

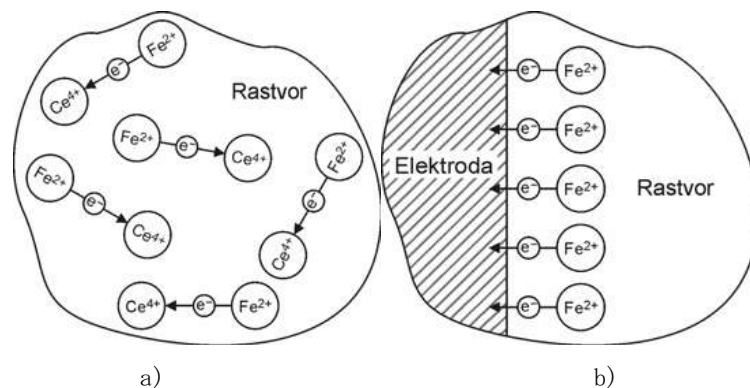
## 8. UVOD U ELEKTROHEMIJU

**Elektrohemija** je grana hemije koja proučava hemijske reakcije koje se dešavaju na granici između električnog provodnika (metalne, poluprovodničke ili grafitne elektrode) i ionskog provodnika (elektrolita) prilikom kojih dolazi do prenosa elektrona između elektrode i elektrolita. Elektrohemijske reakcije su heterogene hemijske reakcije u kojima se razmenjuju elektroni između elektrode i molekula ili jona u elektrolitu. Elektroda mora biti materijal koji poseduje elektronsku provodnost, a to znači metal ili poluprovodnik. Elektrolit mora biti isključivo jonski provodnik, što obuhvata vodene i nevodene rastvore, rastope ili čvrste elektrolite. Na osnovu toga se prethodna definicija elektrohemijskih reakcija može uopštiti da su to hemijske reakcije koje se odigravaju prilikom prelaska elektrona kroz granicu dodira elektronskog i jonskog provodnika.

Elektron se slobodno kreće kroz elektronski provodnik sve do granice sa nekom drugom fazom. Ako je ta druga faza jonski provodnik, u njoj elektron ne može postojati kao slobodna čestica i zato ga mora prihvatiti jon ili molekul iz te druge faze. Naravno, moguće je i da se elektron prenosi u suprotnom smeru tj. da sa jona ili molekula jonskog provodnika na granici dodira faza pređe u elektronski provodnik. Kada čestica u elektrolitu primi ili otpusti elektron, ona se redukovala. Pri tome se odigrala elektrohemijska reakcija **redukcije**. Ako je čestica u elektrolitu predala elektron elektrodi, čestica se oksidovala, a odigrala se elektrohemijska reakcija **oksidacije**. Znači da elektrohemijske reakcije predstavljaju reakcije oksidoredukcije ili redoks reakcije.

Razlika između hemijske reakcije u rastvoru i elektrohemijske redoks reakcije je u tome što je prva **homogena** reakcija, a druga **heterogena** reakcija. Kod homogene hemijske redoks reakcije dolazi do prelaza elektrona između čestica koje su nasumično raspoređene u rastvoru

(Sl. 1.1a). Međutim, kod heterogene elektrohemijske redoks reakcije prelaz elektrona se odigrava isključivo kroz granicu dodira faza (Sl. 1.1b), što znači da je kretanje elektrona usmereno. Usmereno kretanje elektrona predstavlja električnu struju. Odatle se može zaključiti da je odigravanje elektrohemijske reakcije praćeno prolaskom električne struje kroz granicu dodira faza elektroda/elektrolit. Struja koja odgovara reakciji oksidacije naziva se **parcijalna anodna struja**, a struja koja odgovara reakciji redukcije naziva se **parcijalna katodna struja**. Kada je potencijal elektrode jednak ravnotežnom potencijalu, parcijalna anodna i parcijalna katodna struja su jednake, tako da je neto struja jednaka nuli. Međutim, kada se elektrodi nametne potencijal koji je pozitivniji od ravnotežnog, brzina oksidacije se povećava, a redukcije smanjuje. Zbog toga parcijalna anodna struja postaje veća od parcijalne katodne, pa je neto struja koja prolazi kroz elektrodu anodna. Takva elektroda se naziva **anoda**. Obrnuto važi kada je potencijal elektrode negativniji od ravnotežnog - neto struja koja prolazi kroz kolo je katodna, a elektroda se naziva **katoda**.



