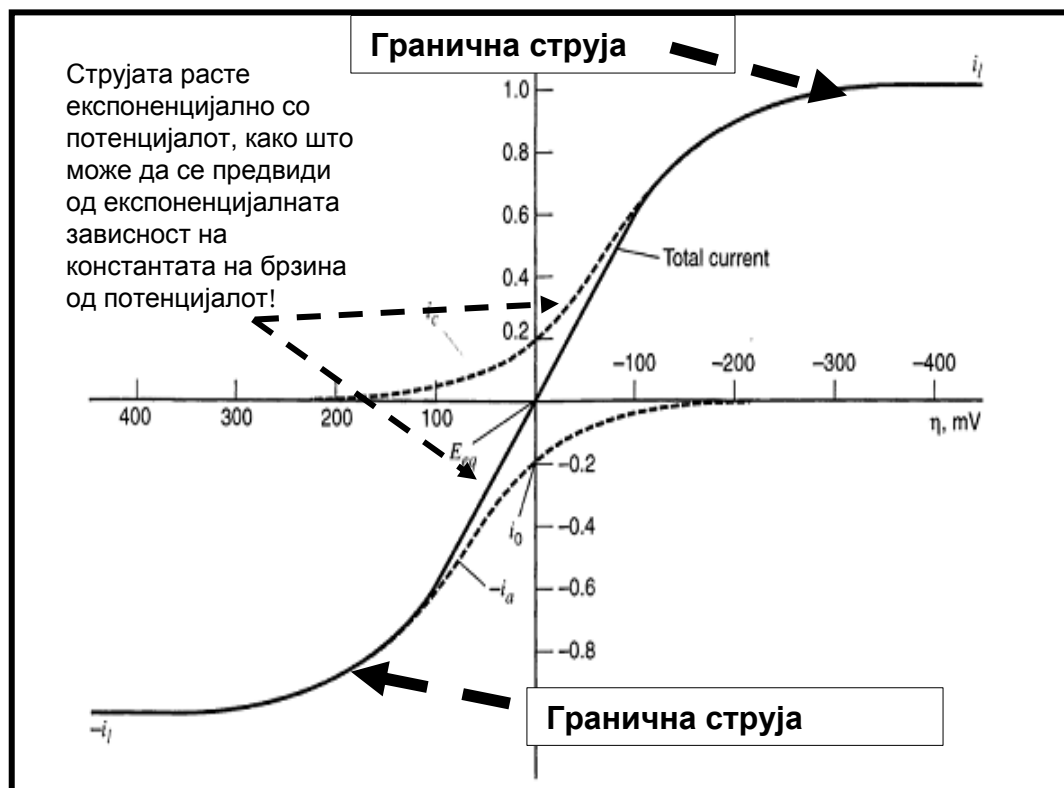
Константите на брзината зависат од потенцијалот! Тоа е уникатно својство на електрохемиските константи на брзината. Според тоа, брзината на електроните реакции може да се контролира со електродниот потенцијал!

$$I = F A k^0 \left[ c_R(0,t) e^{\alpha \frac{nF}{RT} (E - E^{0'})} - c_O(0,t) e^{-(1-\alpha) \frac{nF}{RT} (E - E^{0'})} \right]$$

