

29

Dynamická elektrochémia

Procesy na elektródach

- 29.1 Elektrická dvojrstva
- 29.2 Rýchlosť prenosu náboja
- 29.3 Polarizácia

Elektrochemické procesy

- 29.4 Elektrolýza
- 29.5 Charakteristiky pracujúcich galvanických článkov

Výroba energie a korózia

- 29.6 Palivové články a sekundárne články
- 29.7 Korózia

Kontrolný zoznam kľúčových pojmov

Odporúčaná literatúra

Cvičenia

Úlohy

V tejto záverečnej kapitole preskúmame ešte jeden príklad chemickej premeny, ktorá je výsledkom prenosu elektrónov na elektródach. Prístup, ktorý si osvojíme, je prevažne fenomenologický a je vedený termodynamickým jazykom inšpirovaným teóriou aktivovaného komplexu. Najprv sa zostrojí model rozhrania roztok-elektroda, a potom sa tento model využije na odvodenie vzťahu medzi prúdovou hustotou na elektróde a nadpätím, ktoré je rozdielom medzi elektródovým potenciálom pri prechode prúdu a v bezprúdovom stave. Zo zmien prúdu s nadpätím možno usudzovať o detailoch mechanizmu zodpovedného za redox proces na elektróde. Butlerova-Volmerova rovnica sa dá použiť aj na analýzu správania sa pracujúcich článkov a na demonštráciu, ako sa ich elektrické napätie odlišuje v prípade, keď sú v prevádzke od hodnoty v bezprúdovom stave. Rovnaký prístup možno použiť na analýzu kinetiky reakcií, ktoré sú zodpovedné za koróziu a poukázať na spôsoby, ako znížiť jej rýchlosť.

Ekonomické dôsledky elektrochémie sú temer nespočítateľné. Väčšina moderných metód výroby elektrickej energie je neefektívna; vývoj palivových článkov by však mohol revolučne zmeniť výrobu a spotrebu energie. V súčasnosti neefektívne vyrábame energiu, aby sme vyrobili tovar, ktorý sa rozpadá vplyvom korózie. Každý krok tohto nežiaduceho procesu by sa dal zlepšiť pomocou nových poznatkov o kinetike elektrochemických dejov. Podobne, technológie organickej a anorganickej syntézy, kde je elektróda aktívnou súčasťou priemyselných procesov, závisia od detailných poznatkov o faktoroch, ovplyvňujúcich ich rýchlosti.

Väčšina elektrochemických dejov súvisí s procesmi, ktoré prebiehajú na rozhraní elektródy a roztoku iónov; v tejto časti sa budeme zaoberať ich kinetickou stránkou. Budeme študovať rýchlosť, akou môžu redukovateľné alebo oxidovateľné častice - teda elektroaktívne častice - získať alebo stratiť elektróny. Mierou tejto rýchlosti je **prúdová hustota j** , čiže tok náboja cez oblasť (elektrický prúd delený plochou oblasti). Väčšina diskusií, ktoré budú nasledovať, je zameraných na vlastnosti, ktoré ovplyvňujú prúdovú hustotu a na ich dôsledky.

beut)
met
áni
bezi
lestic
ato n
te os
Me
har
rúzi
působ
lividu
nstru
hoží
ados
uprac
orú,
i pos

ám

ěci, k
e mi
stud
užáky
žko

aké n
lo bu
Mome
ým
tudov
ivězd
ech. J
a, co

Jaří s
port
Dbojí
i také

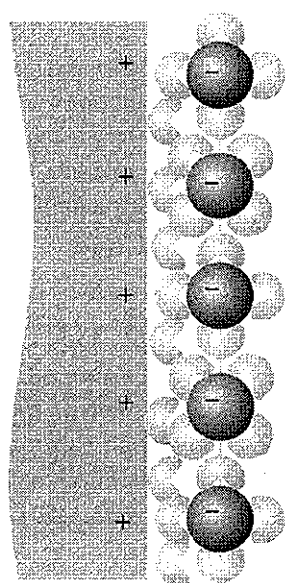
/ b
tu

1. mi
ba, m
vé. M
pozic
články
nejvys
Josáh
Kol
ední
plášen
zen.
méně
vým
le to
ejme
filo a
dalším

lek

ys

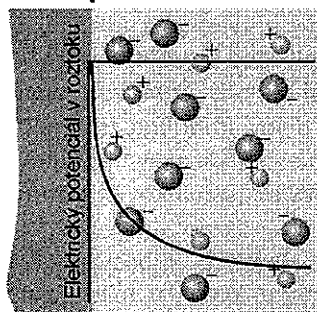
no, ad



Vonkajšia
Helmholtzova
rovina

29.1 Jednoduchý model elektrickej dvojvrstvy ju zobrazuje ako dve pevne usporiadané rovinné vrstvy náboja, pričom jedna z nich, tzv. vonkajšia Helmholtzova rovina (OHP), je tvorená iónmi spolu s ich solvatačnými molekulami a druhá sa nachádza na vlastnej elektróde.

Nadbytok kladného náboja Nadbytok záporného náboja



29.2 Gouyov-Chapmanov model elektrickej dvojvrstvy zobrazuje vonkajšiu oblasť ako atmosféru protiiónov, podobne ako je to pri Debyeovej-Hückelovej teórii iónovej atmosféry.

Procesy na elektródach

Keď nás zaujímajú len vlastnosti za rovnováhy, nepotrebujeme vedieť podrobnosti o rozdelení náboja, zodpovednom za potenciálový rozdiel na fázovom rozhraní (práve tak ako nepotrebujeme navrhovať reakčný mechanizmus, keď diskutujeme o rovnováhe). Opis fázového rozhrania je však dôležitý, ak nás zaujíma rýchlosť prenosu náboja.

29.1 Elektrická dvojvrstva

Elektróda sa stáva kladne nabitou vzhľadom na okolitý roztok, ak ju elektróny opustia a spôsobia lokálne zníženie koncentrácie katiónov. Najjednoduchší model takéhoto rozhrania je **elektrická dvojvrstva**, ktorá sa skladá z vrstvy kladného náboja na povrchu elektródy a vrstvy záporného náboja, nasledujúcou hneď za ňou (alebo naopak).

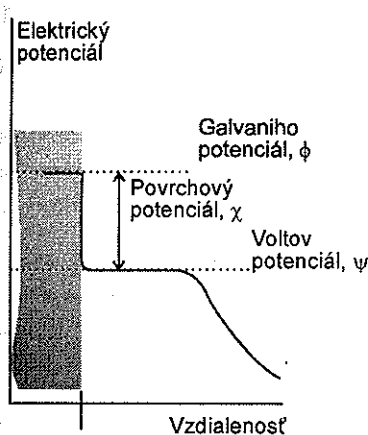
(a) Štruktúra dvojvrstvy

Detailnejší obraz fázového rozhrania dostaneme, ak uvažujeme aj o usporiadaní iónov a elektrických dipólov v roztoku. V **Helmholtzovom modeli** dvojvrstvy sa solvatované ióny zoradia pozdĺž povrchu elektródy; sú však od neho vzdialené o šírku ich hydratačného obalu (obr. 29.1). Poloha vrstvy iónového náboja, nazývaná **vonkajšia Helmholtzova rovina** (OHP, outer Helmholtz plane), je rovina prechádzajúca cez stredy solvatovaných iónov. Vo vylepšenom modeli ióny, ktoré stratili časť solvatujúcich molekúl tým, že boli pripútané chemickou väzbou na povrch elektródy, sa zohľadňujú v tvorbe **vnútornej Helmholtzovej roviny** (IHP, inner Helmholtz plane). Helmholtzov model neuvažuje rušivý efekt tepelného pohybu, ktorý sa snaží rozbíjať a rozptyľovať pevne usporiadanú vonkajšiu rovinu náboja. V **Gouyovom-Chapmanovom modeli difúznej dvojvrstvy** tepelný efekt, narúšajúci usporiadanie dvojvrstvy, je zohľadnený veľmi podobne, ako je to v opise iónovej atmosféry iónu podľa Debyeovho-Hückelovho modelu (oddiel 10.2c), pričom sa centrálny ión nahradí nekonečnou rovinnou elektródou.

Obrázok 29.2 ukazuje, ako sa líšia lokálne koncentrácie katiónov a aniónov v Gouyovom-Chapmanovom modeli od ich koncentrácií v objeme roztoku. Ióny s opačným nábojom vzhľadom na elektródu sa hromadia v jej blízkosti a ióny s rovnakým nábojom sú od nej odpudzované. Zmeny v lokálnej koncentrácii v blízkosti elektródy však naznačujú, že sa môžeme dopustiť omylu, ak použijeme aktivitné koeficienty charakteristické pre koncentráciu v objeme roztoku v diskusii o termodynamických vlastnostiach iónov blízko fázového rozhrania. Toto je jeden z dôvodov, prečo sa merania v dynamickej elektrochémii takmer vždy uskutočňujú v prítomnosti veľkého nadbytku základného elektrolytu (napr. 1 M roztok soli, kyseliny alebo zásady). Za takýchto podmienok sú aktivitné koeficienty takmer konštantné, pretože inertné ióny dominujú nad efektmi lokálnych zmien spôsobených akýmikoľvek prebiehajúcimi reakciami¹.

Helmholtzov ani Gouyov-Chapmanov model však neopisujú najvyššiu štruktúru dvojvrstvy. Prvý preceňuje rigiditu lokálneho roztoku; druhý podceňuje jeho štruktúru. Oba modely sú skombinované v **Sternovom modeli**, v ktorom sú ióny najbližšie k elektróde usporiadané

¹ Použitím koncentrovaných roztokov sa tiež minimalizujú migračné efekty a ohmické straty.



29.3 Zmena potenciálu v závislosti od vzdialenosti od elektródy, ktorá bola oddelená od roztoku elektrolytu tak, že sa nezmenilo usporiadanie náboja. Podobný diagram platí pre oddelený roztok.

v rigidnej Helmholtzovej rovine, zatiaľ čo ióny mimo tejto roviny sú rozptýlené ako v Gouyovom-Chapmanovom modeli.

(b) Elektrický potenciál na dvojvrstve

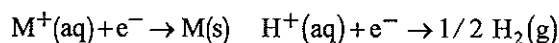
Potenciál na fázovom rozhraní možno analyzovať tak, že si predstavíme oddelenie elektródy od roztoku, pričom ale náboje v roztoku i v elektróde ostávajú "zamrznuté" vo svojich pozíciách. Kladný náboj, dostatočne vzdialený od takto oddelenej elektródy, sa správa podľa Coulombovho zákona a potenciál sa mení nepriamo úmerne so vzdialenosťou (obr. 29.3). Keď sa sledovaný náboj priblíži k elektróde, dostane sa do oblasti, kde sa potenciál mení pomalšie. Táto zmena v správaní sa dá prisúdiť skutočnosti, že pozorovaný náboj nemá bodový charakter, ale je rozložený v priestore. Vo vzdialenosti okolo 100 nm od povrchu sa potenciál mení len veľmi málo so vzdialenosťou a jeho hodnota v tejto oblasti sa nazýva **Voltov potenciál**, alebo **vonkajší potenciál** ψ . Keď študovaný náboj prejde vrstvou elektrónov na povrchu elektródy, potenciál stúpa dovedy, kým tento náboj nedosiahne vnútornú oblasť kovu, kde je potenciál, ktorý nazývame **Galvanický potenciál** ϕ . Rozdiel medzi Galvanickým a Voltovým potenciálom sa nazýva **povrchový potenciál** χ .