**Sl. 8.1. a) Prelaz elektrona između nasumično raspoređenih jona u rastvoru i b) usmereno kretanje elektrona kroz granicu faza tokom elektrohemijske reakcije.**

## 9. USPOSTAVLJANJE ELEKTROHEMIJSKOG DVOJNOG SLOJA

Mesto odigravanja elektrohemijske reakcije je granica dodira faza elektroda/elektrolit. Na ovoj granici dodira faza, kao i na bilo kojoj drugoj, uspostavlja se granični sloj koji se po svojim osobinama razlikuje i od jedne i od druge faze. Razlog za postojanje graničnog sloja je anizotropija sila koje deluju na čestice sa obe strane granice dodira faza. Tako npr. na jedan jon koji se nalazi u dubini rastvora deluju sile podjednakog intenziteta u svim pravcima. Međutim, ako se taj jon nađe u neposrednoj blizini granice dodira faza, npr. u blizini elektrode, na njega će delovati i sile sa strane rastvora i sile sa strane elektrode koje su u opštem slučaju različitog intenziteta.

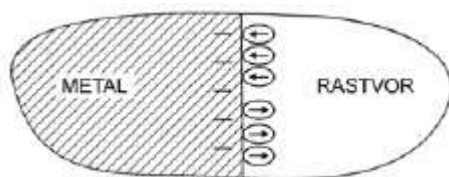
Međufazna oblast na granici dodira faza elektroda/elektrolit u kojoj dolazi do razdvajanja naelektrisanja, u elektrohemiji se naziva **elektrohemijski dvojni sloj**.

Razdvajanje naelektrisanja na granici dodira faza dovodi do uspostavljanja razlike potencijala i električnog polja. Vrednosti razlike potencijala na granici dodira faza metal/rastvor nisu velike, iznose najčešće između 0,1 i 1 V, ali s obzirom na male dimenzije međufazne oblasti (oko 1 nm), električno polje je izuzetno jako ( $10^8$  do  $10^9$  Vm<sup>-1</sup>).

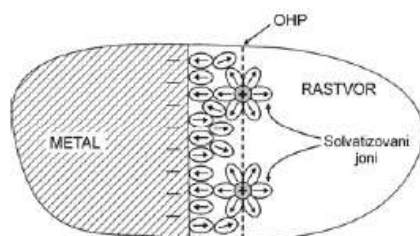
Postojanje dvojnog sloja nije karakteristično samo za sistem metal/rastvor. Na bilo kojoj granici faza postoji anizotropija sila. Ako se u datim fazama nalaze pokretna slobodna naelektrisanja (elektroni ili joni), permanentni dipoli ili molekuli u kojima se mogu indukovati dipoli, na granici dodira faza će se uspostaviti razlika potencijala.

## 9.1 Kvalitativan opis elektrohemijskog dvojnog sloja

Do strukture i profila potencijala u dvojnomo sloju na granici dodira faza metal/rastvor može se doći postupno. Prvo, površina metala u vodenom rastvoru je uvek pokrivena dipolima vode. Zbog postojanja neto naelektrisanja na površini elektrode, dipoli vode su uvek u izvesnom stepenu orijentisani (Sl. 9.1). Nakon sloja orijentisanih dipola vode sledi sloj hidratisanih jona suprotnog naelektrisanja od naelektrisanja elektrode. Ravan koja prolazi kroz centre solvatisovanih jona naziva se **spoljašnja Helmholtzova ravan** (OHP, engl. *Outer Helmholtz plane*). Između solvatisovanih jona i prvog reda orijentisanih dipola vode nalaze se takođe dipoli vode koji su u manjoj meri orijentisani (Sl. 9.2).

