

KINETIKA HETEROGÉNNEJ CHEMICKEJ REAKCIE

Heterogénne procesy - prebiehajú na styku dvoch fáz ➡

Mechanizmus heterogénnych procesov:

- 1) **Difúzia** reagujúcich látok k fázovému rozhraniu
- 2) **Adsorpcia** reagujúcich látok na fázovom rozhraní
- 3) **Reakcia** na fázovom rozhraní
- 4) **Desorpcia** produktov
- 5) **Difúzia** produktov od fázového rozhrania

Rýchlosť procesu určuje **najpomalší čiastkový dej**: ➡

- ak je reakčná rýchlosť na fázovom rozhraní **väčšia** ako rýchlosť difúzie \Rightarrow **rds je difúzia** t.j. krok 1) alebo 5) \Rightarrow proces prebieha **v difúznej oblasti**
- ak je rýchlosť reakcie **menšia** než rýchlosť difúzie \Rightarrow **rds je chemická reakcia** \Rightarrow proces prebieha **v kinetickej oblasti**
- ak sú rýchlosti difúzie a vlastnej chemickej reakcie **rádové rovnaké** \Rightarrow proces prebieha **v tzv. prechodnej oblasti**

Rýchlosť heterogénnej chemickej reakcie

- sa vzťahuje na jednotku plochy \Rightarrow

$$v = \frac{dn}{dt} \cdot \frac{1}{A} \quad [mol\ s^{-1}m^{-2}]$$

Podľa **Faradayovho zákona** sa na premenu dn mólov látky za čas dt spotrebuje prúd

$$I = zF \frac{dn}{dt}$$

Rýchlosť elektródového procesu **v** je priamo úmerná prúdovej hustote **j** na študovanej elektróde \Rightarrow

$$j = \frac{I}{A} = zF \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = zFv$$



kde $\frac{1}{A} \frac{dn}{dt}$ predstavuje látkový tok elektroaktívnych látok

Ak elektróda *nie je prúdovo zat'ažená*, potom fázové rozhranie elektróda – roztok elektrolytu je v rovnovážnom stave \Rightarrow

rovnovážny potenciál, E_r - nepozoruje sa vznik žiadnej látky oxidáciou alebo redukciou, makroskopicky sa nepozoruje prechod prúdu, nedochádza ku zmenám potenciálu

Ak za rovnováhy elektródou prechádzajú dva čiastkové prúdy, ktoré majú až na znamienko rovnakú veľkosť teda majú rovnakú rýchlosť (anódový a katódový) \Rightarrow *výmenná prúdová hustota j_0*

- *po dosiahnutí rovnováhy sú obe čiastkové prúdové hustoty rovnaké*, vo svojom účinku sa vzájomne kompenzujú a platí

$$v_{ox} = v_{red} \qquad j_{ox} = |j_{red}| = j_0 \quad \Rightarrow$$

Polarizácia a nadpätie

Ak elektróda je prúdovo zat'ažená \Rightarrow elektródový potenciál nadobúda hodnotu, ktorá je odlišná od rovnovážnej hodnoty, $E(j)$ - *elektródová polarizácia*

Stupeň polarizácie sa vyjadruje cez - **nadpätie η**





Nadpätie, η - je rovné elektródovému potenciálu za daných podmienok zmenšenému o rovnovážny elektródový potenciál

$$\eta = E_{(j)} - E_r \rightarrow$$

Polarizačné krivky - grafické závislosti $E_{(j)} = f(j)$ $\eta = f(j)$

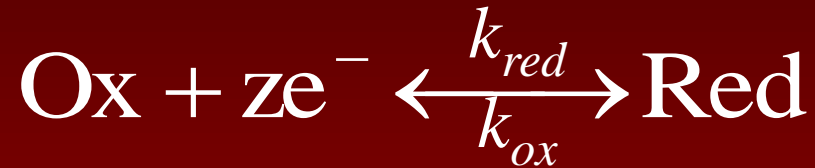
Prúdovo-potenciálové (prúdovo-napät'ové) krivky – inverzné \rightarrow
grafické závislosti $j = f(E_{(j)})$ $j = f(\eta)$

Druhy nadpätia – podľa toho, ktorý z dejov je rds

- **transport látky z vnútra elektrolytu** k rovine maximálneho priblíženia v elektrickej dvojvrstve \Rightarrow 
transportné (difúzne) nadpätie
- **chemická reakcia** na povrchu kovu, spojená s vytvorením medziproduktov schopných získať alebo strátiť elektróny \Rightarrow 
reakčné nadpätie
- **elektródová reakcia** - samotný prechod elektrónov cez fázové rozhranie \Rightarrow 
aktivačné nadpätie
- **transport produktu z povrchu kovu** - produkty môžu byť vradené do kryštálovej mriežky elektródy \Rightarrow 
kryštalizačné (nukleačné) nadpätie