Podobný sled zmien potenciálu sa pozoruje aj v prípade, keď je skúmaný kladný náboj prenášaný k roztoku a cez povrch roztoku. Potenciál sa zmení na hodnotu Voltovho potenciálu, keď náboj dosiahne nabitý roztok, a potom na hodnotu Galvanického potenciálu, keď sa náboj dostane do objemu roztoku.

Teraz uvažujme opäť spojenie elektródy s roztokom bez akejkoľvek zmeny v rozdelení náboja. Rozdiel potenciálov medzi bodmi vo vnútri kovu a v objeme roztoku je **Galvanický potenciálový rozdiel** $\Delta\phi$. Až na konštantu, Galvanický potenciálový rozdiel predstavuje elektródový potenciál, ktorý nás zaujímal v kapitole 10. Budeme ignorovať túto konštantu a budeme považovať zmeny $\Delta\phi$ za zmeny elektródového potenciálu.

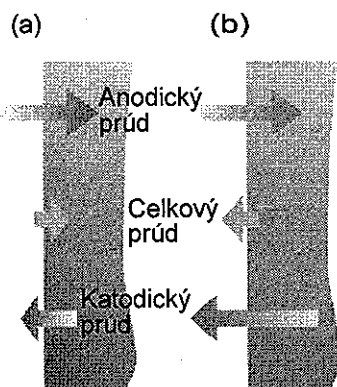
Zdôvodnenie 29.1

Na demonštráciu vzťahu medzi $\Delta\phi$ a E uvažujme nasledujúci článok: $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{g})|\text{H}^+(\text{aq})||\text{M}^+(\text{aq})|\text{M}(\text{s})$ s polčlánkovými reakciami

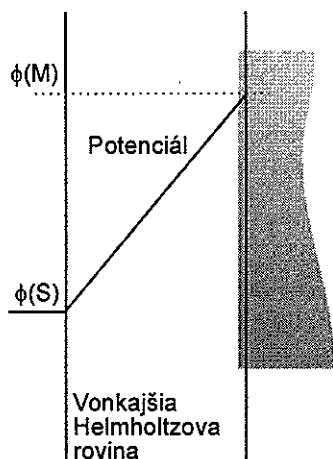


Gibbsove energie týchto dvoch polčlánkových reakcií sa dajú vyjadriť pomocou chemických potenciálov μ všetkých častíc. Musíme však brať do úvahy skutočnosť, že častice sú prítomné vo fázach s rôznymi elektrickými potenciálmi. Teda katión v oblasti s kladným potenciálom má vyšší chemický potenciál (z termodynamického hľadiska je chemicky viac aktívny) ako v oblasti s nulovým potenciálom.

Príspevok elektrického potenciálu k chemickému potenciálu sa vypočíta využitím poznatku, že elektrická práca potrebná na prenos náboja ze do oblasti s potenciálom ϕ sa rovná $ze\phi$, teda práca na jeden mól sa rovná $zF\phi$, kde F je Faradayova konštanta. Pretože pri stálej teplote a tlaku je maximálna elektrická práca zhodná so zmenou Gibbsovej energie (oddiel 10.2c), rozdiel v chemickom potenciáli iónu v prítomnosti a bez prítomnosti elektrického potenciálu je $zF\phi$. Chemický potenciál iónu v prítomnosti elektrického potenciálu sa nazýva **elektrochemický potenciál** $\bar{\mu}$. Teda



29.4 Celková prúdová hustota je definovaná ako rozdiel medzi katodickým a anodickým príspevkom. (a) Keď $j_a > j_c$, celkový prúd je anodický a výsledne sa pozoruje oxidácia častíc v roztoku. (b) Keď $j_c > j_a$, celkový prúd je katodický a celkovým procesom je redukcia.



29.5 Potenciál ϕ sa medzi dvoma rovnobežnými rovinami nabitými nábojmi mení lineárne a jeho vplyv na Gibbsovu energiu prechodného stavu závisí od stupňa podobnosti prechodného stavu k látkam nachádzajúcim sa na vonkajšej alebo na vnútornej rovine.

$$\bar{\mu} = \mu + zF\phi \quad [1]$$

kde μ je chemický potenciál látky pri nulovom potenciáli. Keď je $z=0$ (neutrálne látky), elektrochemický potenciál sa rovná chemickému.

Aby sme vyjadrili Gibbsovu energiu polčlánkových reakcií pomocou elektrochemického potenciálu látok, uvažujme kation M^+ v roztoku, ktorého Galvanioho potenciál je ϕ_S a elektróny, ktoré sú v elektróde s potenciálom ϕ_M . Potom

$$\begin{aligned} \Delta_r G_R &= \bar{\mu}(M) - \{ \bar{\mu}(M^+) + \bar{\mu}(e^-) \} \\ &= \mu(M) - \{ \mu(M^+) + F\phi_S + \mu(e^-) - F\phi_M \} \\ &= \mu(M) - \mu(M^+) - \mu(e^-) + F\Delta\phi_R \end{aligned}$$

kde $\Delta\phi_R = \phi_M - \phi_S$ je Galvanioho potenciálový rozdiel na pravej elektróde. Podobne pre polčlánkovú reakciu vodíkovej elektródy sú elektróny v platínovej elektróde pri potenciáli ϕ_{Pt} a vodíkové H^+ ióny sú v roztoku, kde je potenciál ϕ_S :

$$\begin{aligned} \Delta_r G_L &= \frac{1}{2} \bar{\mu}(H_2) - \{ \bar{\mu}(H^+) + \bar{\mu}(e^-) \} \\ &= \frac{1}{2} \mu(H_2) - \mu(H^+) - \mu(e^-) + F\Delta\phi_L \end{aligned}$$

kde $\Delta\phi_L = \phi_{Pt} - \phi_S$ je Galvanioho potenciálový rozdiel na ľavej elektróde. Celková reakčná Gibbsova energia potom je

$$\begin{aligned} \Delta_r G_R - \Delta_r G_L &= \mu(M) + \mu(H^+) - \mu(M^+) - \frac{1}{2} \mu(H_2) + F(\Delta\phi_R - \Delta\phi_L) \\ &= \Delta_r G + F(\Delta\phi_R - \Delta\phi_L) \end{aligned}$$

kde $\Delta_r G$ je Gibbsova energia reakcie prebiehajúcej v článku. Keď je článok kompenzovaný vonkajším zdrojom napätia, celá sústava je v rovnováhe. Celková Gibbsova reakčná energia je potom nulová² a posledná rovnica nadobudne tvar

$$0 = \Delta_r G + F(\Delta\phi_R - \Delta\phi_L)$$

čo sa dá upraviť na

$$\Delta_r G = -F(\Delta\phi_R - \Delta\phi_L) \quad (2)$$

Keď tieto výsledky porovnáme s výsledkami získanými v oddiele 10.4e, kde

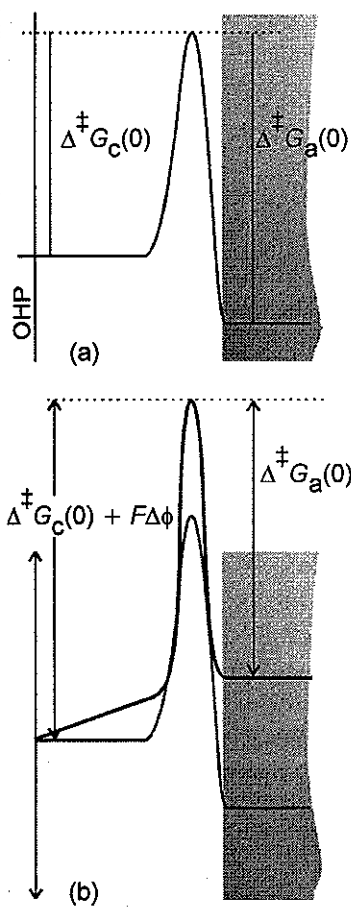
$$\Delta_r G = -FE \quad E = E_R - E_L \quad (3)$$

môžeme konštatovať, že

$$E_R - E_L = \Delta\phi_R - \Delta\phi_L \quad (4)$$

Toto je výsledok, ktorý sme chceli ukázať, nakoľko z neho vyplýva, že Galvanioho potenciálový rozdiel na každej elektróde sa môže líšiť od elektródového potenciálu najviac len o konštantu, ktorá však vypadne, keď uvažujeme rozdiel.

² Pre reakciu v článku ako takú nie je rovnováha nutná: tendencia k zmenám je kompenzovaná vonkajším zdrojom napätia a výsledne sa to javí ako stav bez zmien.



29.6 Keď sa prechodný stav podobá časticiam, ktoré podliehali redukcii, aktivačná Gibbsova energia pre anodický prúd sa prakticky nezmení a celý efekt sa prejaví na katodickom prúde. (a) Nulový rozdiel potenciálov; (b) nenulový rozdiel potenciálov.

29.2 Rýchlosť prenosu náboja

Keďže elektródová reakcia je heterogénna, je prirodzené vyjadriť jej rýchlosť ako rýchlosť toku produktov, čiže množstva látky tvoriacej sa v oblasti povrchu elektródy v časovom intervale, vydelenom plochou tejto oblasti a dĺžkou tohto intervalu.

(a) Rýchlostné rovnice

Pre heterogénnu sústavu 1. poriadku má rýchlostná rovnica tvar

$$\text{tok produktov} = k [\text{častice}] \quad (5)$$

kde [častice] je molárna koncentrácia príslušných častíc v roztoku v blízkosti elektródy, ktorá je hneď za dvojvrstvou. Rýchlostná konštanta má rozmer dĺžka/čas (napr. cm s^{-1}). Ak je molárna koncentrácia oxidovanej a redukovanej látky mimo dvojvrstvy [Ox] resp. [Red], potom rýchlosť redukcie Ox v_{Ox} sa dá napísať v tvare

$$v_{\text{Ox}} = k_c [\text{Ox}] \quad (6a)$$

a rýchlosť oxidácie Red v_{Red} sa rovná

$$v_{\text{Red}} = k_a [\text{Red}] \quad (6b)$$

(Označenie k_c a k_a bude ozrejmené neskôr).

Uvažujme teraz reakciu na elektróde, pri ktorej je ión redukovaný prenosom jedného elektrónu v rýchlosť určujúcom kroku³. Potom celková prúdová hustota na elektróde je daná rozdielom medzi prúdovými hustotami vznikajúcimi pri redukcii Ox a oxidácii Red. Pretože redox procesy zahrnujú prenos jedného elektrónu na jednu reakčnú udalosť, prúdové hustoty j redox procesov sú vlastne rýchlosti (vyjadrené v predošlom texte) násobené preneseným nábojom na jednotkový rozsah reakcie, ktorý je daný Faradayovou konštantou. Teda **katodická prúdová hustota**, zodpovedajúca redukcii, bude mať hodnotu

$$j_c = Fk_c [\text{Ox}] \quad (7a)$$

a jej náprotivná **anodická prúdová hustota**, pochádzajúca z oxidácie⁴ bude mať hodnotu

$$j_a = Fk_a [\text{Red}] \quad (7b)$$

Výsledná prúdová hustota na elektróde (obr. 29.4) je daná rozdielom

$$j = j_a - j_c = Fk_a [\text{Red}] - Fk_c [\text{Ox}] \quad (8)$$

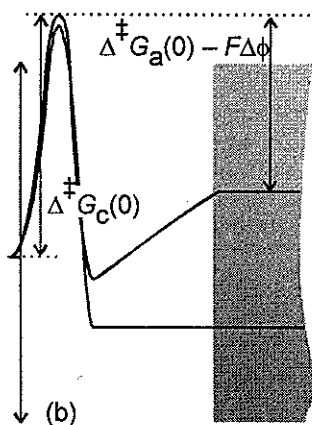
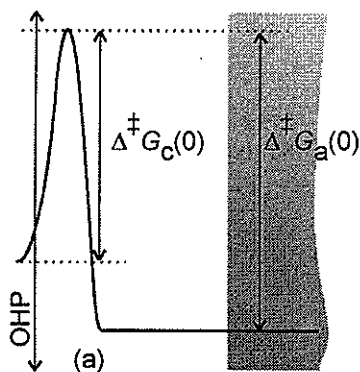
Všimnite si, že keď $j_a > j_c$, teda $j > 0$, prúd je anodický (obr. 29.4a) a pre $j_c > j_a$, teda $j < 0$, prúd je katodický (obr. 29.4b).

