

1. Вовед во електрохемиските техники

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

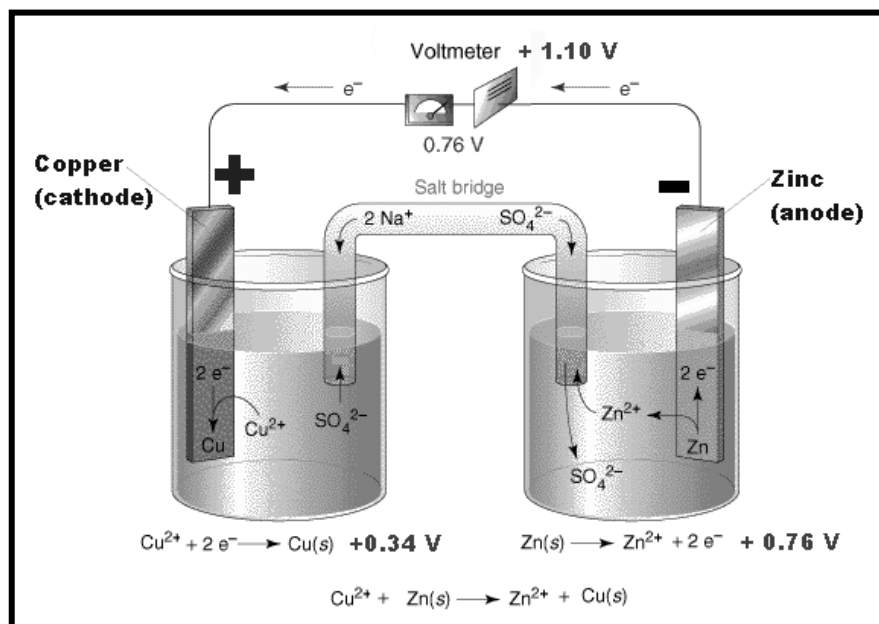
За да се разбере електрохемијата, најважно е:

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

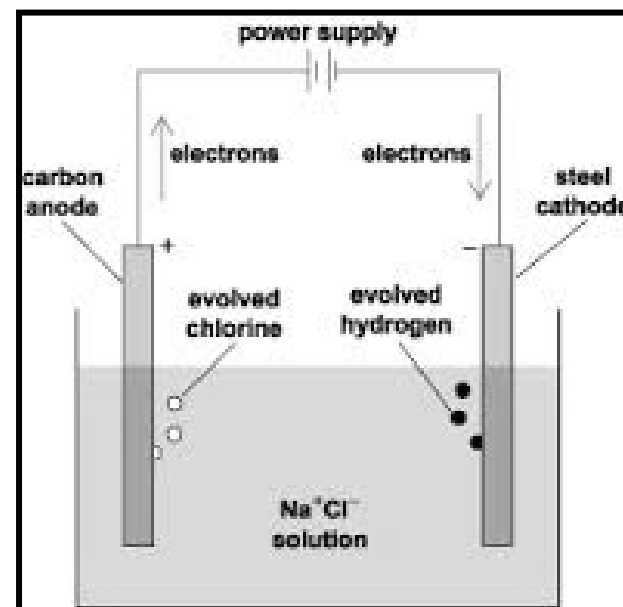
Базичен феномен во електрохемијата е **пренос на електричество низ интерфејс најчесто образуван помеѓу** електричен спроводник од

- ❖ 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.

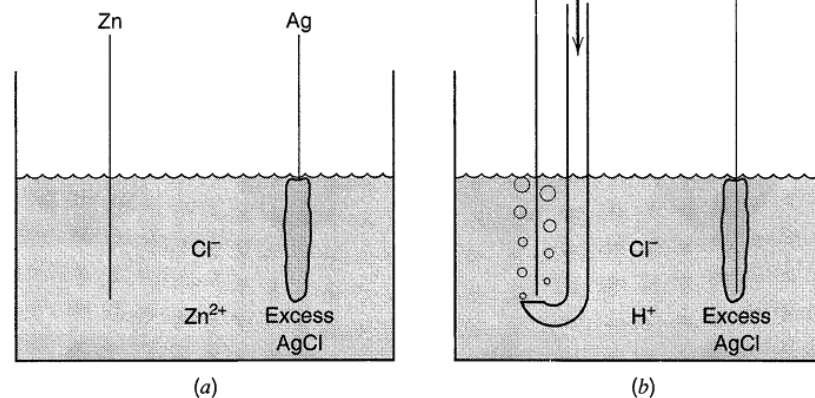


Електролитичка ќелија (ќелија за електролиза):
неспонтани редокс (електродни) реакции се одвиваат по дејство на надворешен извор на електрична струја!