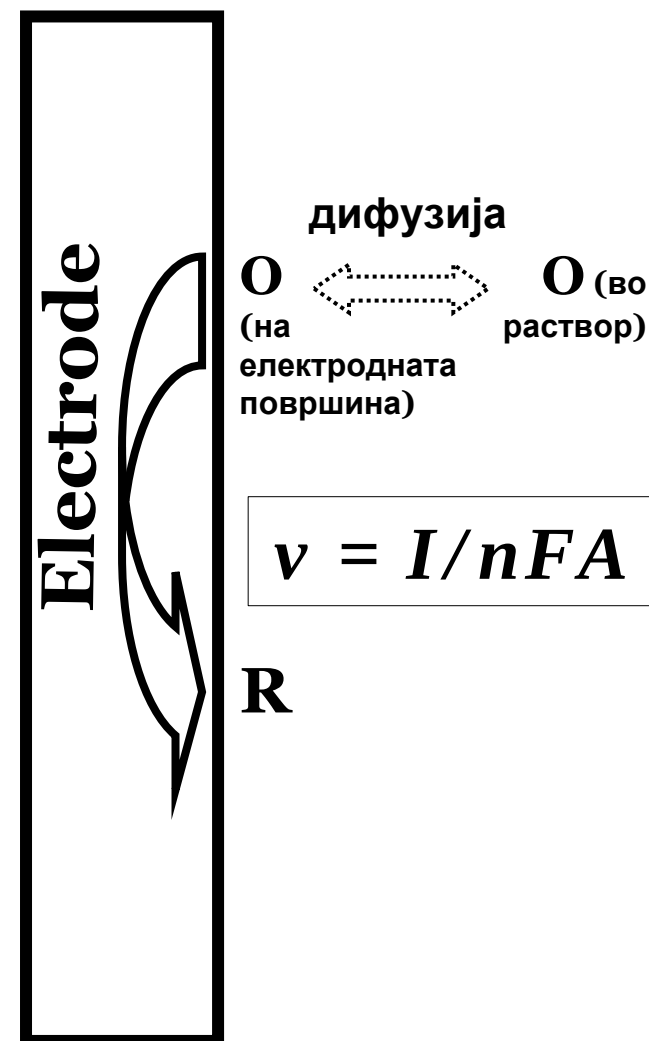
$c$  – катодна (редукциона)  
 $a$  – анодна (оксидациона)  
 $\alpha$  – коефициент на пренос на електрони  
 (бездимензионален број со вредност помеѓу 0 и 1; најчеста вредност е 0.5)  
 **$k^0$  (cm s<sup>-1</sup>) – стандардна константа на брзината**  
 (константа на брзината кога електродниот потенцијал е еднаков на стандардниот потенцијал  $E^{0'}$ )