(b) Aktivačná Gibbsova energia

Keď sa má častica zúčastniť oxidácie alebo redukcie na elektróde, musí sa zbaviť všetkých solvatujúcich molekúl, prejsť cez elektrickú dvojvrstvu a po odovzdaní alebo prijatí elektrónu opäť získať hydratačný obal. Podobne

3 Posledná veta je dôležitá: napríklad pri vylučovaní kadmia sa v rýchlosť určujúcom kroku prenáša len jeden elektrón, aj keď vylučovanie celkovo zahŕňa prenos dvoch elektrónov.

4 Pripomeňme si, že v kapitole 10 je katóda miestom redukcie: odtiaľ je katodický prúd prúdom vznikajúcim pri redukcii. Anóda je miestom oxidácie a anodický prúd je prúdom vznikajúcim pri oxidácii.



29.7 Keď sa prechodný stav podobá časticiam, ktoré podliehali oxidácii, aktivačná Gibbsova energia pre katodický prúd sa prakticky nezmení avšak Gibbsova aktivačná energia pre anodický prúd je výrazne ovplyvnená. (a) Nulový rozdiel potenciálov; (b) nenulový rozdiel potenciálov.

častica, nachádzajúca sa už pri vnútornej rovine, sa musí odpútať a migrovať do roztoku. Keďže oba deje sú aktivované, môžeme očakávať, že ich rýchlostné konštanty sa môžu vyjadriť v tvare navrhnutom teóriou aktivovaného komplexu (oddiel 27.6):

$$k = B e^{-\Delta^\ddagger G/RT} \quad (9)$$

kde $\Delta^\ddagger G$ je aktivačná Gibbsova energia a B je konštanta s rovnakým rozmerom ako k .

Keď rovn. 9 dosadíme do rovn. 8, dostaneme

$$j = FB_a[\text{Red}]e^{-\Delta^\ddagger G_a/RT} - FB_c[\text{Ox}]e^{-\Delta^\ddagger G_c/RT} \quad (10)$$

Toto vyjadrenie dovoľuje rozdielne veľkosti aktivačných Gibbsových energií pre katodický a anodický proces. Či sú rozdielne, je stredobodom záujmu zostávajúcej diskusie.

(c) Butlerova-Volmerova rovnica

Teraz dáme do vzťahu j a Galvanioho potenciálový rozdiel, ktorý sa mení v dvojvrstve tak, ako je to schematicky zobrazené na obr. 29.5.

Uvažujme redukciu $\text{Ox} + e^- \rightarrow \text{Red}$ a jej zodpovedajúci reakčný profil. Ak je prechodný stav aktivovaného komplexu podobný produktu (čo je v reakčnom profile na obr. 29.6 znázornené maximum v blízkosti elektródy), aktivačná Gibbsova energia sa z $\Delta^\ddagger G_c(0)$, čo predstavuje hodnotu bez prítomnosti potenciálového rozdielu na dvojvrstve, zmení na

$$\Delta^\ddagger G_c = \Delta^\ddagger G_c(0) + F\Delta\phi \quad (11)$$

Teda, ak má elektróda kladnejší potenciál ako roztok, $\Delta\phi > 0$, potom je potrebné vykonať viac práce na vytvorenie aktivovaného komplexu z Ox; v tomto prípade aktivačná Gibbsova energia stúpa. Ak je prechodný stav podobný reaktantu (reprezentovaný v reakčnom profile maximum na obr. 29.7 v blízkosti vonkajšej roviny dvojvrstvy), potom je $\Delta^\ddagger G_c$ nezávislé od $\Delta\phi$. V reálnej sústave má prechodný stav maximum niekde v oblasti medzi týmito dvoma extrémami (obr. 29.8) a aktivačná Gibbsova energia pre redukciu sa môže vyjadriť ako

$$\Delta^\ddagger G_c = \Delta^\ddagger G_c(0) + \alpha F\Delta\phi \quad (12)$$

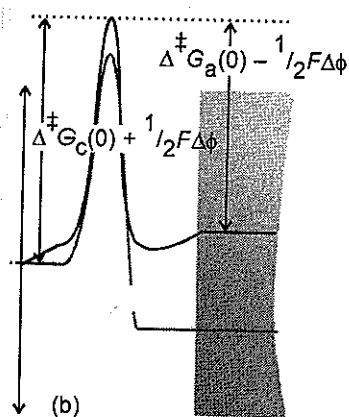
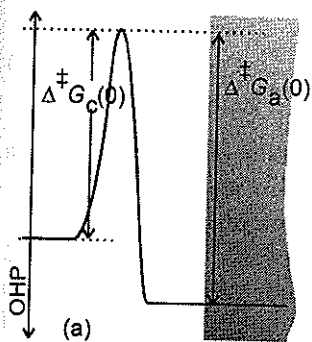
Parameter α sa nazýva (katodický) **koeficient prenosu** a jeho hodnota leží v intervale 0 až 1. Experimentálne sa zistilo, že α je často približne 0,5.

Uvažujme teraz oxidáciu $\text{Red} + e^- \rightarrow \text{Ox}$ a jej reakčný profil. Použijeme podobné označenia. V tomto prípade Red odovzdáva elektrón elektróde, čiže práca navyše je nulová, ak je prechodný stav podobný reaktantu (reprezentovaný maximum v blízkosti elektródy na obr. 29.6). Táto práca navyše sa rovná celému $-F\Delta\phi$, ak sa prechodný stav podobá produktu (maximum je v blízkosti vonkajšej roviny, obr. 29.7). Vo všeobecnosti (obr. 29.8) aktivačná Gibbsova energia pre tento anodický dej sa rovná

$$\Delta^\ddagger G_a = \Delta^\ddagger G_a(0) - (1-\alpha)F\Delta\phi \quad (13)$$

Obe aktivačné Gibbsove energie môžeme teraz dosadiť za výrazy v rovn. 10 s výsledkom

$$j = FB_a[\text{Red}]e^{-\Delta^\ddagger G_a(0)/RT} e^{(1-\alpha)F\Delta\phi/RT} - FB_c[\text{Ox}]e^{-\Delta^\ddagger G_c(0)/RT} e^{-\alpha F\Delta\phi/RT} \quad (14)$$



29.8 Keď je podobnosť prechodného stavu niekde medzi podobnosťou k redukovaným a k oxidovaným časticiam, ako je tu zobrazené maximum nachádza-júcim sa v strednej oblasti, charakterizovanej pomocou α ($0 < \alpha < 1$), sú ovplyvnené obe Gibbsove aktivačné energie; v tomto prípade je $\alpha \approx 0,5$.

Toto je explicitné, hoci komplikované, vyjadrenie celkovej prúdovej hustoty ako funkcie potenciálového rozdielu.

Tvar rovn. 14 možno zjednodušiť. Najprv urobíme čisto kozmetický krok a zavedieme

$$f = \frac{F}{RT_c} \quad [15]$$

a potom môžeme vyjadriť jednotlivé katodické a anodické prúdové hustoty:

$$\left. \begin{aligned} j_a &= FB_a[\text{Red}]e^{-\Delta^\ddagger G_a(0)/RT}e^{(1-\alpha)f\Delta\phi} \\ j_c &= FB_c[\text{Ox}]e^{-\Delta^\ddagger G_c(0)/RT}e^{-\alpha f\Delta\phi} \end{aligned} \right\} j = j_a - j_c \quad [16]$$

Príklad 29.1 Výpočet prúdovej hustoty

Vypočítajte zmenu katodickej prúdovej hustoty na elektróde, keď sa zmení potenciálový rozdiel z 1,0 V na 2,0 V pri 25 °C.

Postup Rovnicu 16 môžeme použiť na vyjadrenie pomeru katodických prúdových hustôt j'_c a j_c keď potenciálové rozdiely sú $\Delta\phi'$ a $\Delta\phi$. Potom zoberieme typickú hodnotu α (konkrétne 1/2) a zadané údaje.

Riešenie Pre pomer platí

$$\frac{j'_c}{j_c} = e^{-\alpha f(\Delta\phi' - \Delta\phi)}$$

Použitím $\alpha = 1/2$ a $\Delta\phi' - \Delta\phi = 1$ V dostávame

$$\alpha f(\Delta\phi' - \Delta\phi) = \frac{(1/2)(9,6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1})(1,0 \text{ V})}{(8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})} = 19,47$$

(v tomto štádiu zachováваме nezaručený počet platných číslic). Odtiaľ

$$\frac{j'_c}{j_c} = e^{-19,47} = 4,10 \cdot 10^{-9}$$

Poznámka Táto obrovská zmena prúdovej hustoty sa dá uskutočniť pri veľmi miernej a ľahko dosiahnuteľnej zmene podmienok. Veľkosť tejto zmeny môžeme pochopiť, ak si uvedomíme, že zmena potenciálového rozdielu o 1 V zmení aktivačnú Gibbsovu energiu o $(1 \text{ V})F$, teda okolo 50 kJ mol^{-1} , čo má výrazný vplyv na rýchlosti.

Samotest 29.1 Vypočítajte zmenu anodickej prúdovej hustoty za rovnakých okolností.

$$[j'_c / j_a = 3 \cdot 10^8]$$

Ak je článok kompenzovaný vonkajším zdrojom, Galvaniho potenciálový rozdiel $\Delta\phi$ môžeme stotožniť s elektródovým potenciálom E (pri nulovom prúde) a písať⁵

5 Predpokladáme, že môžeme stotožniť Galvaniho potenciál s elektródovým potenciálom pri nulovom prúde. Ako už bolo vysvetlené, líšia sa len o hodnotu konštanty, ktorá sa dá zohľadniť v konštante B .

$$\begin{aligned} j_a &= FB_a[\text{Red}]e^{-\Delta^\ddagger G_a(0)/RT}e^{(1-\alpha)fE} \\ j_c &= FB_c[\text{Ox}]e^{-\Delta^\ddagger G_c(0)/RT}e^{-\alpha fE} \end{aligned} \quad (17)$$

Ak tieto rovnice platia a výsledný prúd na elektróde je nulový (keďže je článok kompenzovaný), tieto dve prúdové hustoty musia byť teda rovnaké. Odteraz ich obe budeme značiť j_0 a nazývať **výmenná prúdová hustota**.