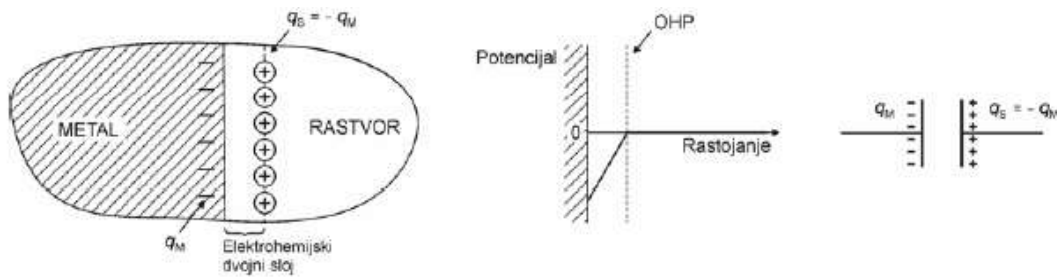


Sl. 9.1. Metal pokriven orijentisanim dipolima vode



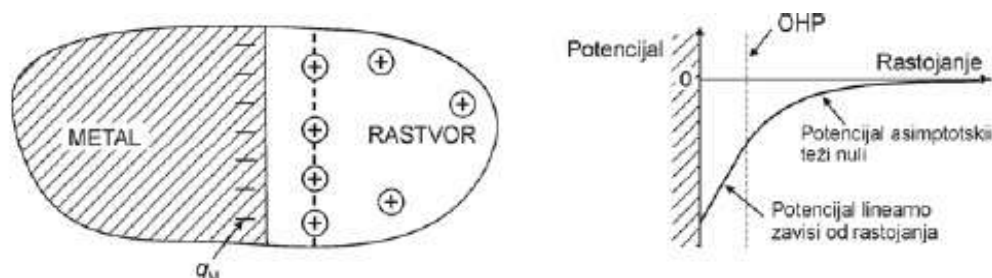
Sl. 9.2. Sloj solvatisovanih jona uz metal

U najjednostavnijem slučaju, količina naelektrisanja koju nose solvatisovani joni koji se nalaze u OHP je dovoljna da kompenzuje naelektrisanje na površini metala. Profil potencijala u dvojnomo sloju je u tom slučaju linearan. Iz ovakve predstave o granici faza - dva sloja naelektrisanih čestica - proizašao je naziv elektrohemijski dvojni sloj. Električni ekvivalent ovakve granice faza je kondenzator sa paralelnim pločama (Sl. 9.3).



**Sl. 9.3. Elektrohemijski dvojni sloj u slučaju  $q_M = |q_{OHP}|$  i odgovarajući električni ekvivalent i profil potencijala. Hidratni omotač elektrode i jona nije prikazan radi jednostavnosti.**

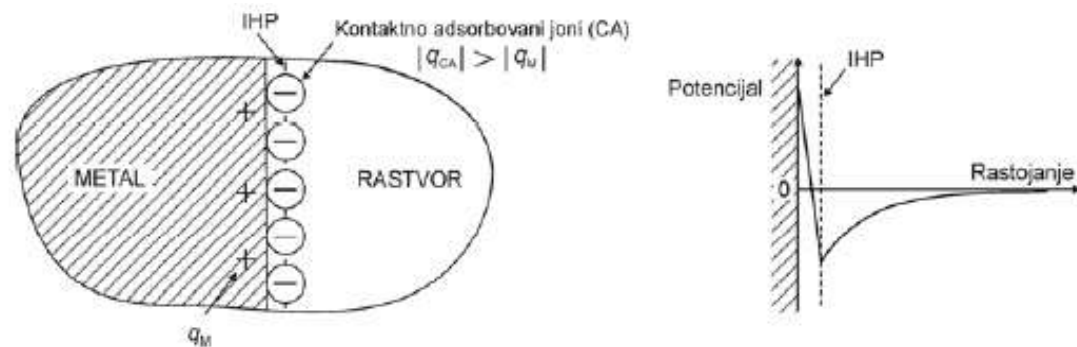
Količina naelektrisanja u OHP ne mora uvek biti jednaka onoj na površini metala. Neki joni imaju dovoljno toplotne energije da mogu da savladaju elektrostatičko privlačenje metala i da se udalje na izvesno rastojanje od OHP. U tom slučaju se dvojni sloj širi u rastvor. Profil potencijala je linearan samo do OHP, dok na većim rastojanjima potencijal asimptotski teži nuli (Sl. 9.4).