**Равенка на Батлер и Фолмер**

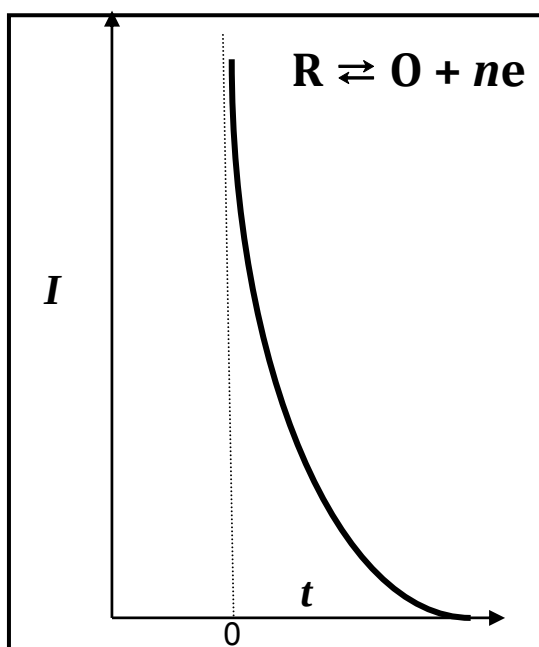
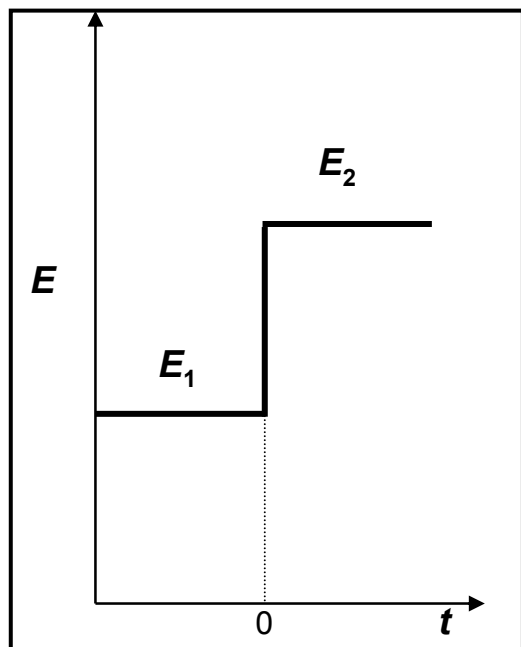
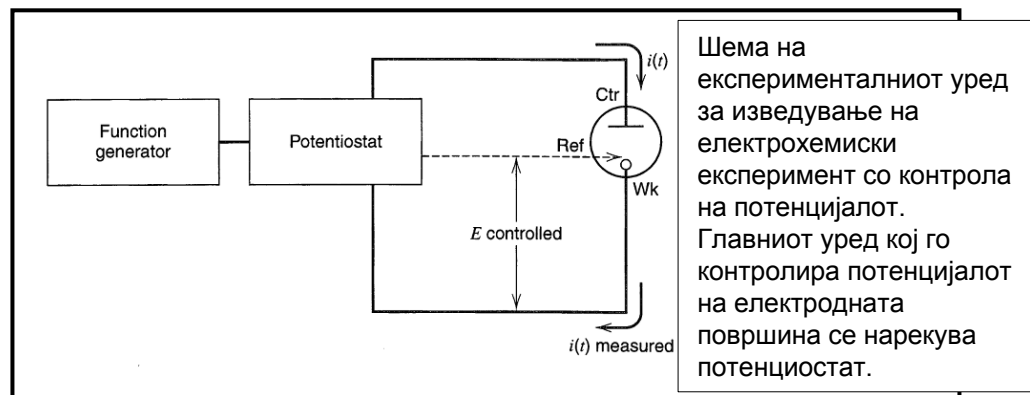
## Зависност на струјата од електродниот потенцијал



Иако електродната брзина може многу да се зголеми со пораст на електричниот потенцијал, вкупната брзина на електродната реакција ќе зависи од количината на електроактивен материјал кој може да пристигне на електродната површина со дифузија. Од овие причини струјата достигнува гранична вредност која понатаму не може да се зголемува иако потенцијалот расте!



## Електрохемиски техники: хроноамперометрија



Зависност на потенцијалот и струјата за време на хроноамперометрискиот експеримент. Експериментот се изведува при некој зададен, контролиран потенцијал ( $E_2$ ), кој е значително поголем по апсолутна вредност од стандардниот редокс потенцијал ( $E_2 \gg E^\ominus$ ) со што се предизвикува комплетна електродна (редокс) трансформација на електроактивните честички на електродната површина. Како резултат на електродната реакција низ ќелијата тече струја која се мери во текот на времето.

## Опис на математичкиот модел кој се однесува на едноставен хроноамперометриски експеримент: равенка на Котрел



**Котрелов експеримент:** Хроноамперометриски експеримент во хомоген раствор кој содржи само R честички, при потенцијал  $E \gg E^\ominus$ , кој овозможува целосна трансформација на сите R честички на електродната површина. Преносот на маса кон и од електродата се одвива само со дифузија.