Keď článok dodáva prúd (keď je medzi študovanú elektródu a druhú protielektródu zapojená záťaž), elektródový potenciál sa mení z jeho hodnoty pri nulovom prúde E na svoju pracovnú hodnotu E' a ich rozdiel označujeme ako **nadpätie** η :

$$\eta = E' - E \quad (18)$$

Potom sa $\Delta\phi$ zmení na

$$\Delta\phi = E + \eta \quad (19)$$

a pre obe prúdové hustoty dostávame

$$j_a = j_0 e^{(1-\alpha)f\eta} \quad j_c = j_0 e^{-\alpha f\eta} \quad (20)$$

Z rovn. 14 získame **Butlerovu-Volmerovu** rovnicu:

$$j = j_0 \left\{ e^{(1-\alpha)f\eta} - e^{-\alpha f\eta} \right\} \quad (21)$$

Butlerova-Volmerova rovnica je základom všetkého, čo bude nasledovať.

(d) Spodná hranica nadpätia

Keď je nadpätie také malé, že $f\eta \ll 1$ (v praxi keď je η menšie ako 0,01 V), exponenciály v rovn. 21 sa dajú rozvinúť do radu $e^x = 1 + x + \dots$ a dostávame

$$j = j_0 \left\{ 1 + (1-\alpha)f\eta + \dots - (1-\alpha f\eta + \dots) \right\} \approx j_0 f\eta \quad (22)$$

Táto rovnica ukazuje, že prúdová hustota je úmerná nadpätiu, takže pri nízkych nadpätíach sa fázové rozhranie správa ako vodič riadiaci sa Ohmovým zákonom. V prípade malého kladného nadpätia je prúd anodický ($j > 0$, keď $\eta > 0$), a keď je nadpätie malé a záporné je prúd katodický ($j < 0$, keď $\eta < 0$). Tento vzťah sa dá obrátiť aj na výpočet potenciálového rozdielu nevyhnutného na vytvorenie prúdovej hustoty j vo vonkajšom obvode:

$$\eta = \frac{RTj}{Fj_0} \quad (23)$$

Neskôr sa jasne ukáže význam tejto interpretácie.

Ilustrácia

Výmenná prúdová hustota $\text{Pt(s)}|\text{H}_2(\text{g})|\text{H}^+(\text{aq})$ elektródy pri 298 K má hodnotu $0,79 \text{ mA cm}^{-2}$. Potom sa pomocou rovn. 22 a vzťahu $f = F/RT = 1/(25,69 \text{ mV})$ získa pre nadpätie +5,0 mV prúdová hustota:

$$j = j_0 f\eta = \frac{(0,79 \text{ mA cm}^{-2})(5,0 \text{ mV})}{25,69 \text{ mV}} = 0,15 \text{ mA cm}^{-2}$$

Prúd cez elektródu s plochou $5,0 \text{ cm}^2$ je potom 0,75 mA.

Samotest 29.2 Aký by bol prúd pri $\text{pH} = 2,0$, keď ostatné podmienky zostanú nezmenené?

[-18 mA (katodický)]

(e) Horná hranica napätia

Keď je napätie, vzťahujúce sa na elektródu, ktorá je pri elektrolýze anódou, veľké a kladné (v praxi $\eta \geq 0,12 \text{ V}$), druhý exponenciálny člen v rovn. 21 je omnoho menší ako prvý a môže sa zanedbať. Potom

$$j = j_0 e^{(1-\alpha)f\eta} \quad (24)$$

teda

$$\ln j = \ln j_0 + (1-\alpha)f\eta \quad (25)$$

Keď je napätie, vzťahujúce sa na katódu pri elektrolýze, veľké ale záporné (v praxi $\eta \leq -0,12 \text{ V}$), prvý exponenciálny člen v rovn. 21 môžeme zanedbať. Potom

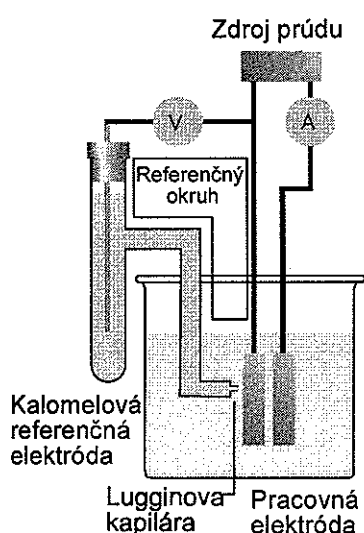
$$j = -j_0 e^{-\alpha f\eta} \quad (26)$$

takže

$$\ln(-j) = \ln j_0 - \alpha f\eta \quad (27)$$

Závislosť logaritmu prúdovej hustoty od napätia nazývame **Tafelova závislosť**. Smernica predstavuje hodnotu α a z úseku pri $\eta = 0$ dostaneme výmennú prúdovú hustotu.

Na obr. 29.9 je zobrazené experimentálne usporiadanie na získanie Tafelovej závislosti. Skúmaná elektróda sa nazýva **pracovná elektróda** a prúd pretekajúci cez ňu sa sleduje externe. Keď jej plocha je A a prúd je I , prúdová hustota cez túto plochu sa rovná I/A . Potenciálový rozdiel na fázovom rozhraní sa nedá merať priamo, potenciál pracovnej elektródy sa však meria vzhľadom k tretej elektróde, tzv. **referenčnej elektróde**, voltmetrom s vysokým vstupným odporom, t.j. cez túto časť obvodu netečie žiadny prúd. Referenčná elektróda je v kontakte s roztokom v tesnej blízkosti pracovnej elektródy prostredníctvom "Lugginovej kapiláry", ktorá pomáha eliminovať ohmický potenciálový rozdiel, ktorý môže náhodne vzrásť. Zmena prúdu pretekajúceho cez pracovný obvod mení potenciál pracovnej elektródy. Táto zmena potenciálu sa meria voltmetrom. Napätie sa potom získa ako rozdiel medzi potenciálmi meranými pri prúde tečúcom cez pracovný obvod a v bezprúdovom stave.



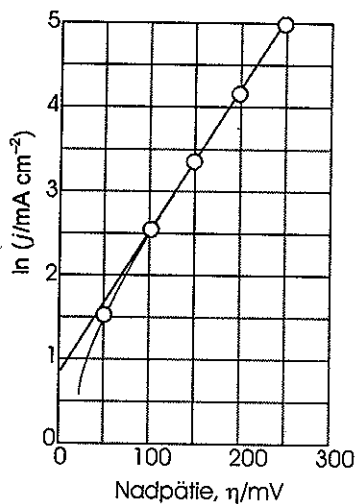
29.9 Základné usporiadanie na elektrochemické rýchlostné merania. Vonkajší zdroj spôsobí pretekajúci prúd medzi pracovnými elektródami, pričom sa sleduje jeho vplyv na potenciálový rozdiel medzi jednou z nich a referenčnou elektródou. V referenčnom okruhu netečie žiaden prúd.

Príklad 29.2 Interpretácia Tafelovej závislosti

Nižšie uvedené údaje sa vzťahujú na anodický prúd pretekajúci cez platínovú elektródu s plochou $2,0 \text{ cm}^2$, ktorá je v kontakte s vodným roztokom Fe^{3+} , Fe^{2+} pri 298 K . Vypočítajte výmennú prúdovú hustotu a koeficient prenosu pre tento elektródový dej.

η / mV	50	100	150	200	250
I / mA	8,8	25,0	58,0	131	298

Postup Anodickým dejom je oxidácia $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^-$. Pri analýze



29.10 Tafelova závislosť sa používa pri meraní výmennej prúdovej hustoty (danej extrapolovaným úsekom pri $\eta = 0$) a koeficientu prenosu (zo smernice). Údaje sú z príkladu 29.2

Tabuľka 29.1* Výmenné prúdové hustoty a koeficienty prenosu pri 298 K

Reakcia	Elektróda	$j_0 / (\text{A cm}^{-2})$	α
$2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	Pt	$7,9 \cdot 10^{-4}$	0,58
	Ni	$6,3 \cdot 10^{-6}$	
	Pb	$5,0 \cdot 10^{-12}$	
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	Pt	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,58

*Viac hodnôt je uvedených v Tabuľkovej prílohe.

údajov zostrojíme anodickú formu Tafelovej závislosti $\ln j$ od η (rovn. 25). Úsek pri $\eta = 0$ predstavuje $\ln j_0$ a smernica sa rovná $(1-\alpha)f$.

Riešenie Zostavíme tabuľku:

η / mV	50	100	150	200	250
$j / (\text{mA cm}^{-2})$	4,4	12,5	29,0	56,6	149
$\ln(j / \text{mA cm}^{-2})$	1,48	2,53	3,37	4,18	5,00

Body sú zobrazené na obr. 29.10. Horná oblasť nadpätia dáva priamku s úsekom 0,92 a smernicou 0,0163. Pre úsek platí, že $\ln(j_0 / \text{mA cm}^{-2}) = 0,92$, teda $j_0 = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$. Pre smernicu

$$(1-\alpha) \frac{F}{RT} = 0,0163 \text{ mV}^{-1}$$

z čoho $\alpha = 0,58$.

Poznámka Všimnite si, že Tafelova závislosť nie je lineárna pre $\eta < 100 \text{ mV}$; v tejto oblasti je $\alpha f \eta = 2,3$ a zjednodušenie, že $\alpha f \eta \gg 1$ nie je oprávnené.

Samotest 29.3 Zopakujte analýzu použitím nasledujúcich údajov pre katodické prúdy:

η / mV	-50	-100	-150	-200	-250	-300
I / mA	-0,3	-1,5	-6,4	-27,6	-118,6	-510

$$[\alpha = 0,75, j_0 = 0,040 \text{ mA cm}^{-2}]$$

Niektoré experimentálne parametre Butlerovej-Volmerovej rovnice sú v tab. 29.1. Môžeme z nich vidieť, že výmenná prúdová hustota sa mení v širokom rozsahu hodnôt. Napríklad pre pár N_2, N_3^- na platine je $j_0 = 10^{-76} \text{ A cm}^{-2}$, kým pre pár H^+, H_2 na platine je $j_0 = 8 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$, čo je rozdiel 73 poriadkov. Výmenné prúdy sú vo všeobecnosti veľké, keď redox proces nezahŕňa pretrhnutie väzby (ako je to pri páre $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) alebo sa pretrhne len slabá väzba (ako pri Cl_2, Cl^-). Výmenné prúdy sú vo všeobecnosti malé, keď sa prenáša viac ako jeden elektrón, alebo keď sa trhajú silné alebo viacnásobné väzby, ako je to pri dvojici N_2, N_3^- a pri redox reakciách organických zlúčenín.

29.3 Polarizácia

Elektrody, ktorých potenciál sa mení len málo, keď cez ne preteká prúd, označujeme ako **nepolarizovateľné**. Tie, ktorých potenciál výrazne závisí od prúdu, sú klasifikované ako **polarizovateľné**. Z linearizovanej rovnice (rovn. 23) je jasné, že kritériom pre nízku polarizovateľnosť je vysoká výmenná prúdová hustota (čiže η môže byť malé, aj keď je j veľké). Kalomelová a H_2/Pt elektródy sú výrazne nepolarizovateľné, čo je jedným z dôvodov, prečo sa tak často používajú pri meraniach v rovnovážnej elektrochémi.