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/Zn²⁺, Cl⁻/AgCl/Ag

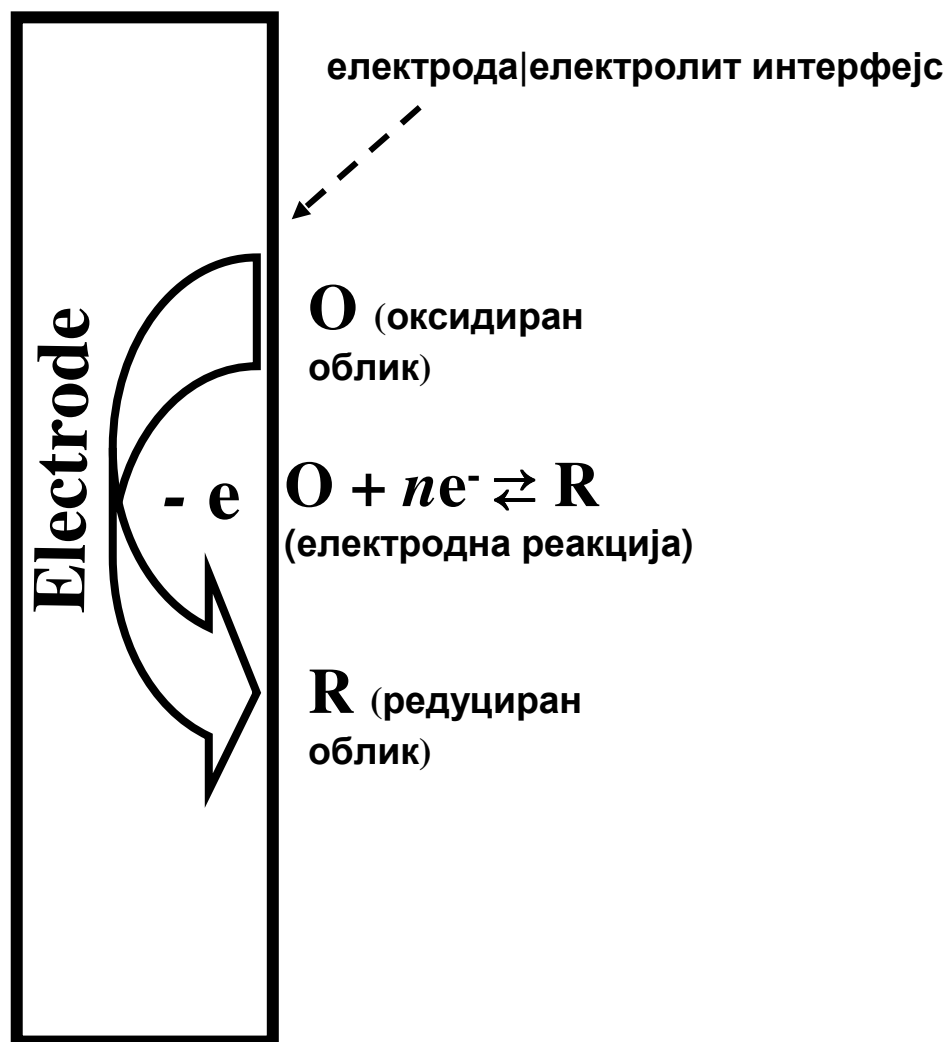


Typical electrochemical cells. (a) Zn metal and Ag wire covered with AgCl immersed in a ZnCl₂ solution. (b) Pt wire in a stream of H₂ and Ag wire covered with AgCl in HCl solution.

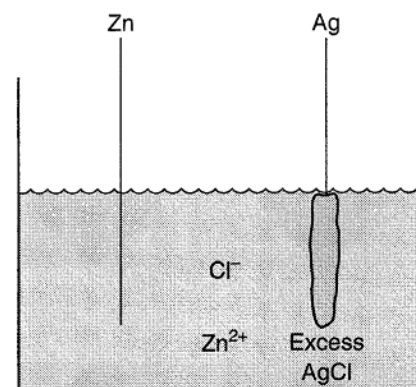
Електричен потенцијал и струја

- ❑ 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))

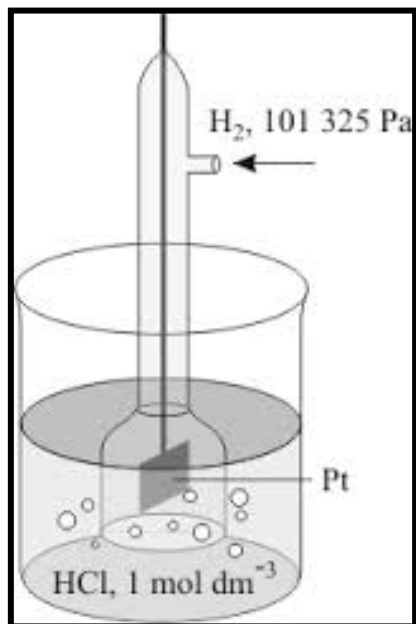
Електродни реакции, полуреакции...



- 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° , кој е поврзан со стандардната Гибсова енергија

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

Синоними: стандарден електроден потенцијал; стандарден редукциски потенцијал.

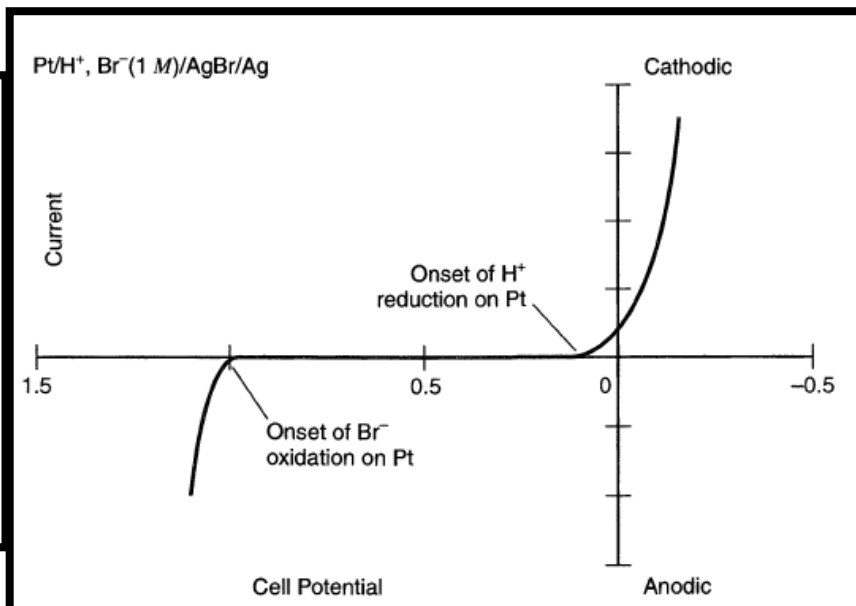
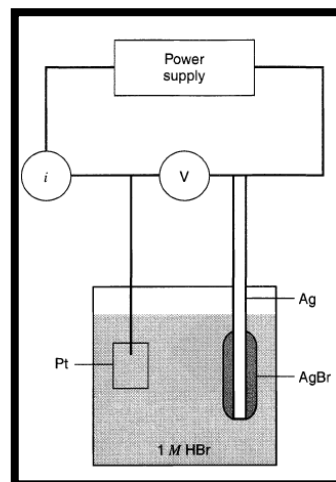