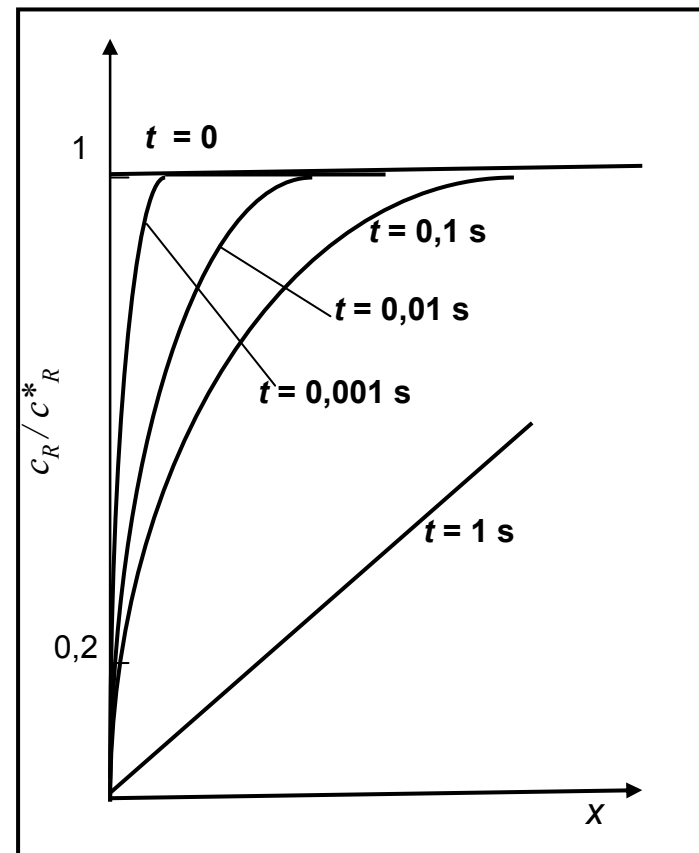
$$\frac{\partial c_R(x,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R(x,t)}{\partial x^2}$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_R(x,t) = c_R^*$$

$$c_R(0,t) = 0$$

$$\frac{I(t)}{nFA} = D_R \left( \frac{\partial c_R(0,t)}{\partial x} \right)_{x=0}$$

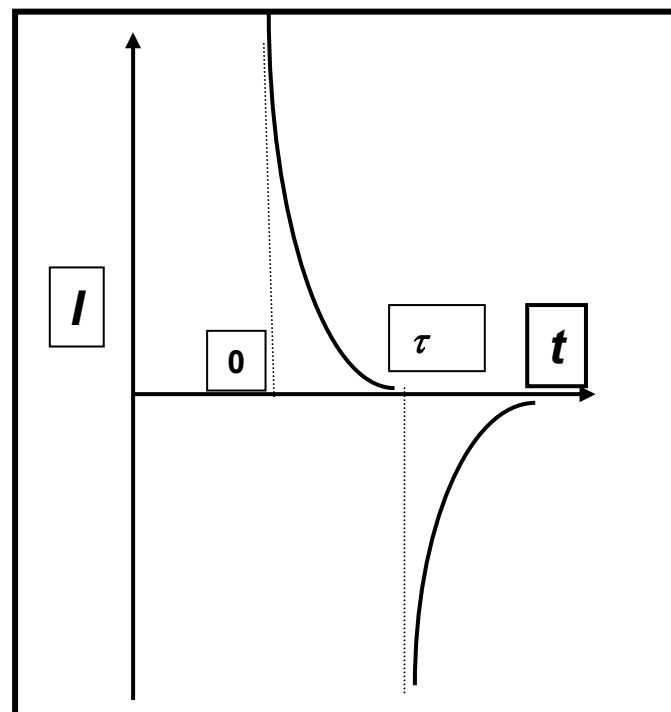
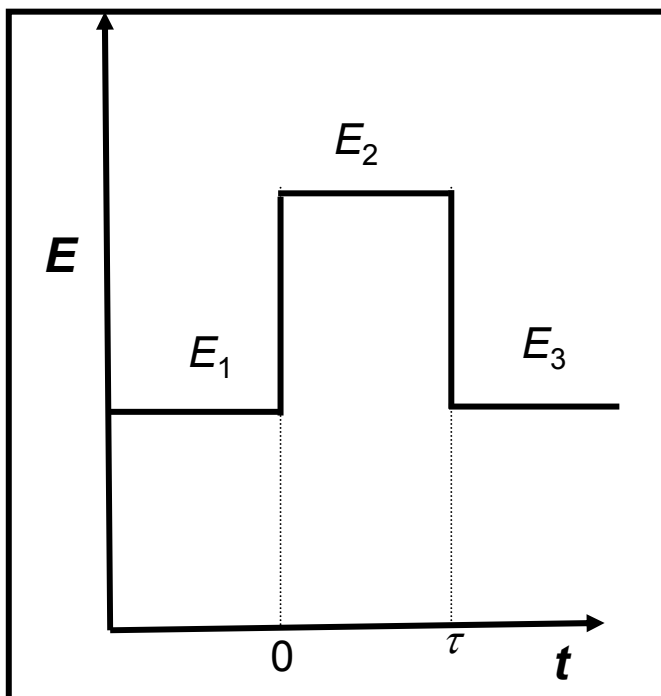
$$I(t) = I_d(t) = nFAc_R^* \sqrt{\frac{D_R}{\pi t}} \quad (\text{Cottrell equation})$$