(a) Koncentračná polarizácia

Jeden z predpokladov pri odvodení Butlerovej-Volmerovej rovnice zanedbáva premenu elektroaktívnych látok pri nízkych prúdových hustotách, čo vedie k rovnakej koncentrácii v blízkosti elektródy. Tento predpoklad

neplatí pri vysokých prúdových hustotách, pretože spotrebou elektroaktívnych látok v blízkosti elektródy vzniká koncentračný gradient; difúzia častíc k elektróde je pomalá a môže byť rýchlosť určujúca. Potom je potrebné na tvorbu daného prúdu väčšie napätie. Tento efekt sa nazýva **koncentračná polarizácia** a jej príspevok k celkovému napätiu sa nazýva **polarizačné napätie** η^c .

Uvažujme prípad, kde pri všetkých rýchlostných procesoch dominuje koncentračná polarizácia a redoxný pár typu M^{z+} , M . Pri nulovom prúde, keď celková prúdová hustota je nulová, je elektródový potenciál vo vzťahu k aktivite iónov v roztoku a daný Nernstovou rovnicou (rovn. 10.45):

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln a \quad (28)$$

Ako už bolo uvedené, kinetika elektródových dejov sa obyčajne študuje použitím veľkého množstva základného elektrolytu tak, aby sa udržali stredné aktivitné koeficienty približne konštantné. Preto sa môžu konštantné aktivitné koeficienty, vystupujúce v rovnici $a = \gamma c$, včleniť do E a zavádzame **formálny elektródový potenciál** E° v tvare

$$E^\circ = E^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \gamma \quad [29]$$

Potom sa elektródový potenciál rovná

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln c \quad (30)$$

Keď článok produkuje prúd, aktívna koncentrácia iónov sa na OHP mení na c' a elektródový potenciál sa zmení na

$$E' = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln c' \quad (31)$$

Koncentračné napätie potom je

$$\eta^c = E' - E = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c'}{c} \right) \quad (32)$$

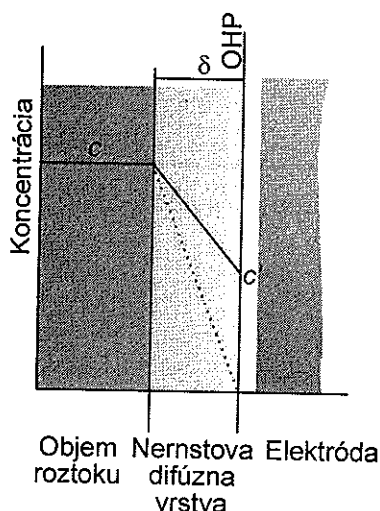
Predpokladajme teraz, že koncentrácia v objeme roztoku sa rovná c až po vzdialenosť δ od vonkajšej Helmholtzovej roviny, a potom klesá lineárne po c' na samotnej rovine. Táto **difúzna Nernstova vrstva** je znázornená na obr. 29.11. Hrúbka Nernstovej vrstvy (ktorá je zvyčajne 0,1 mm a výrazne závisí od podmienok hydrodynamického toku spôsobeného miešaním alebo konvekčnými efektmi) je úplne odlišná od hrúbky elektrickej dvojvrstvy (ktorá je zvyčajne menšia ako 1 nm a neovplyvňuje ju miešanie). Koncentračný gradient v Nernstovej vrstve je

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c - c'}{\delta} \quad (33)$$

Tento gradient zvyšuje tok iónov k elektróde, ktoré dopĺňajú zredukované kationy. Tok (molárny) J je úmerný koncentračnému gradientu a v súlade s Fickovým zákonom (oddiel 24.3) sa rovná

$$J = -D \left(\frac{\delta c}{\delta x} \right) \quad (34)$$

Teda čiastkový tok k elektróde je



29.11 V jednoduchom modeli Nernstovej difúznej vrstvy sa koncentrácia medzi roztokom a vonkajšou Helmholtzovou rovinou mení lineárne; hrúbka vrstvy výrazne závisí od spôsobu toku tekutiny.

$$J = D \frac{c - c'}{\delta} \quad (35)$$

Katodická prúdová hustota smerom k elektróde je súčinom čiastkového toku a náboja zF vzťahnutého na 1 mol iónov:

$$j = zFJ = zFD \frac{c - c'}{\delta} \quad (36)$$

Maximálna rýchlosť difúzie cez Nernstovu vrstvu sa dosiahne pri najstrmšom gradiente; to je vtedy, keď $c' = 0$. Tejto koncentrácii zodpovedá stav, keď elektrón z iónu, ktorý difunduje cez vrstvu, preskočí aktivačnú bariéru a prichytí sa na elektróde. Tok prúdu nemôže prekročiť hodnotu **limitnej prúdovej hustoty** j_{lim} , danej rovnicou

$$j_{\text{lim}} = zFJ_{\text{lim}} = \frac{zFDc}{\delta} \quad (37)$$

Príklad 29.3 Odhad limitnej prúdovej hustoty

Zistite limitnú prúdovú hustotu pri 298 K pre elektródu ponorenú do 0,01 M nemiešaného roztoku $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, na ktorej je hrúbka difúznej vrstvy približne 0,3 mm.

Postup Aby sme mohli použiť rovn. 37, najprv určíme D pomocou iónovej vodivosti $\lambda = 107 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ (tab. 24.4) a z Nernstovej-Einsteinovej rovnice (rovn. 24.72).

Riešenie Keďže $\lambda = z^2 F^2 D / RT$, rovn. 37 môžeme napísať v tvare

$$j_{\text{lim}} = \frac{cRT\lambda}{zF\delta}$$

Teda pre $\delta = 0,3 \text{ mm}$, $c = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, $z = 2$ a $T = 298 \text{ K}$ dostaneme $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$. Z výsledku vyplýva, že prúd cez elektródu s plochou 1 cm^2 nemôže v tomto (nemiešanom) roztoku prekročiť hodnotu 5 mA.

Samotest 29.4 Určte limitnú prúdovú hustotu pre elektródu $\text{Ag(s)} | \text{Ag}^+(\text{aq})$ v 0,010 M roztoku $\text{Ag}^+(\text{aq})$ pri 298 K. Vezmite $\delta = 0,03 \text{ mm}$.

[5 mA cm⁻²]

Z rovn. 36 vyplýva, že vzťah medzi koncentráciou c' a prúdovou hustotou na dvojvrstve udáva rovnica

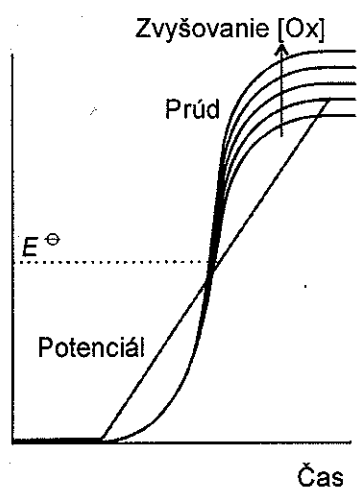
$$c' = c - \frac{j\delta}{zFD} \quad (38)$$

Teda ako stúpa prúdová hustota, klesá koncentrácia pod jej hodnotu v objeme roztoku. Tento pokles koncentrácie je však malý, keď je difúzny koeficient veľký, pretože vtedy sú ióny veľmi pohyblivé a môžu veľmi rýchlo nahradiť odstránené ióny.

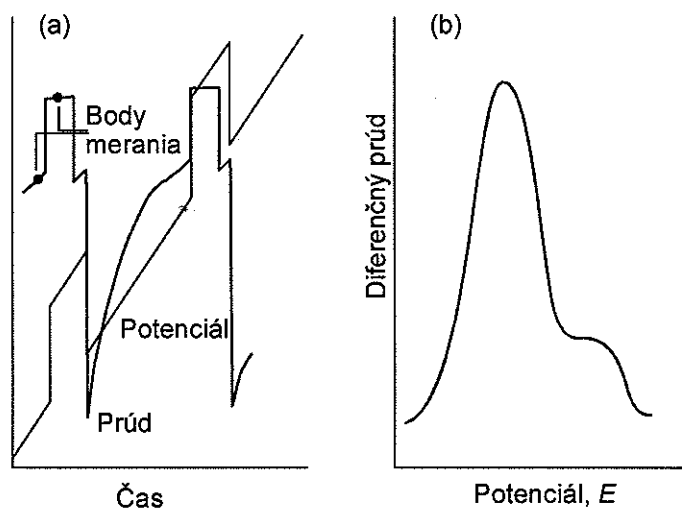
Na záver dosadíme rovn. 38 do rovn. 32 a dostaneme nasledovné rovnice pre nadsťatie vyjadrené pomocou prúdovej hustoty a naopak:

$$\eta^c = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{j\delta}{zcFD} \right)$$

$$j = \frac{zcFD}{\delta} \left(1 - e^{z\eta^c} \right) \quad (39)$$



29.12 Zmena potenciálu v čase a výsledná prúdovo / potenciálová krivka pri voltametrii s lineárnym vkladáním napätia. Limitná hodnota prúdovej hustoty je úmerná koncentrácii elektroaktívnych látok (napr. [Ox]) v roztoku.



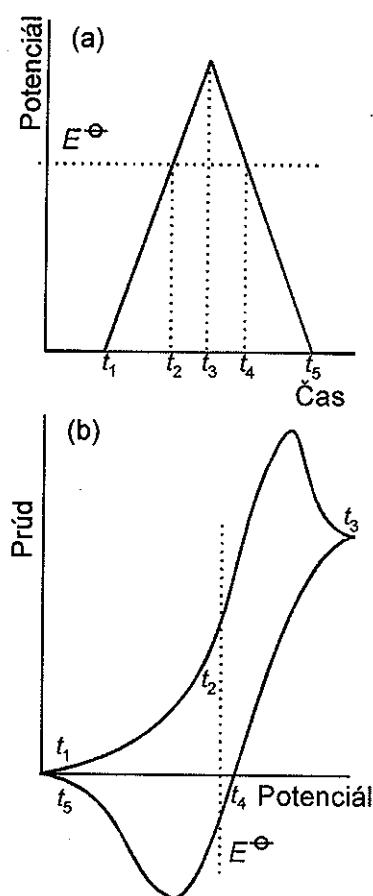
29.13 Experiment diferenciálnej pulzovej polarografie. (a) potenciál sa mení lineárne ako rastie kvapka na konci kapiláry ponorenej do roztoku; potom sa na ňu vloží pulz tak ako zobrazuje tenká čiara na obrázku. Výsledný prúd je zobrazený ako hrubá čiara, pričom jeho hodnoty sa merajú v dvoch označených bodoch. (b) Výstupný signál sa získa ako rozdiel hodnôt prúdov v označených bodoch.

(b) Voltametria

Kinetika elektródových procesov sa dá študovať pomocou **voltametrie**, kde sa meria prúd pri meniacom sa potenciáli elektródy a pomocou **chronopotenciometrie**, pri ktorej sa sleduje potenciál v závislosti od meniaceho sa prúdu. Voltametriu možno použiť aj na identifikáciu látok nachádzajúcich sa v roztoku a na určenie ich koncentrácie.