n – број на електрони

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 $-96\,485.3 \text{ C}$.

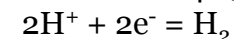
- Фарадеев закон: Полнеж од $96\,485.3 \text{ C}$ одговара на трансформација на 1 mol реактант, односно добивање на 1 mol продукт во едно електронска електрохемиска реакција од видот: $\text{O} + e^- = \text{R}$

I – E крива: поларизациска крива

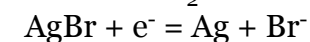
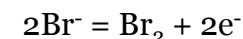
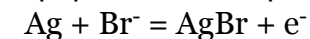


Шематски приказ на поларизациска крива за ќелијата Pt/H⁺, Br⁻ (1 M)/AgBr/Ag, на која се гледаат граничните потенцијали при кои доаѓа до редукција на H⁺ и оксидација на Br⁻.

(работна електрода)

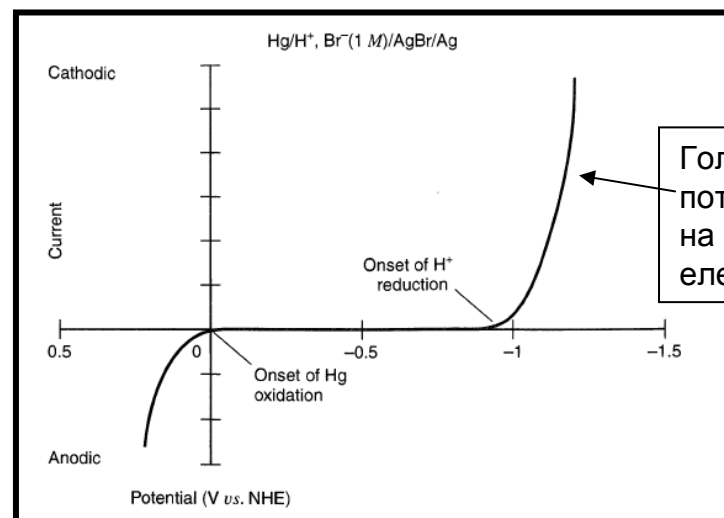
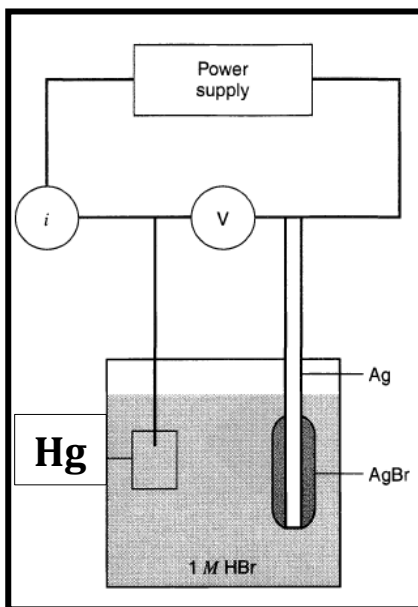


(референтна електрода)

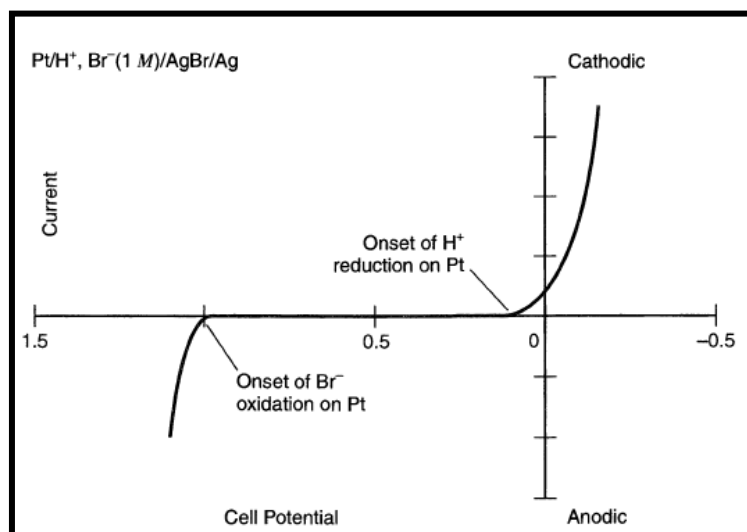
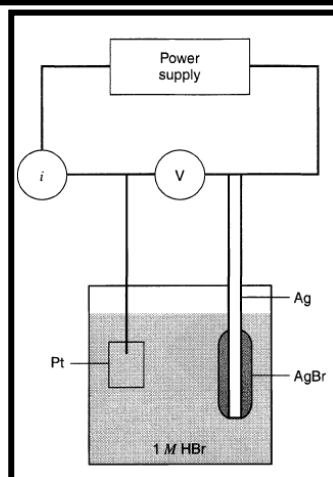


