

Elektrodová kinetika

True science teaches, above all, to doubt, and to be ignorant.

Miguel De Unamuno

12.

**Modely elektrodové dvojvrstvy,
výměnná proudová hustota,
Butler-Volmerova rovnice,
přepětí a polarizace,
koroze.**

DYNAMICKÁ ELEKTROCHEMIE

- elektrochemické články
- koroze Fe
- elektrosyntéza (340000 t adiponitrilu ročně z akrylonitrilu)

elektroodový proces (ion, neutrální molekula):

transport k elektroodě (difúze, migrace, ...)

předřazená homogenní reakce

ztráta části solvatačního obalu, adsorpce na elektroodě

ET (heterogenní)

vytvoření (jiného) solvatačního obalu, desorpce

následná homogenní reakce

transport od elektrody (difúze, migrace, ...)

ET, přenosová | průniková reakce \leftrightarrow elektrický proud (proudová hustota)



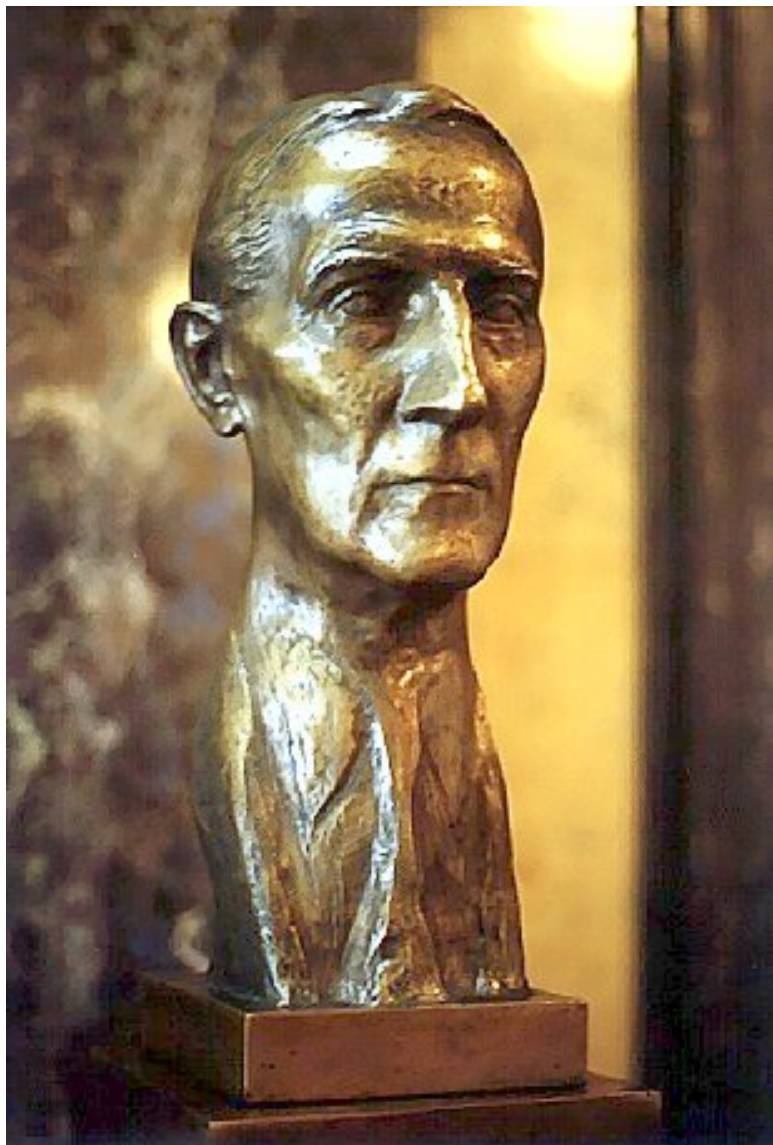
pro popis rovnováhy (K nebo E) nemusíme znát ani mechanismus děje ani strukturu mezifází elektroda – roztok

ELEKTRODOVÁ (ELEKTRICKÁ) DVOJVRSTVA

- potenciálová difference – lokální porušení podmínky elektroneutrality
- polarizace fázového rozhraní, separace nábojů
- orientace dipólů v elektrickém poli
- vliv na mezipovrchové napětí – elektrokapilarita (Heyrovský)
 - navenek elektricky neutrální:

$$q(m) + q(l) = 0$$

q je plošná hustota náboje



J. Heyrovský

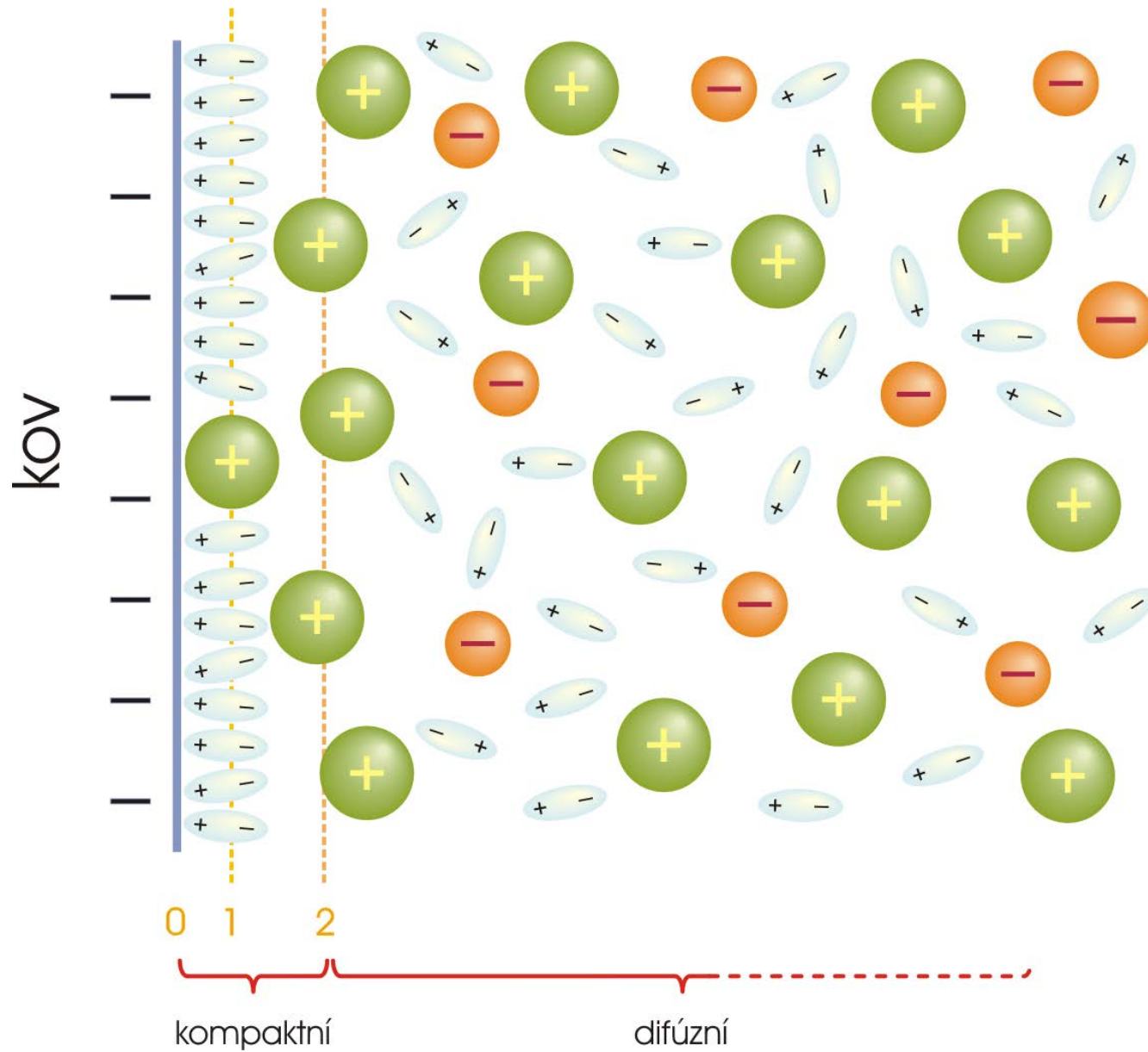
Jaroslav Heyrovský 1890 – 1967

od elektrokapilarity k polarografii

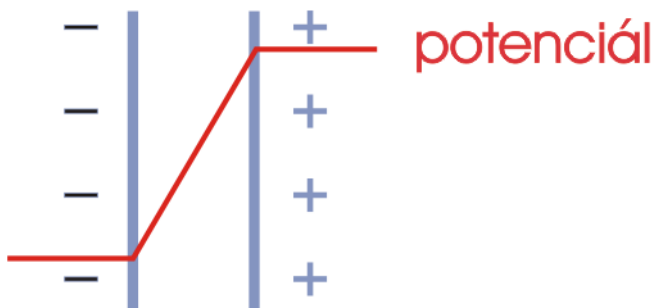
SERENDIPITA

<http://cheminfo.chemi.muni.cz/kubacek/ruzne/serendipita/serendipita.htm>

ELEKTRODOVÁ DVOJVrstva



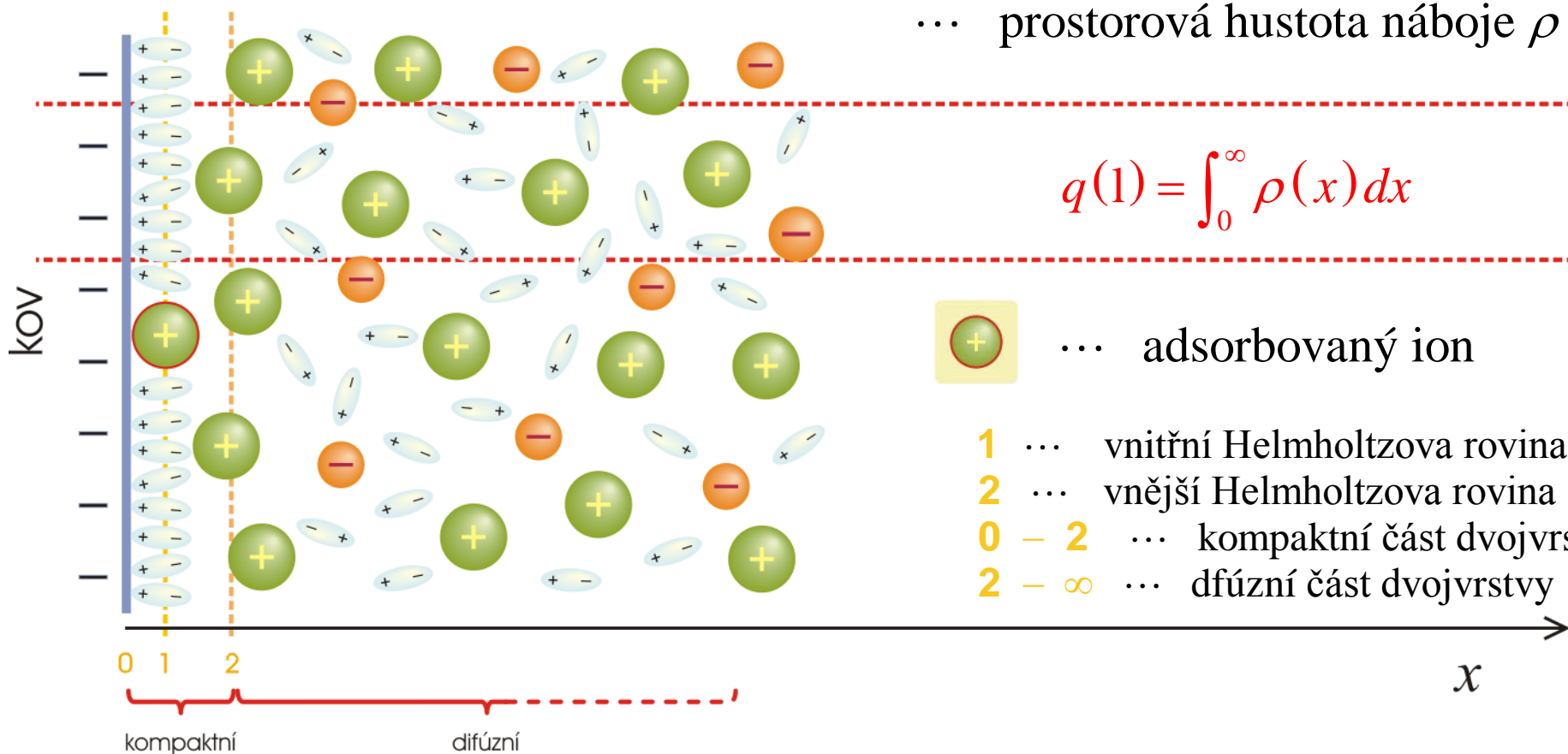
analogie s kondenzátorem



náboj je prostorový

... prostorová hustota náboje $\rho(x)$

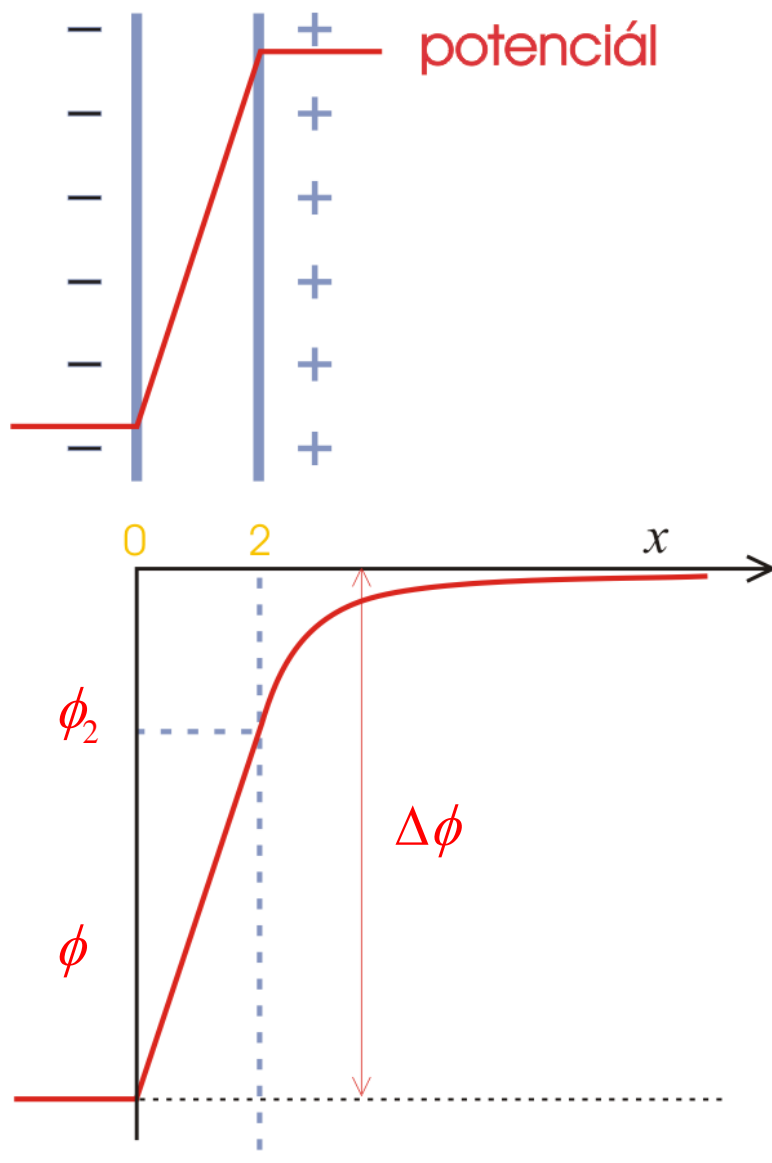
$$q(1) = \int_0^{\infty} \rho(x) dx$$



... adsorbovaný ion

- 1 ... vnitřní Helmholtzova rovina
- 2 ... vnější Helmholtzova rovina
- 0 – 2 ... kompaktní část dvojvrstvy
- 2 – ∞ ... difúzní část dvojvrstvy

analogie s kondenzátorem



- 1 ... vnitřní Helmholtzova rovina
(středů adsorbovaných iontů)
- 2 ... vnější Helmholtzova rovina
(středů solvatovaných iontů)
- 0 – 2 ... **kompaktní** (Helmholtzova) část dvojvrstvy
- 2 – ∞ ... **difúzní** část dvojvrstvy

OBDoba IONTOVÉ ATMOSFÉRY

$\Delta\phi$... potenciálová difference
(určen aktivitami)

pro $q(m) = q(1) = 0$...

... potenciál nulového náboje
(přirozená nula?)

reverzibilní elektroda = ideálně nepolarizovatelná

(projde-li proud rychle se ustaví rovnováha;
elektrony snadno prochází fázovým rozhraním
zkratovaný kondenzátor – se svodem)

příklad: elektrody v akumulátoru

(ideálně) **polarizovatelná elektroda**

může nabývat libovolného potenciálu vůči referenční elektrodě a udrží ho
(přechod elektronů fázovým rozhraním neprobíhá
nebo probíhá zanedbatelně pomalu;
kondenzátor bez svodu)

příklad: Hg v 1 M KCl (elektrochemické metody)

TEORIE ELEKTRICKÉ DVOJVrstvy

1. Helmholtz (1879) **kompaktní** ED
2. Gouy – Chapman (1910) **difúzní** část ED
3. Stern (1924) specifická **adsorpce**

experimentální studium:

- povrchové napětí (jen Hg a Ga)
- kapacita
(diferenciální; závisí na potenciálu,
minimum při potenciálu nulového náboje)