Na obr. 29.12 je znázornený príklad výstupu z **voltametrie s časovo lineárnym vkladáním napätia**. Spočiatku je absolútna hodnota napätia malá a katodický prúd spôsobuje migrácia iónov v roztoku. Keď však napätie dosiahne hodnotu redukčného potenciálu redukovateľnej rozpustenej látky, začne stúpať katodický prúd. Tesne za tým, ako napätie prekročí jej redukčný potenciál, prúd dosiahne plató, pri ktorom má hodnotu limitného difúzneho prúdu (zavedeného rov. 37). Tento limitný prúd je úmerný molárnej koncentrácii častíc, teda z výšky plata nad extrapolovanou základnou čiarou sa dá určiť koncentrácia. Pri **diferenciálnej pulzovej voltametrii** je prúd monitorovaný pred a po vložení potenciálového pulzu a spracovaný výstup je deriváciou podobnej krivky, aká bola získaná voltametriou s časovo lineárnym vkladáním napätia (obr. 29.13). Plocha pod krivkou (ktorá je vlastne integrálom derivácie zobrazenej na obrázku) je úmerná koncentrácii látky.

Pri **cyklickej voltametrii** sa napätie vkladá na pracovnú elektródu v pílkovitom tvare a sleduje sa prúd. Typický cyklický voltamogram je zobrazený na obr. 29.14. Tvar krivky je spočiatku podobný, ako pri experimente s lineárnym priebehom napätia, ale keď absolútna hodnota napätia začne klesať, pozoruje sa výrazná zmena prúdu, keďže v blízkosti elektródy je vysoká koncentrácia oxidovateľných látok, ktoré vznikli v redukčnom kroku. Keď je napätie blízke hodnote potrebnej na oxidáciu redukovaných látok, pozoruje sa výrazný anodický prúd dovedy, kým nie je oxidácia dokončená a prúd sa vráti na nulu.



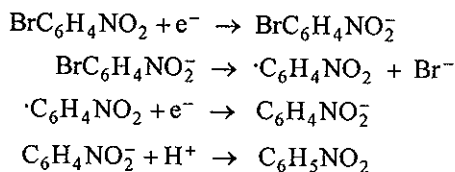
29.14 (a) Zmena potenciálu v čase a (b) výsledná prúdovo/ potenciálová krivka pri cyklovoltametrickom pokuse.

Keď je redukčná reakcia na elektróde vratná, ako v prípade páru $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{4-}$, cyklický voltamogram je takmer symetrický podľa osi symetrie prechádzajúcej cez hodnotu štandardného redukčného potenciálu tohto páru (ako na obr. 29.14b). Meranie začína s roztokom $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}$ a keď vkladajú potenciál dosiahne hodnotu E^\ominus páru, $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}$ sa v blízkosti elektródy redukuje a prúd začína tiecť. Ako ďalej pokračuje zmena napätia, katodický prúd začína znovu klesať, pretože všetky ióny $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}$ v blízkosti elektródy boli už zredukované a prúd dosahuje svoju limitnú hodnotu. Potom sa napätie lineárne vráti na svoju pôvodnú hodnotu, pričom sa teraz pozoruje opačný sled dejov pre ión $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{4-}$, ktorý vznikol pri priamom vkladaní napätia a teraz podlieha oxidácii. Prúdové maximum teraz leží na druhej strane E^\ominus , teda prítomná látka a jej štandardný potenciál sa dá určiť z polohy oboch pík, ako je to na obrázku.

Celkový tvar krivky poskytuje detaily o kinetike elektródových procesov a zmena jej tvaru v závislosti od rýchlosti zmeny potenciálu dáva informácie o rýchlostiach prebiehajúcich procesov. Napríklad, maximum získané pri spätnej fáze pílkovitej zmeny napätia môže chýbať, čo indikuje, že oxidácia (alebo redukcia) je nevratná. Tvar krivky závisí aj od času trvania pokusu. Keď je krokovanie príliš rýchle, niektoré procesy nemajú dostatok času na to, aby prebehli. Tento spôsob analýzy ilustruje nasledujúci príklad.

Príklad 29.4 Analýza cyklovoltametrického pokusu

Pri elektroredukcii *p*-brómnitrobenzénu v kvapalnom amoniaku sa domnievame, že táto reakcia prebieha nasledovným mechanizmom



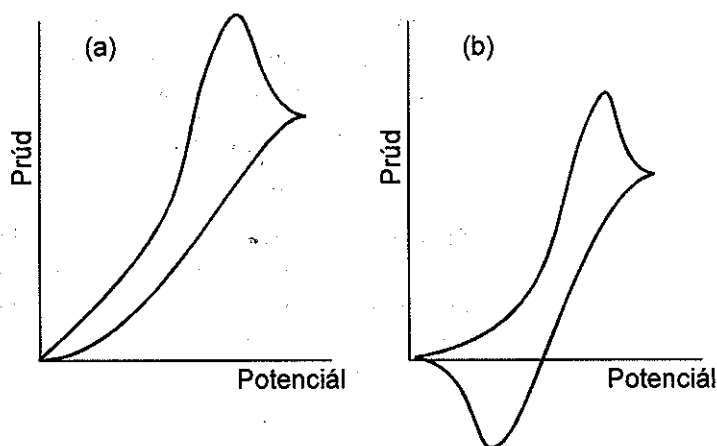
Navrhňte pravdepodobný tvar cyklického voltamogramu, očakávaný na základe tohto mechanizmu.

Postup Rozhodneme sa, ktoré kroky sa javia ako vratné v časovej škále vkladania napätia: takéto deje by mali dávať symetrický cyklický voltamogram. Nevratné deje dávajú nesymetrický tvar, keďže redukcia (alebo oxidácia) nemusí prebiehať. Avšak pri veľkých polarizačných rýchlostiach medzi produkt nemusí stihnúť zreagovať a môže sa pozorovať reverzibilný tvar voltamogramu.

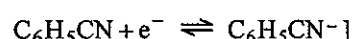
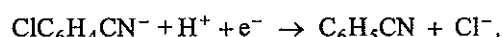
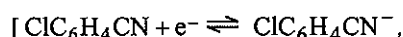
Riešenie Pri pomalej polarizačnej rýchlosti má druhá reakcia čas na to, aby prebehla a bude sa pozorovať krivka typická pre dvojelektrónový prenos, bude však chýbať oxidačný pík pre druhú polovicu cyklu, pretože produkt $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ sa nedá oxidovať (obr. 29.15a). Pri veľkých polarizačných rýchlostiach nie je čas na priebeh druhej reakcie predtým, než začne spätná oxidácia medzi produktu $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NO}_2^-$, teda voltamogram bude typický pre reverzibilnú jedoelektrónovú redukciu (obr. 29.15b).

Samotest 29.5 Navrhňte interpretáciu cyklického voltamogramu na obr. 29.16. Elektroaktívnou látkou je $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}$ v kyslom prostredí; po

29.15 (a) Keď je čas na uskutočnenie nevratného kroku, nachádzajúceho sa v reakčnej schéme, v cyklickom voltamograme sa nemôže objaviť reverzný oxidačný alebo redukčný pík. (b) Avšak, keď sa polarizačná rýchlosť zvýši, spätný krok môže prebehnúť skôr, ako má čas zasiahnuť nevratný krok a získavame typický "vratný" cyklický voltamogram.



redukcii na $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}^-$ z anión radikálu môže nevratne vznikáť $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$.

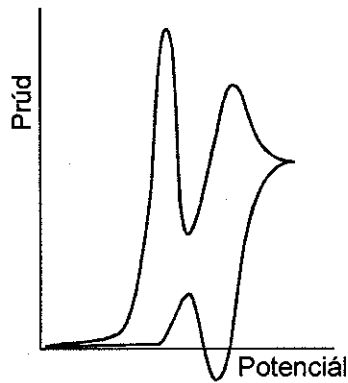


Elektrochemické procesy

Aby sa vyvolal tok prúdu cez elektrolytický článok, a tým nespontánna reakcia v článku, vložený potenciálový rozdiel musí prevyšovať napätie pri nulovom prúde minimálne o **nadpätie článku**. Nadpätie článku je súčtom nadpätí oboch elektród a ohmického spádu (IR_s , kde R_s je vnútorný odpor článku), ktorý je dôsledkom prechodu prúdu cez elektrolyt. Dodatočné napätie, potrebné na dosiahnutie merateľnej rýchlosti reakcie bude pravdepodobne musieť byť veľké, keď je výmenná prúdová hustota na elektródach malá. Z podobných dôvodov pracujúce galvanické články generujú menšie napätie ako za podmienok nulového prúdu. V tejto časti uvidíme, ako sa vyrovná s týmito dvoma aspektmi nadpätia.

29.4 Elektrolýza

Rýchlosť vývoja plynu alebo vylučovania kovu počas elektrolýzy sa dá určiť z Butlerovej-Volmerovej rovnice a z tabuliek pre výmenné prúdové hustoty. Výmenná prúdová hustota výrazne závisí od povahy povrchu elektródy a od zmien počas elektrovylučovania jedného kovu na druhý. Veľmi hrubým kritériom je poznamka, že výrazný vývoj plynu alebo vylučovanie kovu sa dosiahne len pri nadpätí, ktoré presahuje 0,6 V.



29.16 Cyklický voltamogram vzťahujúci sa na Samotest 29.5.

Príklad 29.5 Určenie relatívnej rýchlosti elektrolýzy

Odvoďte rovnicu pre relatívne rýchlosti vylučovania na elektróde a vývoja vodíka v roztoku, v ktorom môžu prebiehať oba deje.

Postup Využitím rovn. 26 môžeme vypočítať pomer katodických prúdov. Pre jednoduchosť predpokladajme rovnaké koeficienty prenosu náboja.

Riešenie Z rovn. 26, kde j' je prúdová hustota pre vylučovanie na elektróde a j je prúdová hustota pre vývoj vodíka, pričom j'_0 a j_0 sú príslušné výmenné prúdové hustoty, dostaneme

$$\frac{j'}{j} = \frac{j'_0}{j_0} e^{(\eta - \eta')/af}$$

Poznámka Táto rovnica ukazuje, že vylučovanie kovu je uprednostňované pri vysokých výmenných prúdových hustotách a pri relatívne veľkom nadpätí pre vývoj vodíka (teda $\eta - \eta'$ je kladné a veľké). Všimnite si, že pre katodický dej je $\eta < 0$, teda $-\eta' > 0$.

Samotest 29.6 Odvodte vzťah pre pomer prúdových hustôt, keď vývoj vodíka je limitovaný prenosom cez difúziu vrstvu.

$$\left[j' / j = (\delta j'_0 / cFD) e^{-\alpha \eta' f} \right]$$

Ako je zrejmé z tab. 29.1, výmenná prúdová hustota pre elektródu kov/vodík môže nadobúdať hodnoty v širokom rozsahu. Výmenné prúdy sú najmenšie pri olove a ortuti, kde hodnota 1 pA cm^{-2} zodpovedá monovrstve atómov, ktoré sa vymenia asi za dobu 5 rokov. Pre takéto systémy je potrebné použiť vysoké nadpätia, aby sa začalo vyvíjať významné množstvo vodíka. Naproti tomu, prúdová hustota pre platínu (1 mA cm^{-2}) zodpovedá monovrstve, ktorá sa vymení za 0,1 s, teda plyn sa vyvíja pri oveľa nižších nadpätíach.

Výmenná prúdová hustota závisí aj od kryštalickej štruktúry exponovaného povrchu. Na vylúčenie sa medi na medi pre štruktúru (1 0 0) je $j_0 = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ a pri rovnakom nadpätí sa povrch so štruktúrou (1 0 0) pokrýva 2,5 krát rýchlejšie ako povrch so štruktúrou (1 1 1), pre ktorý $j_0 = 0,4 \text{ mA cm}^{-2}$.