- Вкупната струја која тече низ ќелијата мора да е еднаква за двете електроди; но, нејзината вредност зависи од работната електрода, чија површина е многу помала отколку на референтната електрода.
- Граничните потенцијали се определени од видот на работната електрода и составот на електролит.
- Електродните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

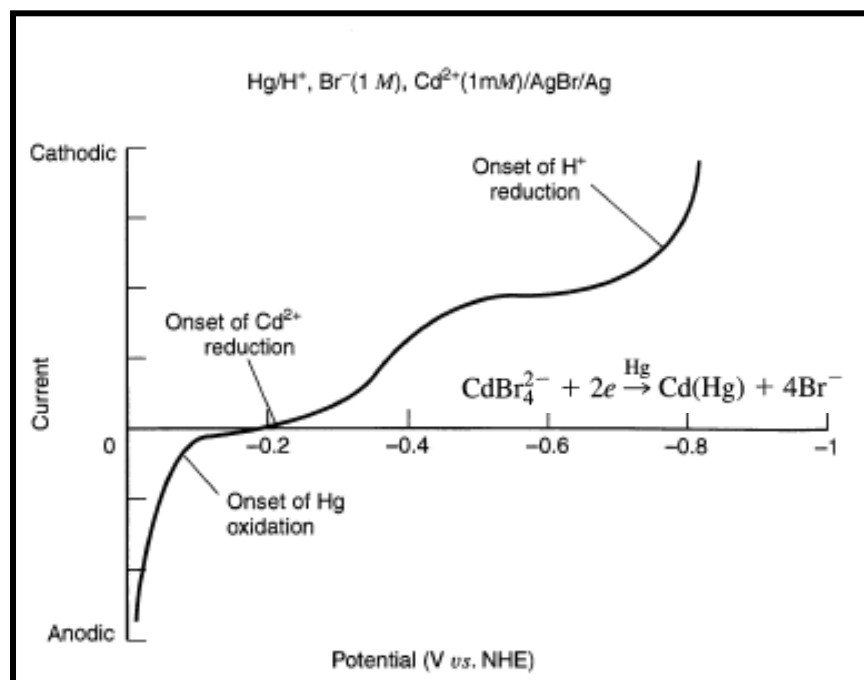
Наднапон: дополнителна енергија (поголема отколку термодинамички предвидената вредност) потребна за одвивање на спори електрохемиски реакции