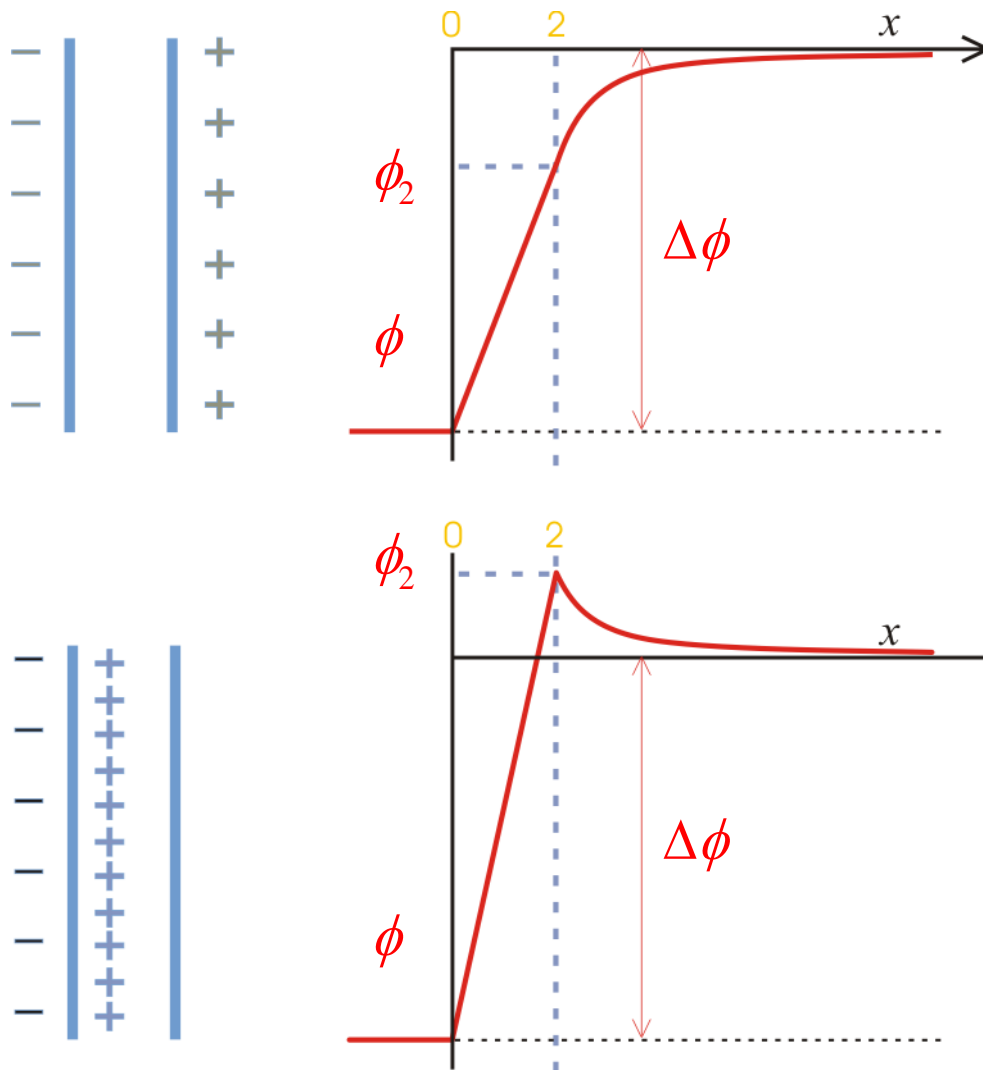
Helmholtzova teorie ED

- „deskový kondenzátor“
- orientované molekuly \rightarrow snížení ϵ_r (pro H_2O $80 \rightarrow 6$)
- intenzita elektrického pole až 10^9 V m^{-1}

Gouy – Chapmanova teorie ED

- difúzní část dvojvrstvy
- analogie s iontovou atmosférou (kulový útvar \rightarrow deska)
- závisí na iontové síle (pro vyšší I je ED kompaktnější)
- tloušťka $\sim 0.1 - 100 \text{ nm}$
- „deskový kondenzátor“ s tloušťkou dielektrika = Debyeově šířce
náboj v difúzní části efektivně nahradíme nabitou deskou (s nábojem v absolutní hodnotě stejným jako na povrchu elektrody) ve vzdálenosti Debyeovy čířky

Sternova teorie ED



- specifická adsorpce iontů
i neutrálních molekul
- může dojít k "přebití"
- studium adsorpce měřením kapacity

RYCHLOST PŘENOSU NÁBOJE

elektrodový proces (ion, neutrální molekula):

transport k elektrodě (difúze, migrace, ...)

předřazená homogenní reakce

ztráta části solvatačního obalu, adsorpce na elektrodě

ET (heterogenní)

vytvoření (jiného) solvatačního obalu, desorpce

následná homogenní reakce

transport od elektrody (difúze, migrace, ...)

rychlost reakce ... rychlostní konstanta $k = B \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$
 ... velikost proudu

$\Delta G^\ddagger = f(\text{identita částice}, \Delta\phi)$

při nedostatečném napětí elektrolýza neprobíhá

rychlost heterogenního procesu:

látkové množství na jednotkovou plochu za jednotku času = $k \times$ koncentrace

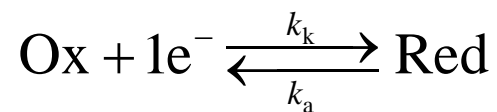
$$\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} = [k] \text{ mol cm}^{-3}$$

$$[k] = \text{cm s}^{-1} = [B]$$

elektrony se přenáší jeden po druhém

(např. pro redukci Cd^{2+} se první elektron přenáší pomalu a druhý rychle)

jednoelektronový přednos (např. $\text{Tl}^+ + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Tl}$)



rychlost redukce = $k_k [\text{Ox}]$... katodický proud

rychlost oxidace = $k_a [\text{Red}]$... anodický proud

ekvivalence látkového toku a proudu

1 mol ... $neN_A = nF$ (n je počet elektronů přenášených na jednu částici)

\Rightarrow proudová hustota $j = nF \times k []$

pro $n = 1$

$j_k = Fk_k [\text{Ox}]$... katodická proudová hustota

$j_a = Fk_a [\text{Red}]$... anodická

prochází-li elektrodou makroskopický proud, $j_k \neq j_a$ (nejsou měřitelné)

$j = j_a - j_k$ proudová hustota (měřitelná veličina)

$$j = j_a - j_k = Fk_a [\text{Red}] - Fk_k [\text{Ox}] =$$

$$= FB_a [\text{Red}] \exp\left(-\frac{\Delta G_a^\ddagger(\Delta\phi)}{RT}\right) - FB_k [\text{Ox}] \exp\left(-\frac{\Delta G_k^\ddagger(\Delta\phi)}{RT}\right)$$

$$\Delta G_a^\ddagger \neq \Delta G_k^\ddagger$$

definice znaménka:

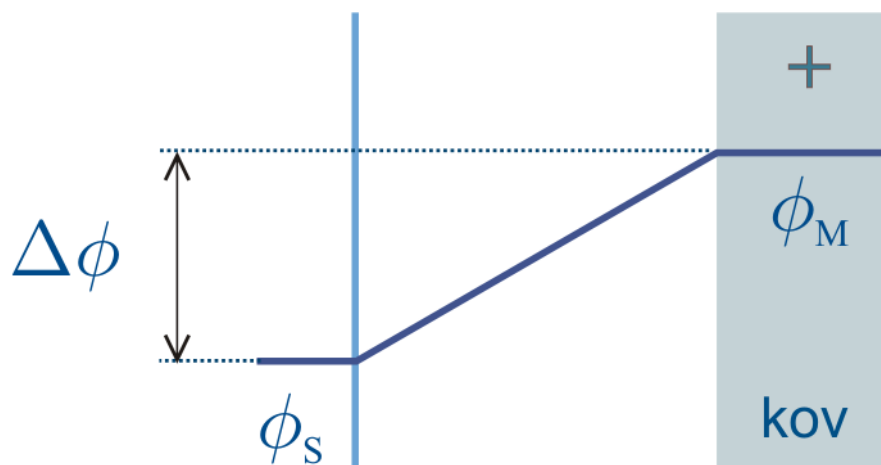
$j_a > j_k \rightarrow j > 0$... pozorujeme anodický proud ... (+) \rightarrow roztok

$j_a < j_k \rightarrow j < 0$... pozorujeme katodický proud ... (-) \rightarrow roztok

kladný je oxidační proud ... elektroda odebírá elektrony ... $e^- \rightarrow$ elektroda

záporný je redukční proud ... elektroda poskytuje elektrony ... $e^- \rightarrow$ roztok

ZÁVISLOST ΔG^\ddagger na $\Delta\phi$

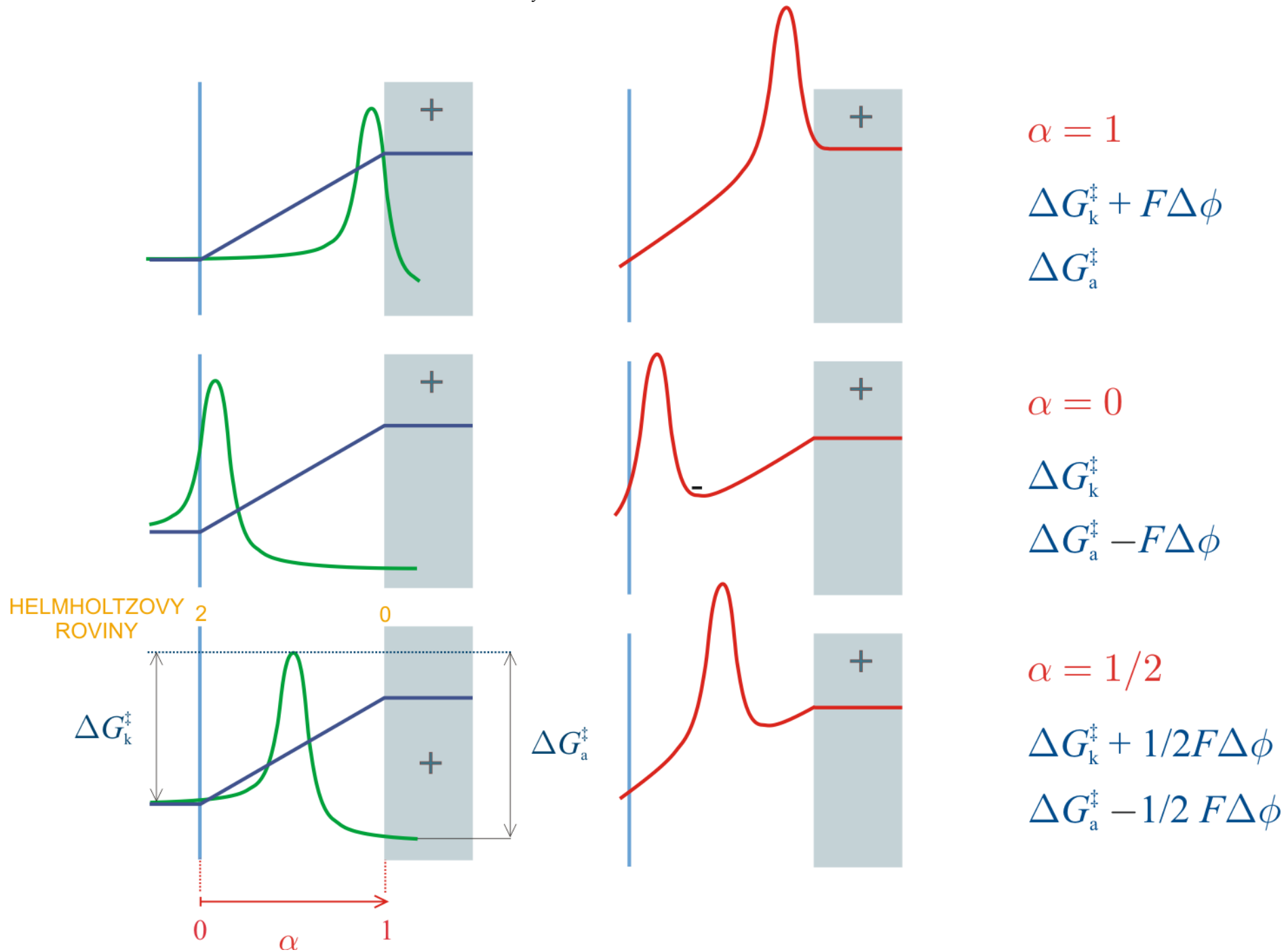


ZÁKLADNÍ ELEKTROLYT indiferentní (vyšší koncentrace)