**Sl. 9.4. Dvojni sloj koji se širi u rastvor i odgovarajući profil potencijala. Hidratni omotač elektrode i jona nije prikazan radi jednostavnosti.**

Struktura dvojnog sloja može biti još komplikovanija. Osim dipola vode, površini metala mogu pričti i neki joni koji su se oslobodili solvatnog omotača koga su imali u dubini rastvora. To su najčešće anjoni ili veliki katjoni, jer su oni slabije solvatizovani.

Ravan koja prolazi kroz centre ovih jona naziva se **unutrašnja Helmholtzova ravan** (IHP, engl. *inner Helmholtz plane*). Joni koji su u neposrednom kontaktu sa metalom (ne preko solvatnog omotača) nazivaju se kontaktno ili specifično adsorbovani. Termin specifična adsorpcija potiče od toga što joni koji su u neposrednom kontaktu sa metalom često pokazuju hemijski afinitet prema njemu. Taj hemijski afinitet može biti toliko jak da se čak na negativno naelektrisanj elektrodi adsorbuju negativno naelektrisani joni. Druga mogućnost je da se u IHP nalazi toliko jona suprotnog znaka da je njihova količina naelektrisanja veća od količine naelektrisanja na površini metala. Ova pojava se naziva superekvivalentna adsorpcija. Profil potencijala u dvojnog sloju u tom slučaju je prikazan na Sl. 9.5.



**Sl. 9.5. Kontaktno adsorbovani joni na metalu i odgovarajući profil potencijala u dvojnog sloju.**

Izučavanje elektrohemijskog dvojnog sloja ima dva aspekta: električni i strukturni. Električni obuhvata razmatranje količine viška naelektrisanja na granici svake od faza i zavisnost potencijala od rastojanja od metala. Strukturni aspekt razmatra kako su čestice dveju faza (joni, elektroni, dipoli, neutralni molekuli) raspoređeni u međufaznoj oblasti. Ova dva aspekta su međusobno povezana. Razlika potencijala na granici dodira faza dovodi do određenog rasporeda čestica, odnosno određeni raspored čestica na granici dodira faza dovodi do pada potencijala. Ispitivanje dvojnog sloja ima za cilj da se uspostavi kvantitativna veza između količine naelektrisanja na

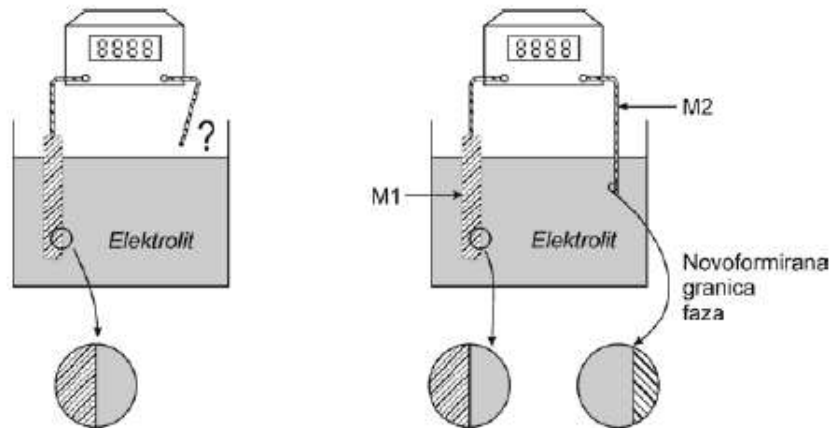
granici svake od faza odnosno razlike potencijala na granici dodira faza i strukture granice dodira faza.