Голем наднапон потребен за редукција на водород на живина електрода

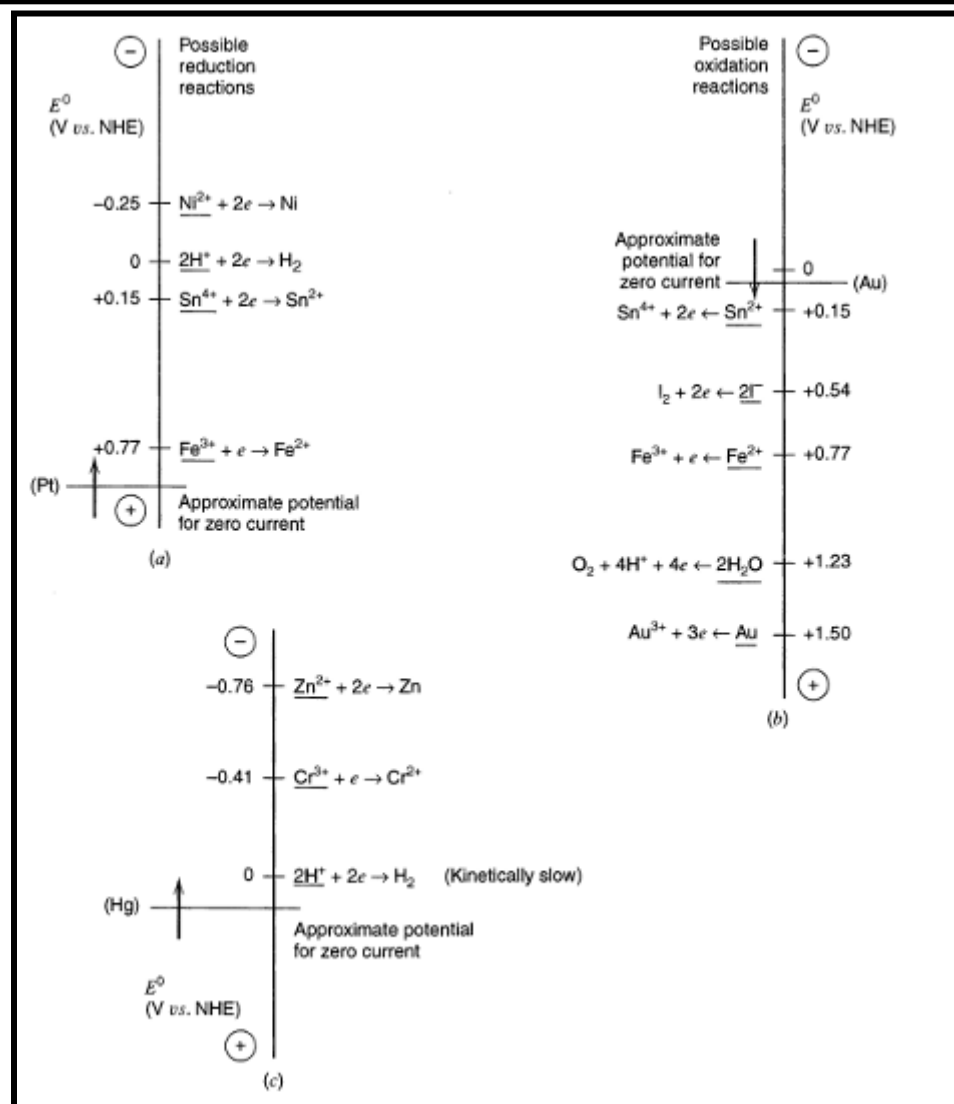


Електроактивни честички присутни во основниот електролит

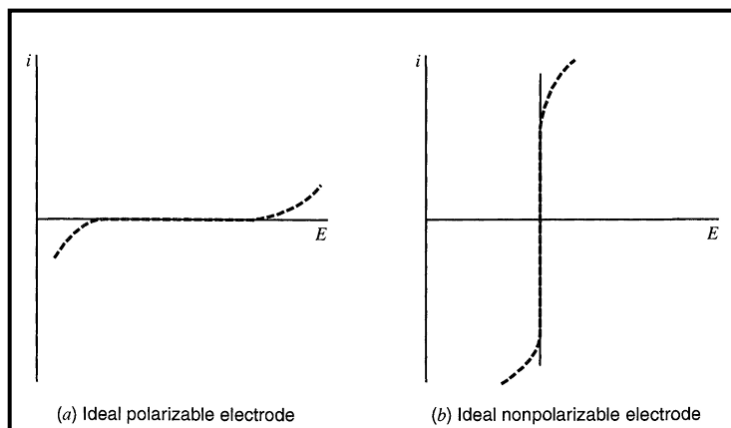


Поларизациска крива во присуство на Cd²⁺ јони во основниот електролит.

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

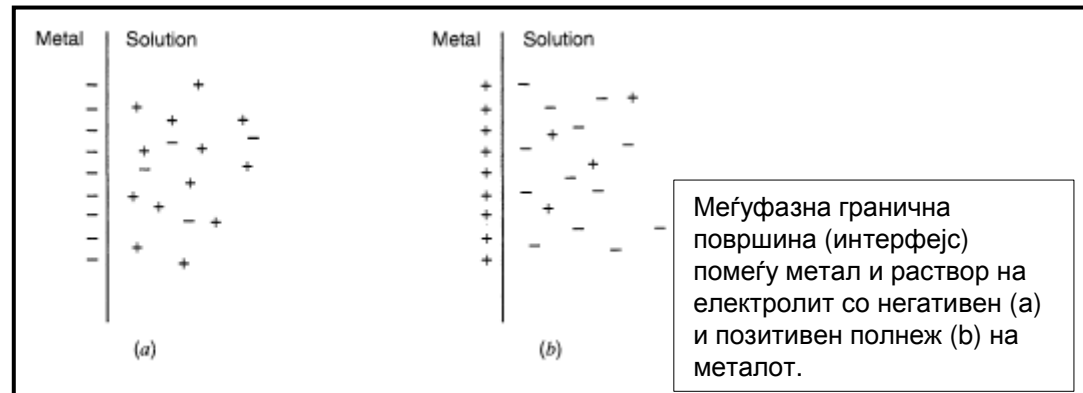
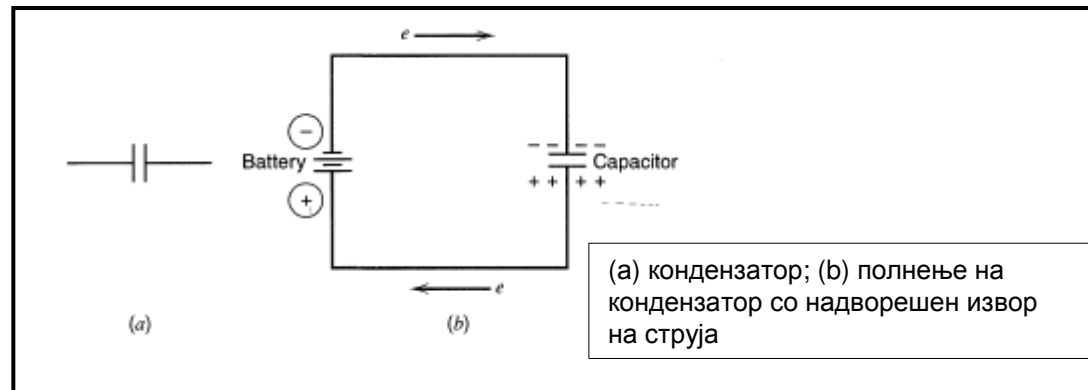