- aktivita v ED stejná jako v hloubi roztoku
- stlačená difúzní část ED
- zvýšená vodivost roztoku (IR)
- migrace v elektrickém poli nerozhoduje

přenos 1 elektronu přes $\Delta\phi$... práce $e\Delta\phi$

1 mol elektronů ... práce $N_A e\Delta\phi = F\Delta\phi$



závislost aktivační energie na $\Delta\phi$ obecně:

$$\text{pro redukci } \Delta G_{\text{k}}^{\ddagger} + \alpha F \Delta\phi$$

$$\text{pro oxidaci } \Delta G_{\text{a}}^{\ddagger} - (1 - \alpha) F \Delta\phi$$

koeficient přenosu náboje α udává, jakou frakcí se elektrická práce, spojená s přenosem náboje fázovým rozhraním, podílí na ΔG^{\ddagger}

základní veličiny reakce přenosu náboje:

α ... koeficient přenosu náboje ($\alpha \approx 0.5$)

ROVNOVÁHA: $\Delta\phi = \Delta\phi_{\text{rov}}; j = 0; j_{\text{a}} = j_{\text{k}} = j_0$

j_0 ... výměnná proudová hustota

MIMO ROVNOVÁHU: $\eta = \Delta\phi - \Delta\phi_{\text{rov}} \Rightarrow \Delta\phi = \Delta\phi_{\text{rov}} + \eta$

η ... přepětí

oxidace: $\Delta G_a^\ddagger - (1 - \alpha) F \Delta \phi$

$$j_a = \underbrace{FB_a [\text{Red}] \exp\left(-\frac{\Delta G_a^\ddagger}{RT}\right) \exp\left[\frac{(1 - \alpha) F \Delta \phi_{\text{rov}}}{RT}\right]}_{j_0} \exp\left[\frac{(1 - \alpha) F \eta}{RT}\right] = j_0 \exp\left[\frac{(1 - \alpha) F \eta}{RT}\right]$$

redukce: $\Delta G_k^\ddagger + \alpha F \Delta \phi$

$$j_k = \underbrace{FB_k [\text{Ox}] \exp\left(-\frac{\Delta G_k^\ddagger}{RT}\right) \exp\left[\frac{-\alpha F \Delta \phi_{\text{rov}}}{RT}\right]}_{j_0} \exp\left[\frac{-\alpha F \eta}{RT}\right] = j_0 \exp\left[\frac{-\alpha F \eta}{RT}\right]$$

$$\Leftarrow \eta = 0 \Rightarrow j_a = j_k = j_0$$

$$j = j_a - j_k$$

$$j = j_0 \left\{ \exp\left[\frac{(1 - \alpha) F \eta}{RT}\right] - \exp\left[\frac{-\alpha F \eta}{RT}\right] \right\} \quad (\text{Butler - Volmer})$$

$$\boxed{j_0 \ \& \ \alpha}$$

$$\eta = 0 \Rightarrow j_a = j_k = j_0 \Rightarrow$$

$$FB_a [\text{Red}] \exp\left(-\frac{\Delta G_a^\ddagger}{RT}\right) \exp\left[\frac{(1-\alpha)F\Delta\phi_{\text{rov}}}{RT}\right] = FB_k [\text{Ox}] \exp\left(-\frac{\Delta G_k^\ddagger}{RT}\right) \exp\left[\frac{-\alpha F\Delta\phi_{\text{rov}}}{RT}\right]$$

$$\cancel{\ln F} + \ln B_a + \ln[\text{Red}] - \frac{\Delta G_a^\ddagger}{RT} + \left[\frac{(1-\alpha)F\Delta\phi_{\text{rov}}}{RT}\right] = \cancel{\ln F} + \ln B_k + \ln[\text{Ox}] - \frac{\Delta G_k^\ddagger}{RT} - \frac{\alpha F\Delta\phi_{\text{rov}}}{RT}$$

$$\ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} + \ln \frac{B_a}{B_k} + \frac{\Delta G_k^\ddagger - \Delta G_a^\ddagger}{RT} + \frac{F\Delta\phi_{\text{rov}} \cancel{-\alpha F\Delta\phi_{\text{rov}}} \cancel{+\alpha F\Delta\phi_{\text{rov}}}}{RT} = 0$$

$$\Delta\phi_{\text{rov}} = -\frac{\Delta G_k^\ddagger - \Delta G_a^\ddagger}{F} - \frac{RT}{F} \ln \frac{B_a}{B_k} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

$$\Delta\phi_{\text{rov}} = \frac{RT}{F} \left[\frac{\Delta G_a^\ddagger - \Delta G_k^\ddagger}{RT} - \ln \frac{B_a}{B_k} \right] - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \quad (\text{Nernst})$$

změna ϕ o 1 V ($\alpha = 1/2$):

$$\frac{j_k(\Delta\phi - 1)}{j_k(\Delta\phi)} = \exp \frac{(-1/2) \times (1 \text{ V}) \times (9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1})}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})} \doteq 3 \times 10^8 !!!$$

změna ΔG^\ddagger o 50 kJ mol^{-1}

[plus elektrostatické pole $\sim 10^9 \text{ V m}^{-1}$;
 kdyby existovaly zákony na ochranu práv molekul,
 elektrolýza by byla zakázána...]

EXTRÉMY

$$(1) \frac{\eta F}{RT} \ll 1 \text{ (0.01 V)} \quad \dots \quad e^x = 1 + x + \dots$$

$$j = j_0 \frac{\eta F}{RT} \rightarrow \eta = \frac{j}{j_0} \frac{RT}{F} \quad \dots \quad U = IR \text{ (Ohmův zákon)}$$

při průchodu proudem ($j \neq 0$) je přepětí tím menší, čím je větší j_0

$$(2) |\eta| > \sim 0.1 \text{ V (jedna z exponenciál je v Butler-Volmerově rovnici zanedbatelná)}$$

(a) $\eta > 0$ (anoda):

$$j = j_0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}\right]; \quad \ln j = \ln j_0 + \frac{(1-\alpha)F}{RT}\eta$$

(b) $\eta < 0$ (katoda):

$$j = -j_0 \exp\left[\frac{-\alpha F\eta}{RT}\right]; \quad \ln(-j) = \ln j_0 - \frac{\alpha F}{RT}\eta$$

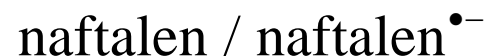
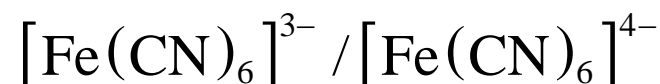
$\ln j$ & η \dots TAFELovy souřadnice $\Rightarrow j_0$ & α

například:

$\text{N}_3^-, \text{N}_2 \mid \text{Pt} \quad \dots \quad j_0 = 10^{-76} \text{ A cm}^{-2} \quad \dots \quad \text{polarizovatelná elektroda}$

$\text{H}_2, \text{H}^+ \mid \text{Pt} \quad \dots \quad j_0 = 8 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2} \quad \dots \quad \text{NEpolarizovatelná elektroda}$
(rovnováha se rychle ustavuje)

j_0 je velké pro přenos jednoho elektronu bez (podstatné) změny struktury



("polarizací" se myslí změna potenciálu elektrody)

METODY STUDIA ELEKTRODOVÉ KINETIKY

polarografie, voltametrie, ...