29.5 Charakteristiky pracujúcich galvanických článkov

Očakávame, že napätie v článku klesá, ak sa produkuje prúd, pretože vtedy už článok nepracuje vratne a vykoná teda menšiu prácu ako je maximálna.

(a) Napätia pracujúcich článkov

Budeme uvažovať článok $M|M^+(aq)||M'^+(aq)|M'$ a budeme ignorovať všetky komplikácie spojené s rozhraniami kvapalín. Pracovné napätie článku bude

$$E' = \Delta\phi_R - \Delta\phi_L \quad (40)$$

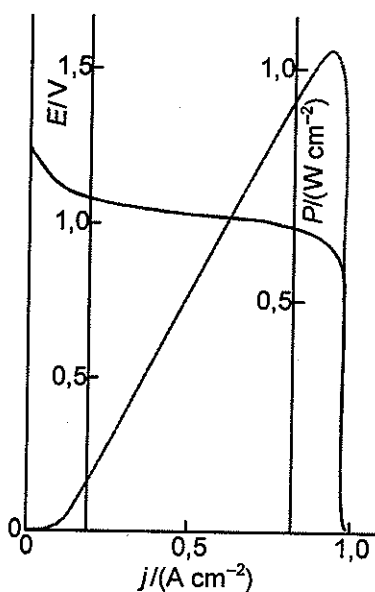
Keďže sa tieto rozdiely pracovných potenciálov líšia od rozdielov potenciálov meraných pri nulovom prúde o hodnoty nadpätí, môžeme písať

$$\Delta\phi_X = E_X + \eta_X \quad (41)$$

kde X je L pre ľavú a R pre pravú elektródu. Napätie pracujúceho článku je teda

$$E' = E + \eta_R - \eta_L \quad (42)$$

s elektromotorickým napätím E , meraným pri nulovom prúde. Od tejto rovnice by sme mali odčítať ohmický potenciálový rozdiel IR_s , kde R_s je vnútorný odpor článku:



29.17 Závislosť napätia pracujúceho článku od odoberaného prúdu (čierna hrubá čiara) a zodpovedajúci výkon (sivá čiara), vypočítaný použitím rovníc 46 resp. 47. Všimnite si strmý pokles výkonu tesne za jeho maximom.

$$E' = E + \eta_R - \eta_L - IR_s \quad (43)$$

Ohmický člen je príspevkom k nevratnosti článku - predstavuje tepelný disipačný člen - teda znamienko pri IR_s bude vždy také, aby sa znižovalo napätie smerom k nule.

Nadpätia v rovn. 43 možno vypočítať z Butlerovej-Volmerovej rovnice pre daný prúd I , ktorý sa odoberá. Zjednodušíme si teraz rovnice predpokladom, že plochy elektród A sú rovnaké a v rýchlosť určujúcom kroku na elektróde sa prenáša len jeden elektrón; ďalej, že oba koeficienty prenosu sú rovné $1/2$ a môžeme použiť hornú hranicu nadpätia z Butlerovej-Volmerovej rovnice. Potom z rovníc 26 a 43 dostávame

$$E' = E - IR_s - \frac{4RT}{F} \ln \left(\frac{I}{Aj} \right) \quad \bar{j} = (j_{OL}j_{OR})^{1/2} \quad (44)$$

kde j_{OL} a j_{OR} sú výmenné prúdové hustoty pre obe elektródy.

Koncentračné nadpätie tiež znižuje napätie článku. Keď použijeme model Nernstovej difúznej vrstvy pre každú elektródu, celková zmena napätia v dôsledku koncentračnej polarizácie danej rovn. 39 je potom

$$E' = E - \frac{RT}{zF} \ln \left\{ \left(1 - \frac{I}{Aj_{lim,L}} \right) \left(1 - \frac{I}{Aj_{lim,R}} \right) \right\} \quad (45)$$

Tento príspevok sa dá pričleniť k rovn. 44, aby sa získal jeden (aj keď stále veľmi približný) výraz pre napätie článku, z ktorého sa odoberá prúd:

$$E' = E - IR_s - \frac{2RT}{zF} \ln g(I) \quad (46)$$

$$g(I) = \left(\frac{I}{Aj} \right)^{2z} \left\{ \left(1 - \frac{I}{Aj_{lim,L}} \right) \left(1 - \frac{I}{Aj_{lim,R}} \right) \right\}^{-1/2}$$

Táto rovnica závisí od množstva parametrov; príklad jej všeobecného tvaru je znázornený na obr. 29.17. Všimnite si strmý pokles pracovného napätia v prípade, keď je prúd veľký a blízky jeho limitnej hodnote pre jednu z elektród.

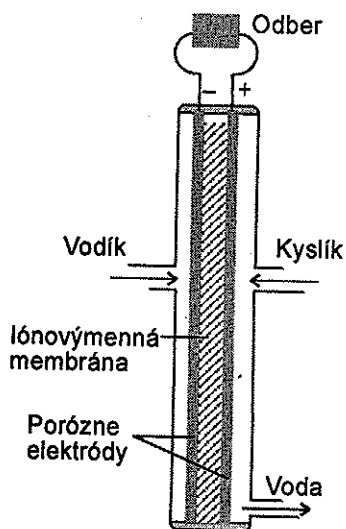
(b) Výkon pracujúcich článkov

Pretože výkon P , dodávaný z pracujúceho článku sa rovná IE' , využitím rovn. 46 dostaneme

$$P = IE - I^2 R_s - \frac{2IRT}{zF} \ln g(I) \quad (47)$$

Prvý člen pravej strany predstavuje výkon, keby si článok ponechal napätie ako pri nulovom prúde, aj keď dodáva prúd. Druhý člen predstavuje neúčinný výkon, generovaný vo forme tepla ako dôsledok odporu elektrolytu. Tretí člen je zníženie napätia na elektródach, spôsobené odoberaním prúdu.

Všeobecná závislosť výkonu od veľkosti odoberaného prúdu je zobrazená na obr. 29.17 ako sivá čiara. Všimnite si, ako sa maximálny výkon dosiahne tesne pred tým, ako koncentračná polarizácia preruší činnosť článku. Informácie tohto druhu sú podstatné, ak je potrebné nájsť optimálne podmienky pre pracujúce elektrochemické zariadenia a zlepšiť ich prevádzku.



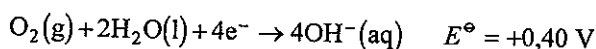
29.18 Príklad jedného článku vodíkovo/kyslíkového palivového systému. V praxi sa používa batéria s mnohými takýmito článkami.

Výroba energie a korózia

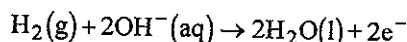
Termodynamika galvanických článkov bola rozobraná v kapitole 10. V tejto časti rozoberieme niektoré kinetické úvahy vo vzťahu k výrobe energie a k procesom zodpovedným za koróziu.

29.6 Palivové články a sekundárne články

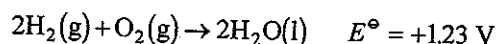
Palivové články pracujú ako konvenčné galvanické články s tým rozdielom, že reaktanty sa privádzajú zvonka a netvoria súčasť ich konštrukcie. Základným a dôležitým príkladom palivového článku je vodíkovo/kyslíkový článok (obr. 29.18). Jedným z používaných elektrolytov je koncentrovaný vodný roztok hydroxidu draselného, ktorý je udržiavaný pri 200°C a tlaku 20-40 atm; elektródy môžu byť z porézneho niklu vo forme plátov zlisovaného prášku. Katodickou reakciou je redukcia



a anodickou reakciou je oxidácia



Pre zodpovedajúcu redukciu je $E^\circ = -0,83 \text{ V}$. Keďže celková reakcia



je exotermická ako aj spontánna, pri 200 °C je termodynamicky menej výhodná ako pri 25 °C. To znamená, že napätie v článku je nižšie pri vyšších teplotách. Avšak zvýšenie teploty je kompenzované zvýšením tlaku a pri 200 °C a 40 atm je $E \approx +1,2 \text{ V}$.

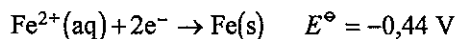
Jednou z výhod kyslíkovo/vodíkoveho systému je vysoká hodnota výmennej prúdovej hustoty pre reakciu vodíka. Výmenná prúdová hustota pre reakciu kyslíka je žiaľ iba okolo 0,1 nA cm⁻², čo limituje prúd dostupný z článku. Jednou z možných ciest ako obísť túto ťažkosť, je použitie katalytického povrchu (na zvýšenie j_0) s veľkou plochou povrchu. Jeden z vysokorozvinutých palivových článkov má ako elektrolyt kyselinu fosforečnú a pracuje s vodíkom a vzduchom pri 200 °C; vodík sa získava reformačnou reakciou prírodného plynu. Výkon takýchto batérií je rádovo 10 MW. Pri článkoch s roztavenými uhličitavými elektrolytmi sa pri 600 °C môže priamo použiť prírodný plyn. Používajú sa aj tuhé elektrolyty. Jednou z možností je použitie tuhého polymérneho iónového vodiča pri 100 °C, jeho súčasné verzie však nato, aby uspokojivo fungovali pri odoberaní prúdu, vyžadujú veľmi čistý vodík. Články na báze tuhých iónovo vodivých oxidov pracujú pri teplote okolo 1000 °C a ako palivo sa môžu priamo použiť uhľovodíky.

Akumulátory, ktoré uchovávajú elektrickú energiu, pracujú ako galvanické články, keď produkujú elektrický prúd a ako elektrolytické články, keď sa nabíjajú cez vonkajší zdroj. Oloveno-kyselinová batéria je už síce stará, je však veľmi vhodná (a jediná k dispozícii) pre štartovanie automobilov. Počas nabíjania je katódovou reakciou redukcia Pb^{2+} spojená s jeho vylučovaním vo forme olova, na olovenú elektródu. Vylučovanie olova prebieha namiesto redukcie kyseliny na vodík z dôvodu veľmi nízkej výmennej prúdovej hustoty pre tento dej na olove. Anodickou reakciou počas nabíjania je oxidácia Pb^{II} na Pb^{IV} , ktorý sa vylučuje vo forme PbO_2 . Pri vybíjaní prebiehajú obe reakcie v opačnom smere. Keďže majú veľmi vysoké výmenné prúdové hustoty,

vybíjanie môže prebiehať veľmi rýchlo. Keď je to potrebné, môžu preto olovené batérie poskytovať vysoké prúdy.

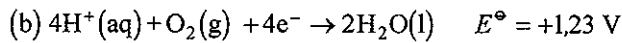
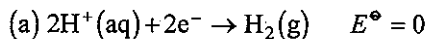
29.7 Korózia

Termodynamické varovanie pred možnou koróziou dostaneme porovnaním štandardných potenciálov pre redukciu kovu, ako napríklad

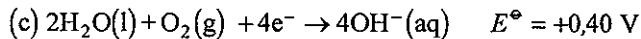


s hodnotami niektorých nasledovných polčlánkových reakcií:

V kyslom roztoku:



V zásaditom roztoku:

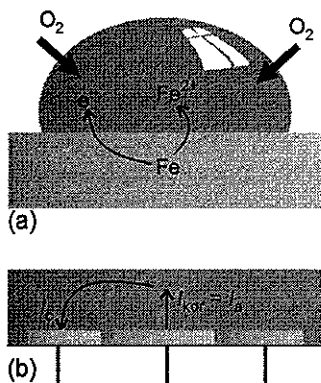


Keďže štandardné potenciály všetkých troch redoxných párov sú kladnejšie ako $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$, všetky môžu spôsobiť oxidáciu železa na železo v druhom oxidačnom stupni. Uvedené elektródové potenciály sú štandardné a menia sa s pH prostredia. Pre prvé dva platí (pri 25 °C):

$$E(a) = E^\circ(a) + \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+) = -(0,059 \text{ V})\text{pH}$$

$$E(b) = E^\circ(b) + \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+) = 1,23 \text{ V} - (0,059 \text{ V})\text{pH}$$

Pomocou týchto rovníc teda môžeme posúdiť, pri ktorom pH má železo tendenciu oxidovať sa (pozri kapitolu 10). Termodynamické posúdenie korózie však len indikuje, či existuje tendencia ku korózii. Ak existuje tendencia z termodynamického hľadiska, musíme vyšetriť kinetiku zúčastnených procesov, aby sme videli, či proces prebieha významnou rýchlosťou.