## **9.2. Merenje razlike potencijala u elektrohemijском dvojnоm sloju – elektrođni potencijal**

Zamislimo sada eksperiment u kome treba izmeriti apsolutnu vrednost razlike potencijala na granici faza elektrođa/elektrolit. Za taj eksperiment je potrebna elektrođa (komad metala) koji se uroni u rastvor i instrument za merenje razlike potencijala tj. napona, a to je voltmetar visoke unutrašnje otpornosti. Da bi se sa voltmetrom izmerio napon, treba njegove izvode vezati za tačke između kojih se meri napon. Jedan izvod se veže za elektrođu, dok bi drugi trebalo uroniti u rastvor. Međutim, kada se izvod odnosno klema voltmetra uroni u rastvor, formira se još jedna granica dodira faza metal/rastvor (Sl. 2.6). Osim toga, izvodi voltmetra ne moraju biti od istog metala kao elektrođa - npr. elektrođa je od platine, a izvodi su od bakra. U tom slučaju se uvodi još jedna granica faza, a to je granica metal/metal na kojoj postoji kontaktna razlika potencijala. Znači da je napon koji merimo pomoću voltmetra:

$$U = \Delta\varphi_{M1/S} + \Delta\varphi_{S/M2} + \Delta\varphi_{M2/M1} \quad (9.1)$$

gde je sa  $\Delta\varphi$  označena razlika potencijala na granici dodira faza.



**Sl. 9.6. Merenjem razlike potencijala na granici metal /rastvor unosi se još jedna granica faza.**

Na osnovu jednačine (9.1) i slike Sl. 9.6 sledi važan zaključak: **apsolutna vrednost razlike potencijala na pojedinačnoj granici faza se ne može meriti.**

Razlika potencijala na granici faza metal/rastvor  $\Delta\phi_{M/S}$  se u elektrohemiji naziva **elektrodni potencijal**. To nije precizan termin, jer se pojam potencijala odnosi na jednu tačku, a ovde je reč o razlici potencijala između dve tačke, što se u fizici zove napon. Međutim, termin elektrodni potencijal, iako nije precizan, uobičajen je u elektrohemiji. Malopredloženi zaključak bi se sada mogao preformulisati tako da se **elektrodni potencijal pojedinačne elektrode ne može meriti.**

## **10. MODELI STRUKTURE**

### **ELEKTROHEMIJSKOG DVOJNOG SLOJA**

#### **10.1 Helmholtzov model**

Prvi i najjednostavniji model strukture elektrohemijskog dvojnog sloja dao je Helmholtz (*Helmholtz*) još sredinom 19. veka. On je pretpostavio da je višak naelektrisanja na površini metala u potpunosti



kompenzovan jonima suprotnog znaka koji se nalaze u ravni paralelnoj površini metala (Sl. 9.3). Električni ekvivalent ovakve granice faza je kondenzator sa paralelnim pločama. Jedna ploča je površina metala, dok je druga ploča ravan koja prolazi kroz centre hidratiziranih jona koji se nalaze na najmanjem mogućem rastojanju od elektrode, odnosno spoljašnja Helmholtzova ravan.

Poređenje kapacitivnosti dvojnog sloja i oblika elektrokapilarne krive koje predviđa Helmholtzov model sa eksperimentalno određenim vrednostima pokazuje da ovaj model opisuje samo približno elektrohemijski dvojni sloj i to pri jako negativnim potencijalima elektrode i u vrlo koncentrovanim rastvorima. Njegov očigledan nedostatak je to što uopšte ne predviđa da kapacitivnosti dvojnog sloja zavisi od elektrodnog potencijala i od koncentracije rastvora.

