

Kinetika elektrodoových dějů

Elektrodoová reakce je komplex jednodušších dějů, vyjádřitelný schematem:

1. difúze výchozích látek k elektrodě
2. (chemická reakce ve vrstvě roztoku u elektrody)
3. adsorpce výchozích látek na elektrodě
4. přenos elektronu mezi elektroaktivní částicí a elektrodou
5. desorpce produktů z elektrody
6. (chemická reakce ve vrstvě roztoku u elektrody)
7. difúze produktů od elektrody

Kterýkoliv z výše uvedených dějů se může stát řídicím pro celkovou rychlost elektrodoové reakce. Přitom rozdíl elektrodoových potenciálů $\Delta\phi$ za určité proudové hustoty j na elektrodě a v rovnovážném stavu (bez průchodu proudu) nazýváme **přepětím η** :

$$\Delta\phi(j) - \Delta\phi(0) = \eta$$

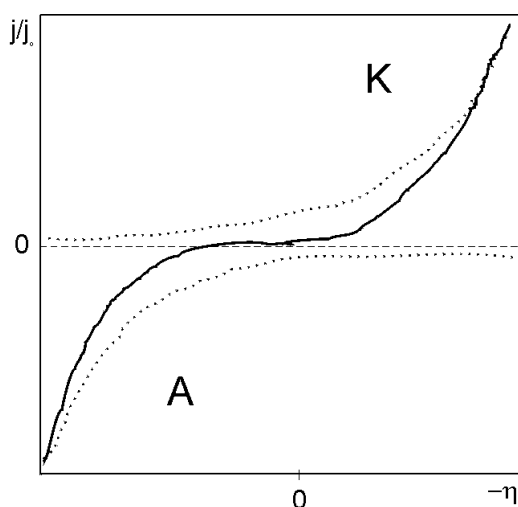
V případě že řídicím dějem celkové elektrodoové reakce je děj č. 4, mluvíme o tzv. **aktivačním přepětí η_t** . Rychlost elektrodoové reakce (vyjádřená hodnotou proudové hustoty na elektrodě j) je pak exponenciální funkcí hodnoty přepětí (Butler - Volmerova rovnice):

$$j = j_0 \{ \exp[azF\eta_t/RT] - \exp[-(1-\alpha)zF\eta_t/RT] \}$$

kde j_0 je tzv. **výměnná proudová hustota** (odpovídá rychlosti katodického a anodického elektrodoového děje v rovnováze - tedy za nulového procházejícího proudu) a α je tzv. **koeficient přenosu náboje** (vypovídá o tom, jaká část z elektrické práce $zF\Delta\phi$ se využije pro aktivační děj v daném směru průběhu elektrodoové reakce). V případě, že přepětí pro některý z dílčích dějů (katodický či anodický) převládá, lze uvedenou rovnici zjednodušit na tvar tzv. **Tafelovy rovnice**:

$$\eta = a + b \cdot \log j$$

kde **a**, **b** jsou konstanty (určitelné pouze experimentálně). Grafický průběh této funkce pak odpovídá **polarizačním křivkám**:



Dalším typickým případem rychlost řídicího kroku je v elektrochemii krok č. 1 v celkovém schématu - difúze. V tomto případě se přepětí nazývá **difúzní η_D** (nebo rovněž koncentrační přepětí) a je určeno rozdílem koncentrací elektroaktivní látky u povrchu elektrody c_1 a v objemu roztoku c_0 :

$$\eta_D = (RT/zF) \cdot \ln(a_1/a_0)$$

Transport elektroaktivní látky k elektrodě je dán existencí gradientu koncentrace dc/dx a řídí se v případě míchaného roztoku (resp. pohybující se elektrody) I. Fickovým zákonem tzv. stacionární difúze:

$$-dn/dt = DA \cdot dc/dx = DA \cdot (c_0 - c_1)/\delta$$

kde δ je tloušťka difúzní vrstvy (dráha, po které je transport látky řízen výhradně difúzí, v tomto případě konstanta závislá na rychlosti míchání roztoku), D je difúzní koeficient a A je plocha elektrody. Protože místo toku hmoty měříme v případě elektrodového děje procházející proud, můžeme poslední rovnici přepsat do tvaru:

$$I = -zF \cdot dn/dt = zFDA \cdot (c_0 - c_1)/\delta$$

Uvedený typ limitace rychlosti elektrodového děje se uplatňuje v elektrochemické metodě, patřící do skupiny metod voltametrických (měří se závislost proudu procházející polarizovatelnou elektrodou na napětí na ni vloženém) - **polarografii**. Polarografie je voltametrická metoda, při níž používáme kapající rtuťovou elektrodu. Tato elektroda patří mezi tzv. ideálně polarizovatelné - její potenciál je určen napětím, vloženým na ni z vnějšího zdroje. I když se při polarografii měřený roztok nemíchá, rtuťová kapková (kapající) elektroda zvětšuje s časem svůj povrch, takže je splněna podmínka stacionární difúze, popsané I. Fickovým zákonem. Celý problém matematicky vyřešil slovenský akademik Iľkovič, který zjistil, že maximální proud protékající elektrodou je přímo úměrný koncentraci elektroaktivní látky v roztoku:

$$\tilde{I}_D = \kappa \cdot c_0$$

kde \tilde{I}_D je tzv. **limitní difúzní proud**, κ je konstanta závislejší na vlastnostech elektrody a iontu (doba kapky, průtoková rychlost rtuti, difúzní koeficient iontu). Hodnota limitního difúzního proudu je tedy kvantitativní charakteristikou roztoku elektroaktivní látky - lze jej využít pro měření koncentrace elektroaktivní látky v roztoku. Záznam z polarografického měření - **polarografická křivka** (vlna), umožňuje snadné určení limitního difúzního proudu a rovněž tzv. **půlnového potenciálu $E_{1/2}$** (potenciál v polovině výšky vlny), který pro změnu charakterizuje kvalitu stanovovaného elektroaktivního iontu. To plyne z faktu, že hodnota $E_{1/2}$ je prakticky totožná s hodnotou standardního elektrodového potenciálu pro příslušný elektroaktivní iont, jak plyne z rovnice katodické reverzibilní polarografické vlny:

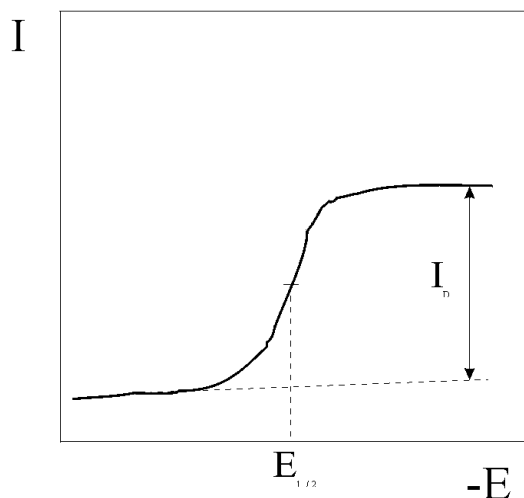
$$E = E^0 - (RT/zF) \cdot \ln(D_{red}/D_{ox})^{1/2} - (RT/zF) \cdot \ln[\tilde{I}/(\tilde{I}_D - \tilde{I})]$$

Pokud do této rovnice dosadíme za \tilde{I} hodnotu $\tilde{I}_D/2$, zjistíme, že

$$E_{1/2} = E^0 - (RT/zF) \cdot \ln(D_{red}/D_{ox})^{1/2} \sim E^0$$

v případě, že bude platit $D_{red} \sim D_{ox}$.