29.19 (a) Jednoduchým prípadom korózneho deja je kvapka vody bohatá na kyslík na rozhraní so vzduchom. Oxidácia železa prebieha niekde v oblasti vzdialenej od kyslíka, keďže elektróny môžu byť transportované cez kov. (b) Tento dej sa dá modelovať ako elektrochemický článok spojený nakrátko.

(a) Rýchlosť korózie

Model korózneho systému znázorňuje obr. 29.19a. Zoberme si slabú kyslú (alebo zásaditú) vodnú kvapku obsahujúcu trochu rozpusteného kyslíka, ktorá je v kontakte s kovom. Kyslík na okrajoch kvapky, kde je koncentrácia O_2 vyššia, je redukovaný na ploche A elektrónmi donorovanými zo železa. Tieto elektróny sú nahradené inými, uvoľnenými niekde inde reakciou $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$. Toto oxidatívne uvoľnenie prebehne niekde na ploche A' vo vnútri kvapky, kde je deficit kyslíka. Kvapka funguje ako galvanický článok spojený nakrátko (obr. 29.19b).

Rýchlosť korózie sa meria ako prúd iónov kovu, ktoré opustia povrch kovu v anodickej oblasti. Tento tok iónov je pôvodcom **korózneho prúdu** I_{kor} , ktorý možno stotožniť s anodickým prúdom I_a . Ako ukážeme v *Zdôvodnení* uvedenom nižšie, korózný prúd závisí od napätia článku, tvoreného koróznym párom nasledovne

$$I_{\text{kor}} = \bar{j}_0 \bar{A} e^{fE/4} \quad \bar{j}_0 = (j_0 j'_0)^{1/2}, \quad \bar{A} = (AA')^{1/2} \quad (48)$$

Zdôvodnenie 29.2

Keďže všetok prúd, pochádzajúci z anodickej oblasti, si musí nájsť cestu do katodickej oblasti, oba prúdy, katodický I_c , i anodický I_a , sa musia rovnať koróznemu prúdu. V terminológii prúdových hustôt v oxidačnej a redukčnej oblasti, j resp. j' , môžeme písať

$$I_{\text{kor}} = jA = j'A' = (jj'AA')^{1/2} = \bar{j}\bar{A} \quad \bar{j} = (jj')^{1/2}, \quad \bar{A} = (AA')^{1/2} \quad (49)$$

Teraz použijeme Butlerovu-Volmerovu rovnicu na vyjadrenie prúdových hustôt pomocou nadpätia. Pre jednoduchosť predpokladajme, že nadpätia sú dostatočne veľké na to, aby sme mohli aplikovať hornú hranicu nadpätia (rovn. 26), že môžeme zanedbať polarizačné nadpätie, že rýchlosť určujúcim krokom je prenos jedného elektrónu a že koeficienty prenosu náboja sa rovnajú 1/2. Ešte predpokladajme, keďže kvapka je taká malá, že potenciálový rozdiel medzi katodickou a anodickou oblasťou v roztoku je zanedbateľný. Navyše, keďže máme s kovom spojenie nakrátko, potenciál kovu je rovnaký pre obe oblasti, a teda potenciálový rozdiel medzi kovom a roztokom je tiež rovnaký pre obe oblasti a bude označený ako $\Delta\phi_{\text{kor}}$. Teda nadpätia pre obe oblasti sú

$$\eta = \Delta\phi_{\text{kor}} - \Delta\phi \quad \eta' = \Delta\phi_{\text{kor}} - \Delta\phi'$$

a pre prúdové hustoty platí

$$j = j_0 e^{\eta f/2} = j_0 e^{f\Delta\phi_{\text{kor}}/2} e^{-f\Delta\phi/2}$$

$$j' = j'_0 e^{-\eta' f/2} = j'_0 e^{-f\Delta\phi_{\text{kor}}/2} e^{f\Delta\phi'/2}$$

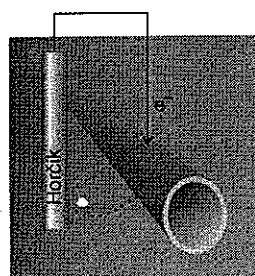
Tieto výrazy sa môžu dosadiť do rovnice pre I_{kor} , pričom rozdiel $\Delta\phi' - \Delta\phi$ nahradíme elektródovým potenciálovým rozdielom E a dostaneme rovn. 48.

Z rovn. 48 môžeme urobiť niekoľko uzáverov. Po prvé, rýchlosť korózie závisí od exponovaného povrchu: keď sú A alebo A' nulové, potom je korózný prúd nulový. Tento záver vedie k jednoduchej, často však efektívnej metóde na spomalenie korózie: pokrytie povrchu povlakom, napríklad farbou. Náter tiež zvyšuje efektívny odpor roztoku medzi katodickými a anodickými segmentmi na povrchu. Po druhé, pre korózne reakcie s podobnými výmennými prúdovými hustotami je rýchlosť korózie vysoká pri veľkom E . To znamená, že môžeme očakávať rýchlu koróziu v prípade, keď oxidačné a redukčné páry majú veľmi rozdielne elektródové potenciály.

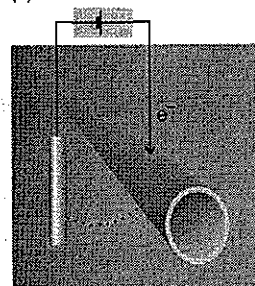
Vplyv výmennej prúdovej hustoty na rýchlosť korózie môžeme vidieť na špecifickom prípade, ak uvažujeme železo v kontakte s kyslou vodou. Termodynamicky sú účinné ako redukcia vodíka tak aj kyselina podľa reakcií (a) a (b), uvedenými na strane 195. Avšak výmenná prúdová hustota reakcie (b) na železe je len okolo $10^{-14} \text{ A cm}^{-2}$, zatiaľ čo pre (a) je to $10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$. Teda druhá reakcia dominuje kineticky a železo koroduje v kyslých roztokoch za uvoľňovania sa vodíka.

(b) Potlačenie korózie

Na potlačenie korózie je dostupných niekoľko spôsobov. Pokrytie povrchu nepriepustnou vrstvou, akou je náter, môže chrániť pred vlhkým vzduchom.



(a)



(b)

29.20 (a) Pri katodickej ochrane je anóda zo silnejšie redukujúceho kovu obetovaná za udržanie celistvosti ochraňovaného objektu (napr. potrubie, most alebo loď).
 (b) Pri vnúternej prúdovej-katodickej ochrane sú elektróny dodávané z vonkajšieho článku a teda sa neoxiduje samotný objekt. Bodkovaná čiara znázorňuje uzavretý obvod cez pôdu.

Žiaľ, táto ochrana úplne zlyhá, keď sa náter stane porézny. Kyslík má potom prístup k odhalenému kovu a korózia pokračuje pod náterom. Inou formou pokrytia povrchu je **galvanizácia**, kde sa železný objekt pokryje zinkom. Keďže štandardný potenciál zinku je $-0,76\text{ V}$, čo je zápornejšie ako štandardný potenciál redox páru železa, je korózia termodynamicky výhodnejšia pre zinok a železo preživa (zinok preživa tiež, keďže je chránený vrstvou hydratovaného oxidu). Naproti tomu, pokrývanie cínom vedie k veľmi rýchlej korózii povrchu železa, ak sa jeho povrch je poruší a železo sa odhalí, pretože redox pár cínu ($E^\circ = -0,14\text{ V}$) oxiduje redox pár železa ($E^\circ = -0,44\text{ V}$). Niektoré oxidy sú kineticky inertné v tom zmysle, že prilnú na povrch kovu a tvoria nepriepustnú vrstvu pre široký rozsah pH. Na túto pasiváciu, alebo kinetickú ochranu, sa dá pozerať ako na cestu k zníženiu výmenných prúdov utesnením povrchu. Teda hliník je inertný na vzduchu napriek jeho výrazne zápornému štandardnému potenciálu ($-1,66\text{ V}$).

Inou metódou ochrany je zmena elektrického potenciálu objektu dotovaním elektrónmi, ktoré sa využijú na uspokojenie požiadaviek pre redukciu kyslíka bez toho, aby prebiehala oxidácia kovu. Pri **katodickej ochrane** je objekt spojený s kovom s negatívnejším štandardným potenciálom (ako napr. horčík, $-2,36\text{ V}$). Horčík funguje ako **obetná anóda**, poskytujúca svoje vlastné elektróny železu, pričom sa počas procesu oxiduje na Mg^{2+} (obr. 29.20a). Občasná výmena kusu horčíka je podstatne lacnejšia ako loď, budova alebo potrubie, pre ktoré sa obetuje. Pri **vnúternej-prúdovej katodickej ochrane** (obr. 29.20b) vonkajší článok poskytuje elektróny a eliminuje potrebu prenášať zo železa vlastné elektróny.

Kontrolný zoznam klúčových pojmov

prúdová hustota

Procesy na elektródach

29.1 Elektrická dvojrstva

- elektrická dvojrstva
- Helmholtzov model
- vonkajšia Helmholtzova rovina (OHP)
- vnútorná Helmholtzova rovina (IHP)
- Gouyov-Chapmanov model
- difúzna dvojrstva
- Sternov model
- Voltov potenciál
- vonkajší potenciál
- Galvaniho potenciál
- povrchový potenciál
- elektrochemický potenciál (1)

29.2 Rýchlosť prenosu náboja

- tok produktu

rýchlosť heterogénnej reakcie (5)

- katodická prúdová hustota
- anodická prúdová hustota
- koeficient prenosu (12)
- výmenná prúdová hustota
- nadpätie (18)
- Butlerova-Volmerova rovnica (21)
- dolný limit nadpätia (22, 23)
- horný limit nadpätia (25, 27)
- Tafelova závislosť
- pracovná elektróda
- referenčná elektróda

29.3 Polarizácia

- nepolarizovateľná elektróda
- polarizovateľná elektróda
- koncentračná polarizácia
- polarizačné nadpätie
- formálny potenciál (29)
- Nernstova difúzna vrstva

limitná prúdová hustota (37)

- voltmetria
- chronopotenciometria
- voltmetria s časovo lineárnym vkladáním napätia
- diferenciálna pulzová voltmetria
- cyklická voltmetria
- rýchlostné procesy vo voltmetrii

Elektrochemické procesy

nadpätie článku

29.4 Elektrolyza

- vývoj plynu a vylučovanie kovu

29.5 Charakteristiky pracujúcich galvanických článkov

- napätie pracujúceho článku (46)
- výkon na výstupe (47)

Výroba energie a korózia