## 10.2. Gui-Čepmenov model

Pogrešna pretpostavka u Helmholtzovom modelu je da se svi joni koji kompenzuju naelektrisanje površine elektrode nalaze u jednoj ravni. To bi se desilo kada bi privlačne elektrostatičke sile između elektrode i jona suprotnog naelektrisanja bile jedine sile koje određuju raspored jona u blizini elektrode. Međutim, joni poseduju izvesnu kinetičku energiju i zbog toga nisu čvrsto vezani za površinu metala, već su raspoređeni u prostoru u skladu sa nekim statističkim zakonom raspodele. Na ovoj činjenici je baziran Gui-Čepmenov model (*Gouy, Chapman*).

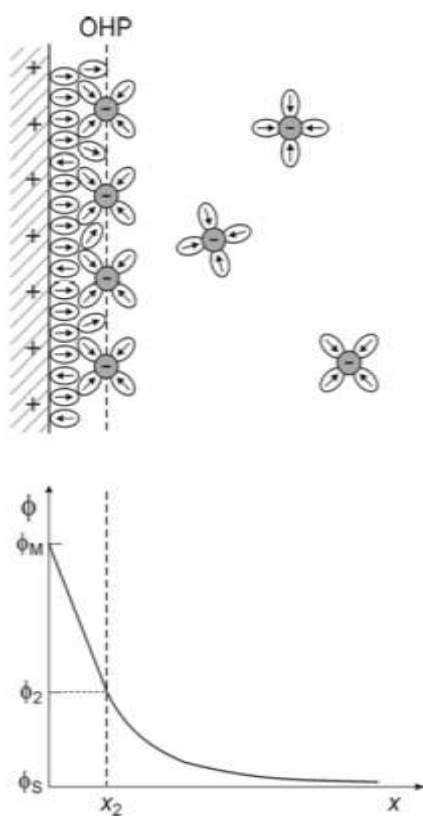
Osnovni nedostatak modela je to što zanemaruje dimenzije jona i smatra ih tačkastim naelektrisanjima. Ovaj nedostatak je prevazišao Štern svojim modelom elektrohemijskog dvojnog sloja.

## 10.3. Šternov model

Štern (*Stern*) je načinio naizgled jednostavnu sintezu Helmholtzovog i Gui-Čepmenovog modela. On je pošao od toga da joni ne mogu da priđu elektrodi bliže nego što to dozvoljava radijus

hidratisanog jona i hidratisana površina elektrode, kao što je pretpostavljeno u Helmholtcovom modelu, a da se na veća rastojanja u potpu nosti može primeniti Gui-Čepmenov model statističke raspodele jona. Šternov model strukture dvojnog sloja je prikazan na Slici X. Prvi deo dvojnog sloja se naziva Helmholtcov ili kompaktni deo i on se proteže od površine elektrode do spoljašnje Helmholtcove ravni. Rastojanje od površine elektrode na kojoj se nalazi spoljašnja Helmholtcova ravan obeleženo je na Slici 10.1 sa  $x_2$ , a potencijal na toj ravni sa  $\varphi_2$ . Pad potencijala u kompaktnom delu dvojnog sloja je linearan, a kapacitivnost tog dela dvojnog sloja odgovara kapacitivnosti kondenzatora sa paralelnim pločama koji je ispunjen dielektrikumom. Drugi deo dvojnog sloja se naziva difuzni ili Gui-Čepmenov deo. On se proteže od spoljašnje Helmholtcove ravni do nekog rastojanja u rastvoru gde potencijal postiže vrednost koja odgovara unutrašnjosti rastvora. Ovaj deo dvojnog sloja sadrži difuzno rasute jone čiji raspored sledi GuiČepmenov model i tu potencijal eksponencijalno opada sa rastojanjem.

Proveru Šternovog modela uradio je Grem (*Graham*). Rezultati Gremove provere Šternovog pokazuju slaganje ovog modela sa eksperimentalnim vrednostima veoma dobro i da Šternov model realno opisuje strukturu elektrohemijskog dvojnog sloja. Ovde je važno naglasiti da se ovaj, kao i ostali do sada diskutovani modeli dvojnog sloja, odnose na sisteme u kojima ne dolazi do specifične adsorpcije jona (neki od jona pod određenim uslovima mogu da se nađu na samoj površini electrode).



Slika 10.1. Šternov model dvojnog sloja