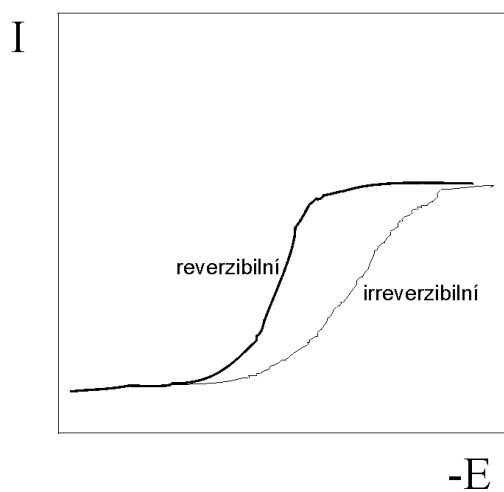
Polarografická křivka:



Bude-li ovšem rychlost reakce přenosu náboje (aktivační přepětí) srovnatelná s rychlostí difúze (difúzní přepětí), mluvíme v tomto případě o irreverzibilním elektrodovém ději, přičemž nižší rychlost reakce přenosu náboje se projeví na tvaru polarografické křivky - irreverzibilní vlna (pomalý přenos elektronu):

$$E = (E_{1/2})_{\text{irr}} - (RT/\alpha zF) \cdot \ln[\tilde{I}/(\tilde{I}_D - \tilde{I})]$$

Ze směrnice grafu $\ln[\tilde{I}/(\tilde{I}_D - \tilde{I})]$ vs. E lze pak určit hodnotu αz - tzv. **logaritmická analýza** polarografické křivky. $(E_{1/2})_{\text{irr}}$ není na rozdíl od $E_{1/2}$ reverzibilní polarografické křivky charakteristickou veličinou pro kvalitu stanovovaného iontu, protože závisí na době kapky a rychlosti změny potenciálu rtuťové kapkové elektrody. Hodnota \tilde{I}_D je stejná jako v reverzibilním případě, je jí však dosaženo při vyšších hodnotách potenciálu.



Při zmínce o irreverzibilitě elektrodového děje je třeba zdůraznit, že irreverzibilita může mít dvě zcela odlišné příčiny - jednak **irreverzibilita chemická**, kdy samotná chemická reakce probíhající na elektrodě není z různých příčin vratná, jednak **irreverzibilita kinetická**, způsobená pomalým elektrodovým dějem (pomalým přenosem elektronu). Oba typy irreverzibility se pak i jinak projevují na voltametrických (např. polarografických) křivkách.

Výše zmíněná polarografie je elektrochemická metoda patřící do skupiny voltametrických metod s tzv. stacionární difúzí (difúzí s konstantním koncentračním gradientem). Existují ovšem voltametrické metody se stacionárními elektrodami, kdy v nemíchaném roztoku dochází ke změně koncentračního gradientu s časem (vyčerpává se elektroaktivní látka v blízkosti elektrody) - **nestacionární difúze**. Typickým představitelem těchto voltametrických metod se stacionárními elektrodami je **cyklická voltametrie**, při níž se měří proud procházející stacionární elektrodou (např. platinová disková elektroda) v závislosti na napětí na tuto elektrodu vloženém. Vkládané napětí se v případě cyklické voltametrie mění lineárně s časem, přičemž po dosažení určité hodnoty potenciálu se jeho hodnota vrací opět na výchozí úroveň. Tomu odpovídá i výsledný záznam - cyklický voltamogram má dvě větve - anodickou a katodickou (anodická se zaznamenává při růstu potenciálu do kladných hodnot, katodická při jeho poklesu do záporných hodnot). Z polohy píků (díky nestacionární difúzi nedochází k ustavení limitní hodnoty difúzního proudu) a proudů v píku lze jednak charakterizovat elektrochemicky přeměňovanou látku a hlavně studovat samotný elektrodový děj. Proto je cyklická voltametrie základní metodou studia mechanismů elektrodových reakcí.