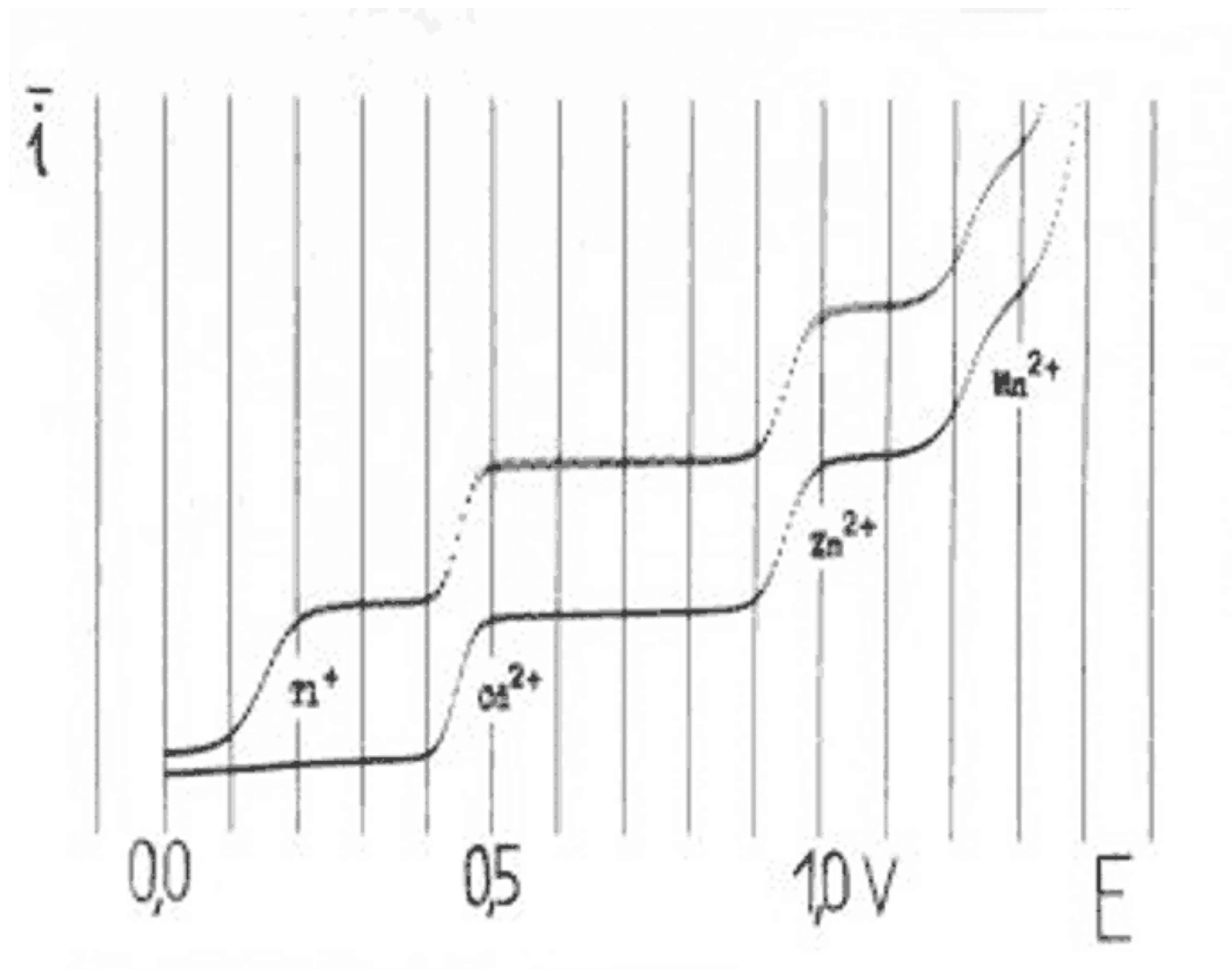
sledujeme závislost $j \cdots E \cdots t$ (proud, potenciál, čas)

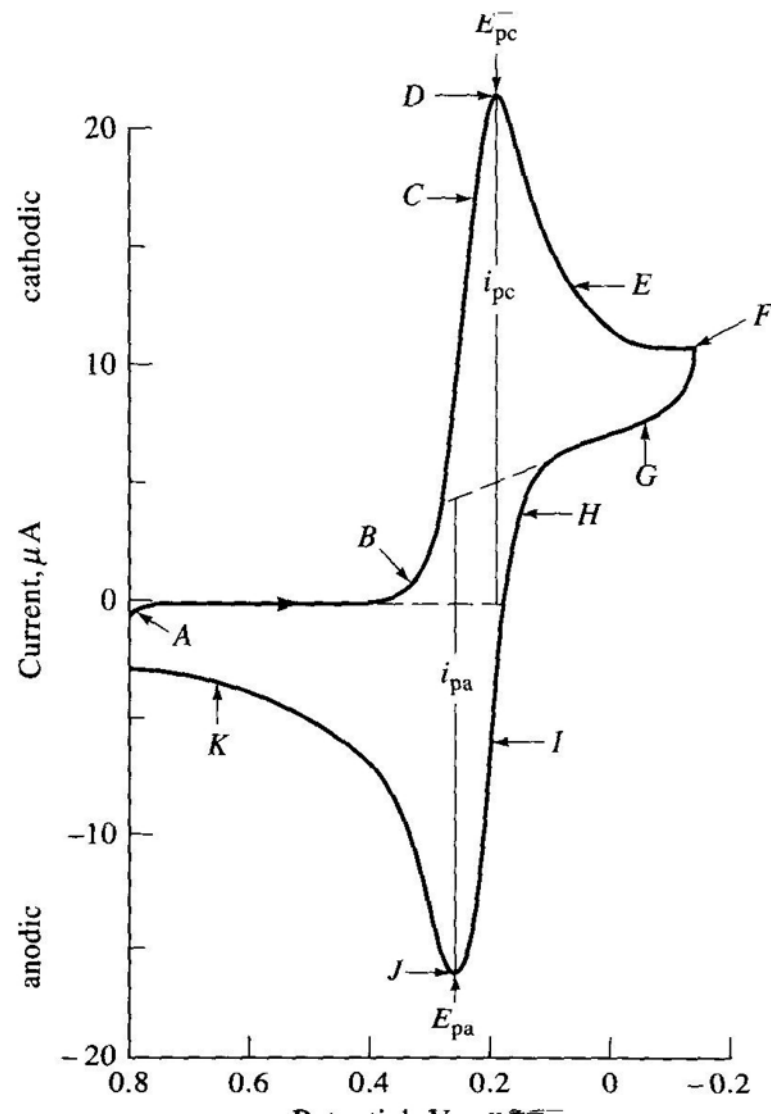
potenciostatické metody - v experimentu je určen průběh potenciálu