**Концентрациски профили.** Промена на концентрацијата на електроактивните честички со растојанието  $x$  мерено од електродната површина во различно време на хроноамперометрискиот експеримент. Како што може да се види дебелината на дифузискиот слој расте со времето.

## Хроноамперометрија со двоен потенцијален чекор

Со цел испитување на механизмот на електродните реакции, хроноамперометрискиот експеримент може да се изведува со двоен потенцијален чекор, како што е покажано на сликата подолу, лево. При потенцијал  $E_2$  (прв потенцијален чекор,  $E_2 \gg E^\ominus$ ), присутните честички на **R** обликот се оксидираат при што се формираат **O** честички, што одговара на првата гранка од кривата струја-време (долу-десно). Во вториот чекор, при потенцијал  $E_3$  ( $E_3 \ll E^\ominus$ ) се случува редукција на претходно формираните честички **O**, што резултира со втората гранка од струјата прикажана на долната слика, десно.



## Хронокулометрија

Хронокулометријата е аналогна техника на хроноамперометријата, со таа разлика што во текот на времето од измерената струја се пресметува количеството електричество што стапило во електродната реакција. Да се потсетиме на дефиницијата за струјата:

$$I = \frac{dq}{dt}$$

Според ова, електричеството се пресметува како интеграл на функцијата струја-време:

$$q = \int_0^t I(t)dt$$

Во текот на експериментот количеството електричество расте со времето, што не беше случај со струјата, која опаѓа во текот на експериментот. Во оваа техника, шумот на експериментот обично е помал отколку оној што е често присутен во хроноамперометријата. Покрај ова, во хронокулометријата лесно се разликува уделот во измерениот електричен полнежот кој е резултат на формирањето на двојниот електричен слој и оној кој е резултат на електродната реакција, кој во суштина е од наш интерес.

За котрелов експеримент, изразот за хронокулометрискиот експеримент гласи:

$$Q = \frac{2nFAD^{1/2}ct^{1/2}}{\pi^{1/2}}$$

Од равенката се гледа дека полнежот расте пропорционално со коренот на времето. Од наклонот на овој вид експериментална права може да се процени (измери) некоја константа (на пример коефициент на дифузија,  $D$ ), доколку другите константи се познати.

Од равенката погоре следува дека при време 0, полнежот би бил нула, односно правата  $Q$ - $t$  треба да поминува низ координатниот почеток. Но, во реалниот експеримент тоа не е случај, како што е покажано на сликата десно. Отсечокот одговара на полнежот заради формирање на двојниот електричен слој и пак на полнеж потрошен заради електродна реакција на честички кои се имобилизирани (атсорбирани) на електродната површина. Оттука, изразот за вкупниот полнеж во текот на реалниот експеримент е:

$$Q = \frac{2nFAD^{1/2}ct^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{dl} + nF\Gamma_R$$

Првиот дел на равенката е зарди електродна реакција на електроактивните честички кои доаѓаат со дифузија до електродната површина, вториот дел одговара на полнежот кој се троши за формирање на двојниот електричен слој,  $Q_{dl}$  и третиот дел е заради електродна реакција на атсорбираните честички,  $nF\Gamma_R$ .