Фарадееви и нефарадееви процеси

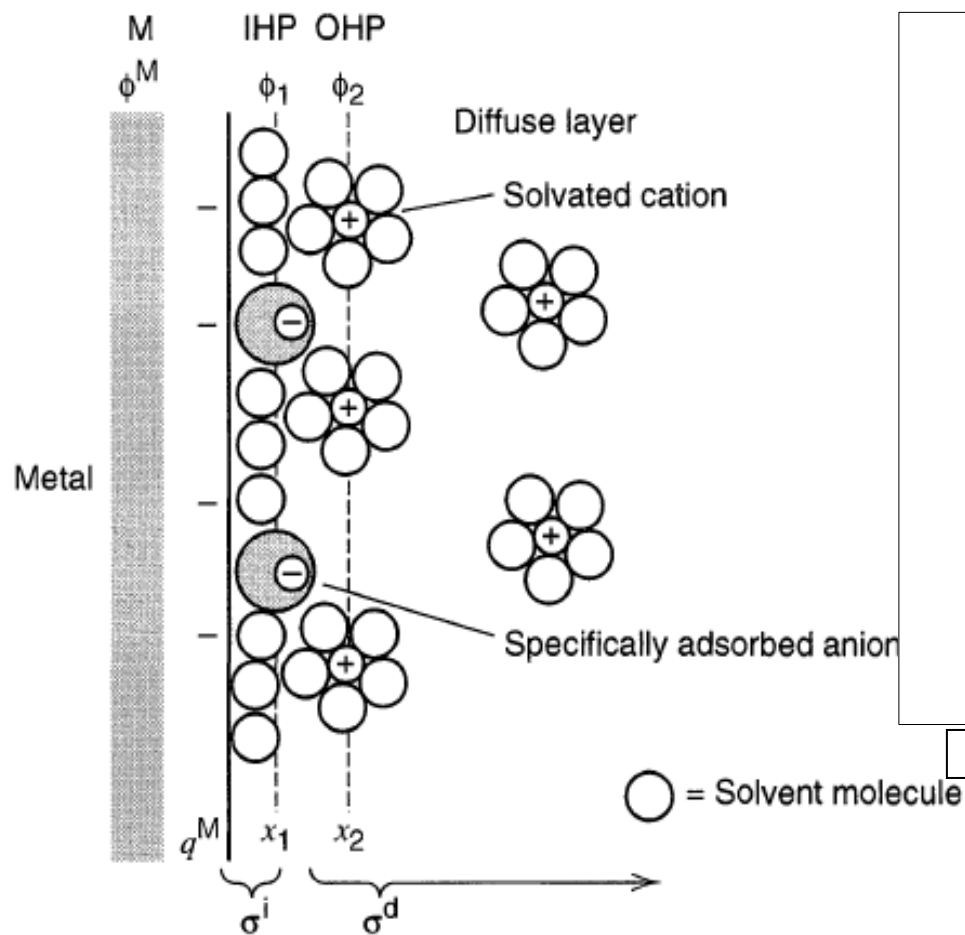


- **Фарадееви процеси:** пренос на полнеж (проток на електрична струја) заради редокс реакции (електродни реакции)
- **Нефарадееви процеси:** нема пренос на полнеж низ интерфејсот; но сепак има проток на струја заради процеси на адсорпција, десорпција, промени во хемиската структура на приелектродниот 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

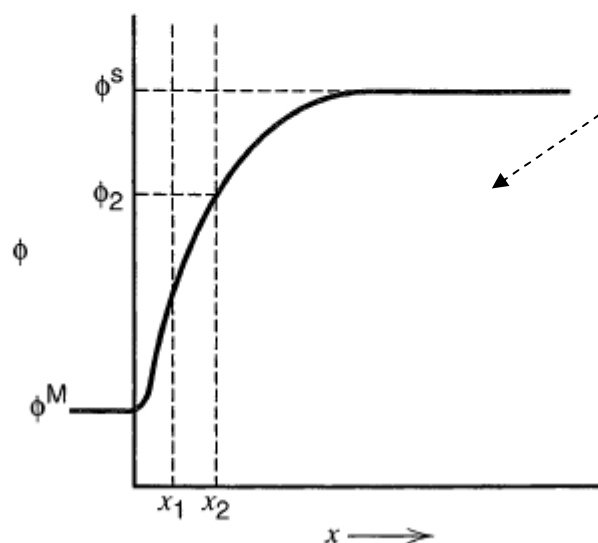
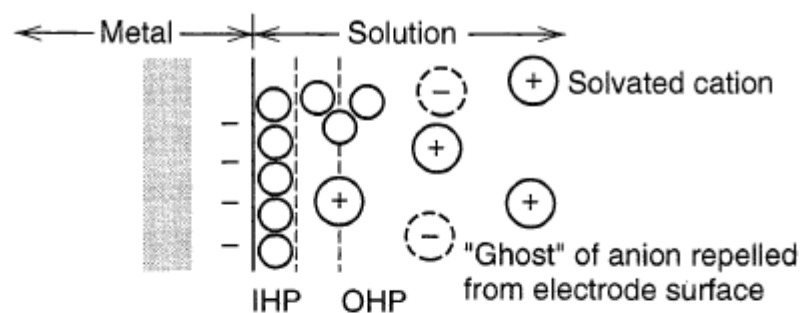


**внатрешна
хелмхолцова рамнија**
(IHP; - inner Helmholtz plane)

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

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

Промена на електричниот потенцијал низ двојниот електричен слој

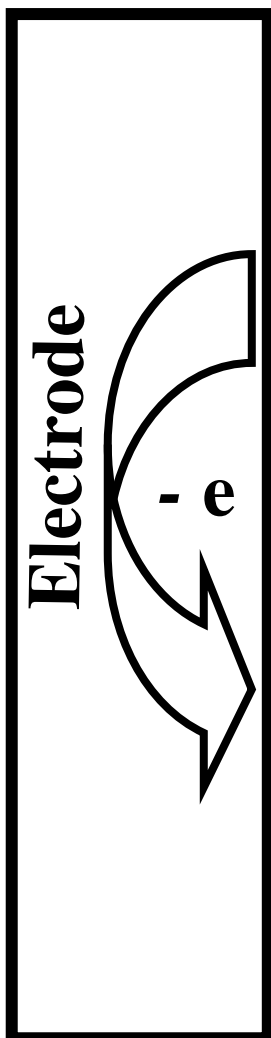


$$\Psi = dE/dx$$

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⁻ ⇌ R
(електродна реакција)

R (редуциран
облик)