galvanostatické metody - v experimentu je určen průběh proudu

(nezávislá proměnná)

(závislost proud - napětí je v elektrochemii mnohem složitější než $E = IR$)





ELEKTROCHEMICKÉ ZDROJE PROUDU

- (1) primární články – jeden cyklus (látka přítomná na začátku se spotřebuje)
- (2) sekundární články – opakování cyklu elektrolýzou (akumulátory)
- (3) palivové články – elektroaktivní látky je přivádějí kontinuálně během provozu (O_2 , H_2 , organické látky)

ad (2) Pb-akumulátor

velké $j_0 \rightarrow$ velké proudy

VYBÍJENÍ:

katoda $Pb(s) + PbO_2(s)$ reakce PbO_2 se redukuje na $Pb^{2+}(aq)$

anoda $Pb(s)$ reakce Pb se oxiduje na $Pb^{2+}(aq)$

NABÍJENÍ: opačně

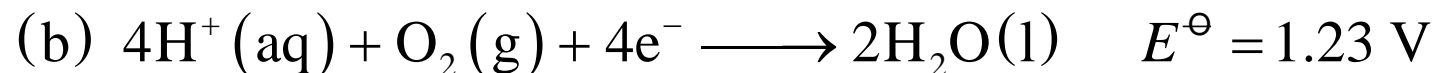
redukce H^+ má na Pb velké přepětí

KOROZE ŽELEZA

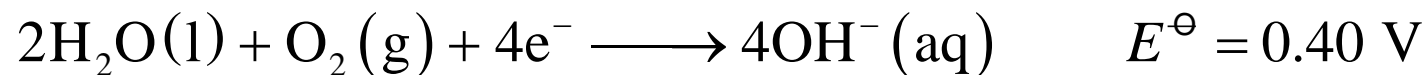


oxidaci Fe mohou termodynamicky provádět reakce:

v kyselém prostředí:

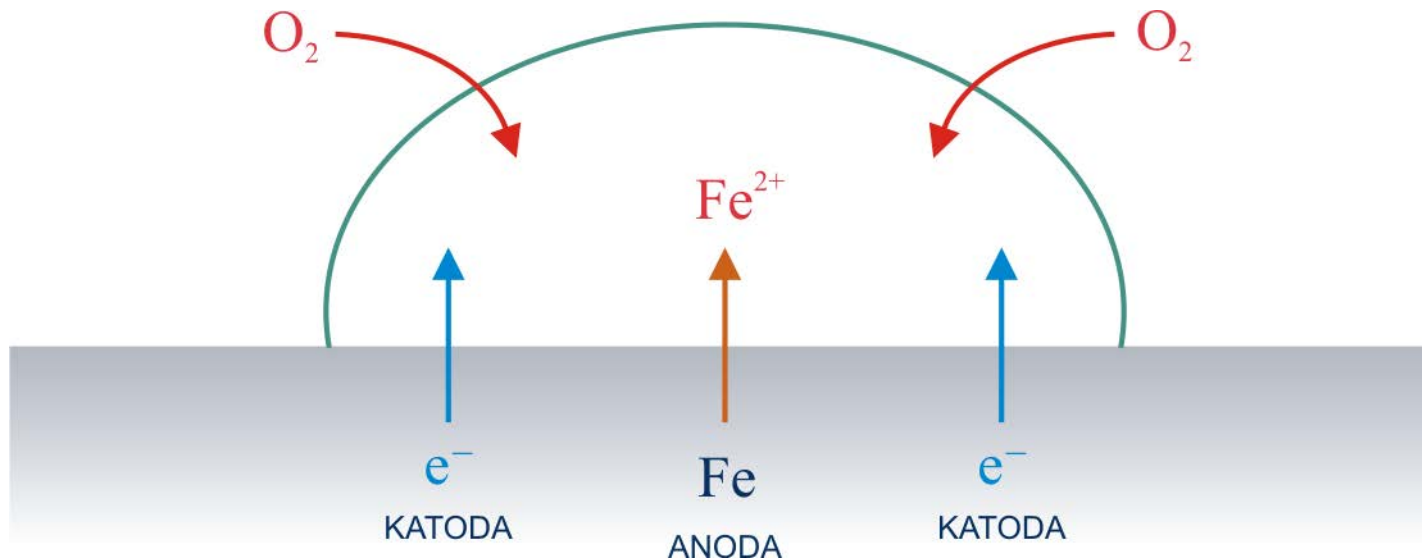


v bazickém prostředí:



(jen standardní E^{\ominus} , nezávislé na pH)

plus dostatečná rychlost koroze



- zkratovaný mikročlánek s koncentračními gradienty
- difúze O_2 do kapky je mnohem pomalejší než převod elektronů kovem
- silné elektrolyty (NaCl) zvyšují vodivost \rightarrow větší $\Delta\phi$ na mezifázi