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

$$q = n(O)nF$$

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

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

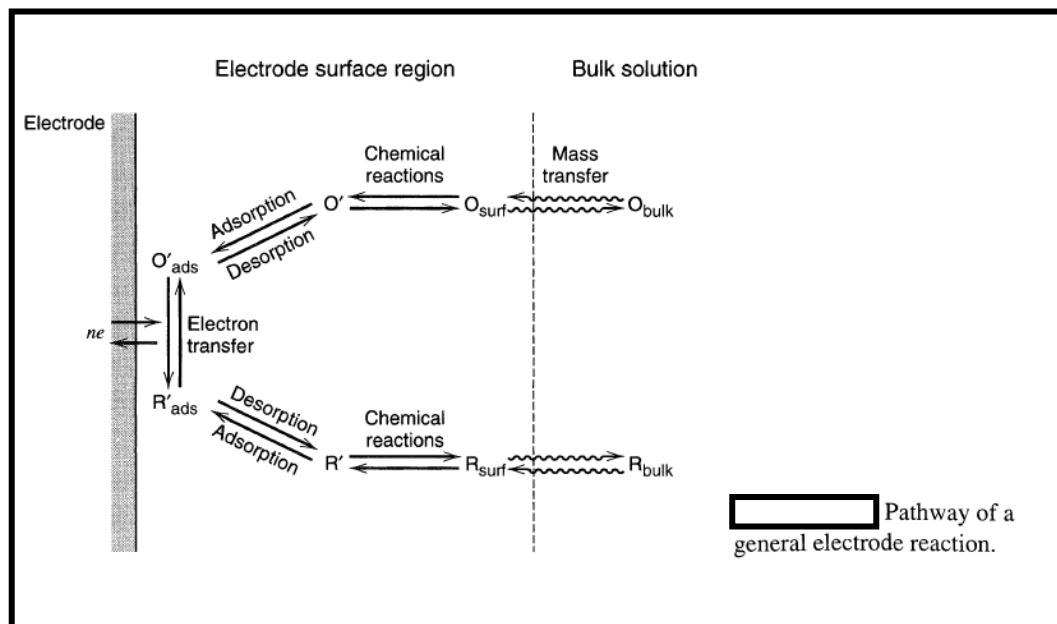
$$v = \frac{I}{nFA}$$

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

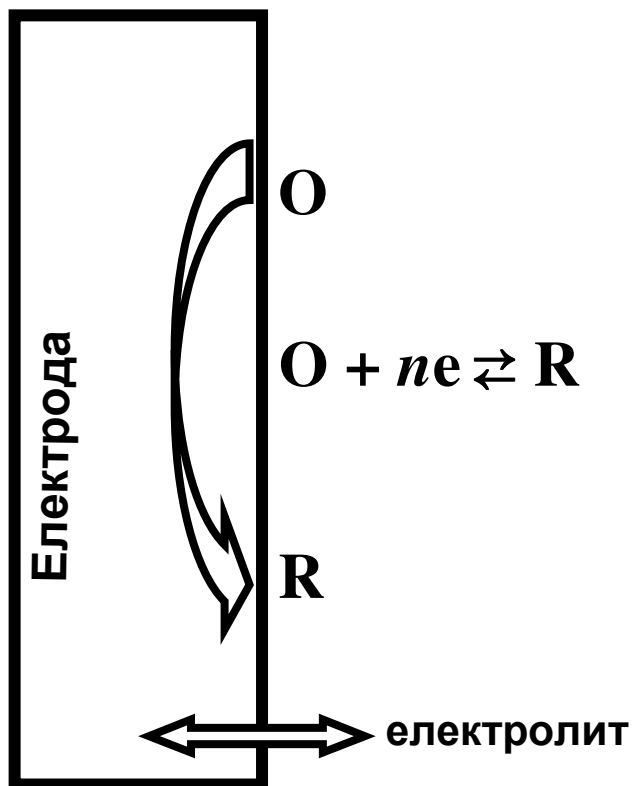
$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_i v(x)$$

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 (ΔE) електродната реакција е во редокс рамнотежа, која е опишана со Нернстовата равенка:

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

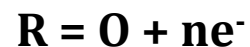
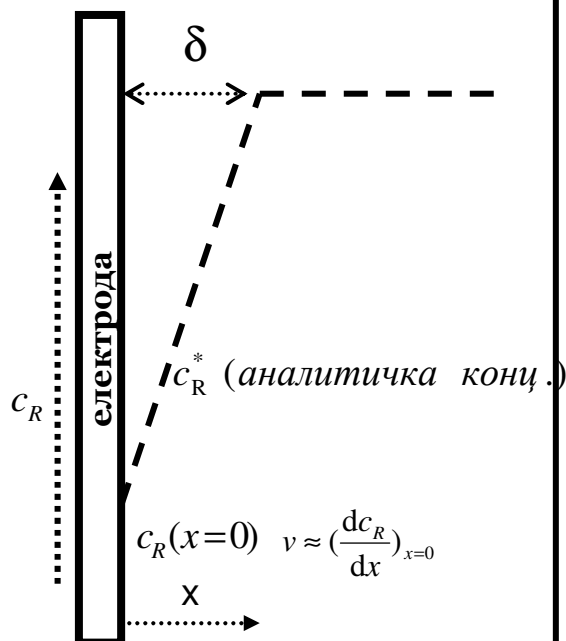


Нернстовата равенка ни открива дека со промена на потенцијалот на интерфејсот (ΔE) се менуваат и рамнотежните концентрации на електродната површина ($[O]$ и $[R]$). Со други зборови, промената на потенцијалот ја поместува редокс рамнотежата што резултира со размена на електрони со електродата, односно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

$\Delta E = \phi_{elecc.} - \phi_{sol.}$ (Потенцијалната разлика (ΔE) на интерфејсот се контролира со промена на внатрешниот потенцијал на електродата (ϕ). 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 дифузишкиот слој. Пренос на маса кој 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 дифузишкиот приелектроден слој во кој се одвива преносот на маса е со константна дебелина δ . Флуксот на **R** обликот е еднаков, но споротивен 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**).



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

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

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

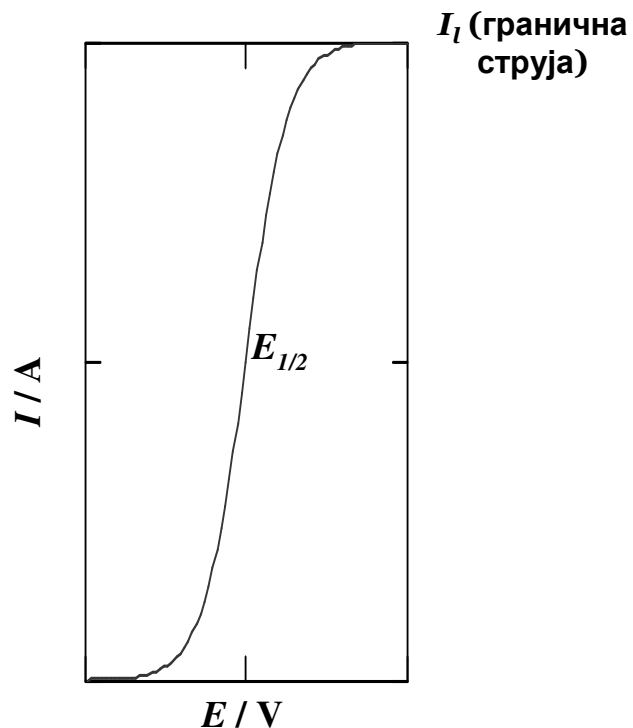
$$\frac{I}{nFA} = m_R (c_R^* - c_R(x=0)); \quad \left(m_R = \frac{D_R}{\delta} \right)$$

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

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

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.

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

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

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

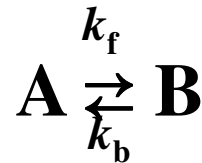
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_R}{m_O} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I}{I_l - I}$$

$$I = I_l / 2$$

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

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

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

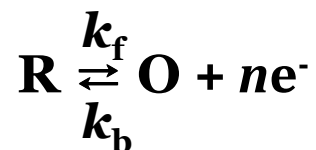
b – повратна

net – вкупна реакција

K – константа на рамнотежа

$[X]$ – рамнотежна концентрација

Електродна кинетика



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

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

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

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

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

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

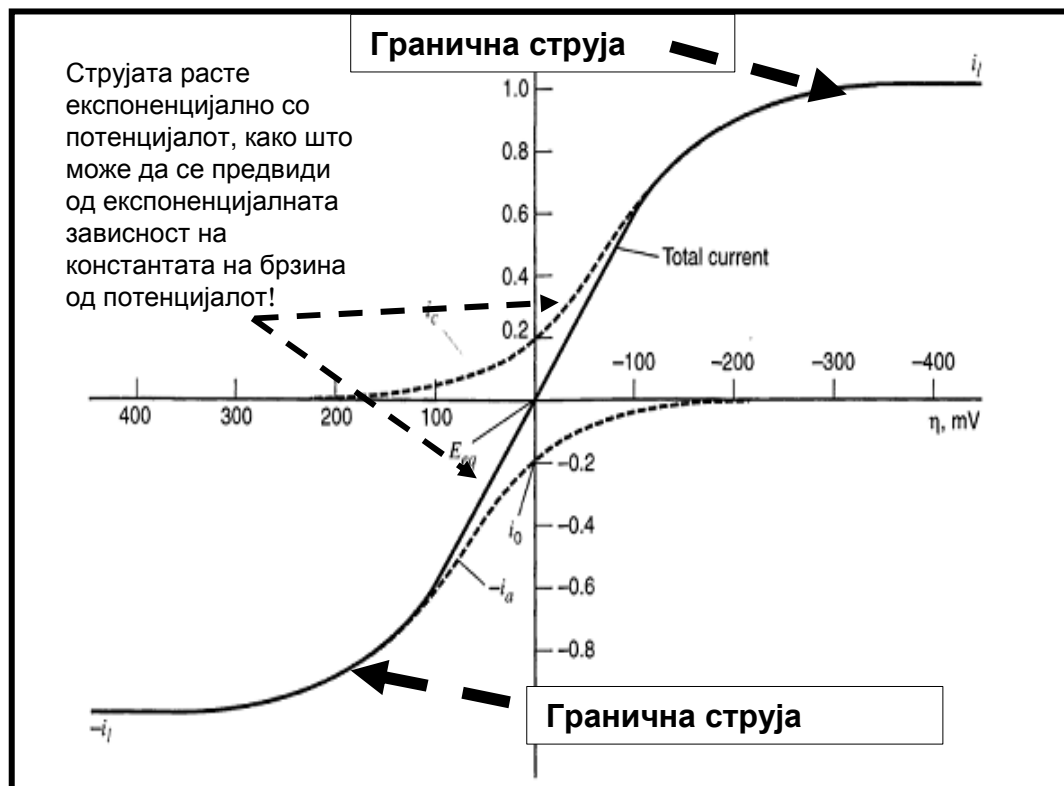
Константите на брзината зависат од потенцијалот! Тоа е уникатно својство на електрохемиските константи на брзината. Според тоа, брзината на електроните реакции може да се контролира со електродниот потенцијал!

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

c – катодна (редукциона)
 a – анодна (оксидациона)
 α – коефициент на пренос на електрони
 (бездимензионален број со вредност помеѓу 0 и 1; најчеста вредност е 0.5)
 k^0 (cm s⁻¹) – 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!