Aktivačné nadpätie

- ak rds je vlastná elektródová reakcia prenosu náboja ➡



- rýchlosti čiastkovej anodickej a katodickej elektródovej reakcie možno vyjadriť

$$v_{ox} = k_{ox} c_{red} \qquad v_{red} = k_{red} c_{ox}$$

- kde k_{ox} a k_{red} sú rýchlostné konštanty anódovej, resp. katódovej reakcie závislé od potenciálu elektródy
- c_{red} a c_{ox} sú koncentrácie reaktantov

Pre rýchlostné konštanty elektródovej reakcie možno použiť
Arrheniov vzťah

$$k_{ox} = P_{ox} \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{H}_{ox}}{RT}\right)$$

$$k_{red} = P_{red} \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{H}_{red}}{RT}\right)$$

- kde P_{ox} a P_{red} sú predexponenciálne faktory
- $\Delta\tilde{H}_{ox}$ a $\Delta\tilde{H}_{red}$ sú aktivačné energie (entalpie) oxidačnej (anódovej) alebo redukčnej (katódovej) elektródovej reakcie

Anódová a katódová prúdová hustota sa navzájom líšia \Rightarrow **celková prúdová hustota** je daná vzťahom

$$j = j_{ox} + j_{red} = zF (k_{ox}c_{red} - k_{red}c_{ox})$$

Ak je sústava **v rovnováhe** pri rovnovážnom potenciáli, potom

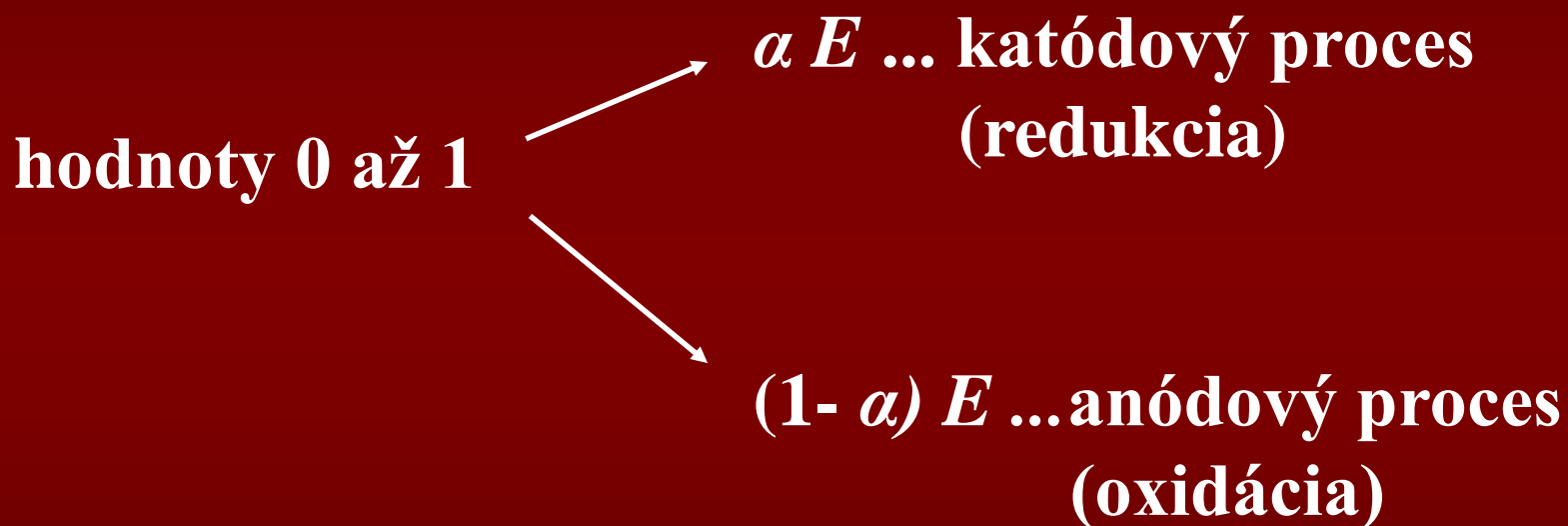
\Rightarrow

$$c_{ox} = c_{red} \qquad k_{ox} = k_{red} = k^0$$

- k^0 je *štandardná heterogénna rýchlostná konštanta* elektródovej reakcie

Koeficient prenosu náboja, α - určuje rozsah v akom sa mení
aktivačná energia (entalpia)

- nadobúda hodnoty $0 < \alpha < 1$ ➡



Závislosť rýchlostných konštánt od elektródového potenciálu

$$k_{ox} = k^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha) zF}{RT} (E - E_r)\right]$$



$$k_{red} = k^0 \exp\left[\frac{-\alpha zF}{RT} (E - E_r)\right]$$

Základná rovnica elektrochemickej kinetiky

$$j = zFk^0 \left\{ \exp\left[\frac{(1-\alpha) zF}{RT} (E - E_r)\right] c_{red} - \exp\left[\frac{-\alpha zF}{RT} (E - E_r)\right] c_{ox} \right\}$$

Elektródová reakcia je okrem **termodynamickej veličiny E_r** charakterizovaná aj dvoma **kinetickými parametrami**:

- **koeficientom prenosu náboja α**
- **štandardnou heterogénnou rýchlostnou konštantou k^0**



Za rovnováhy sa musí rozdiel potenciálov $E - E_r$ podľa *Nernstovej-Petersovej rovnice* rovnať

$$E - E_r \approx E - E^0 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}}$$

čo po dosadení do poslednej rovnice vedie k vzťahu

$$j_0 = zF k^0 c_{red}^{\alpha} c_{ox}^{1-\alpha}$$

Často je užitočné vyjadriť *prúdovú hustotu* ako funkciu **výmennej prúdovej hustoty a nadpätia**

$$\eta = E_{(j)} - E_r$$

Potom

$$E - E_r = E_{(j)} - E_r = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}} + \eta$$

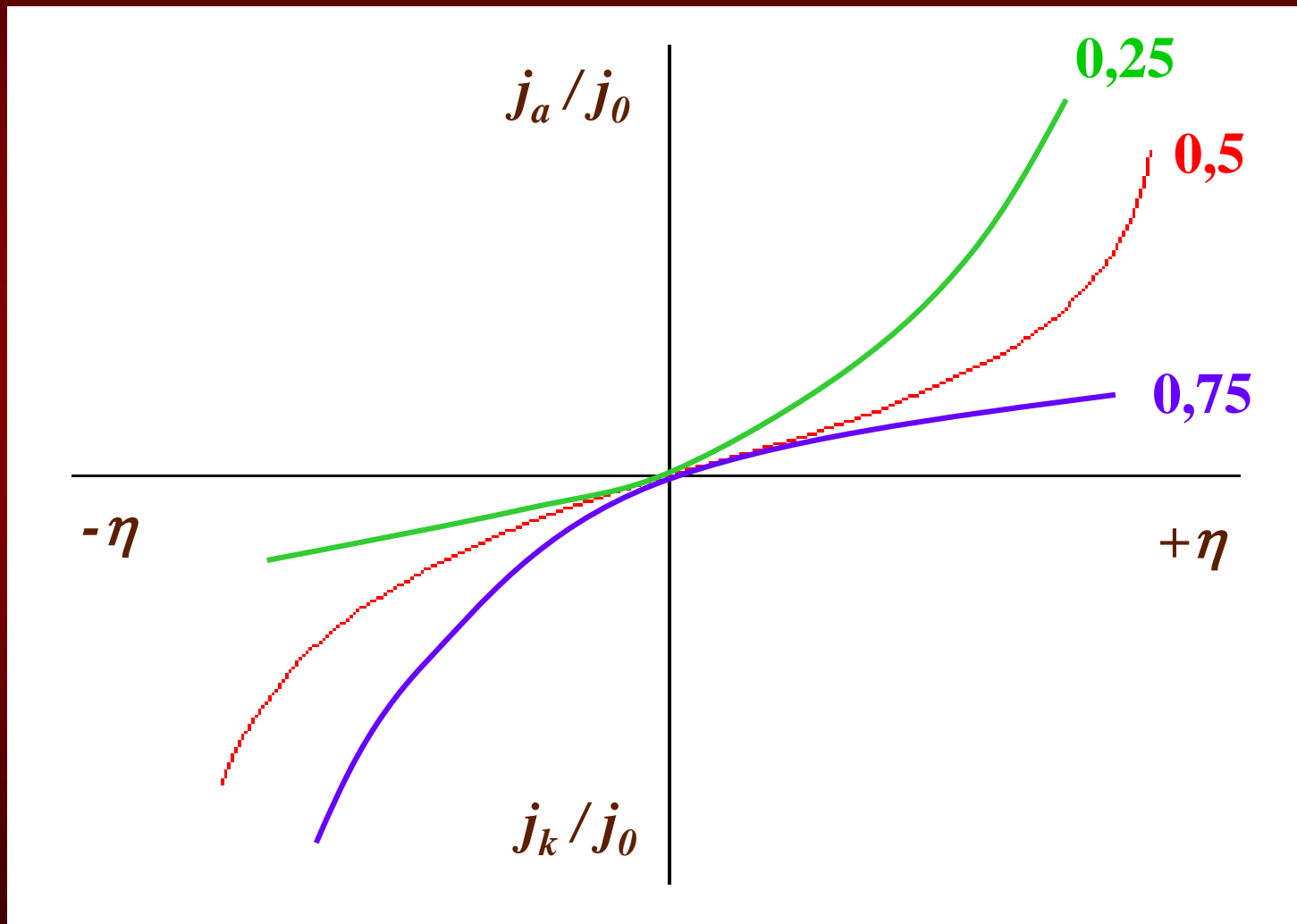
Dosadením za k^0 a za $E - E_r$ z poslednej rovnice do základnej rovnice elektrochemickej kinetiky dostaneme

$$j = j_{ox} + j_{red} = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha z F \eta}{RT} \right] \right\}$$

Butlerova - Volmerova rovnica



Závislosť podielu prúdovej hustoty a výmennej prúdovej hustoty od nadpätia pre rôzne hodnoty α (koeficient prenosu náboja)



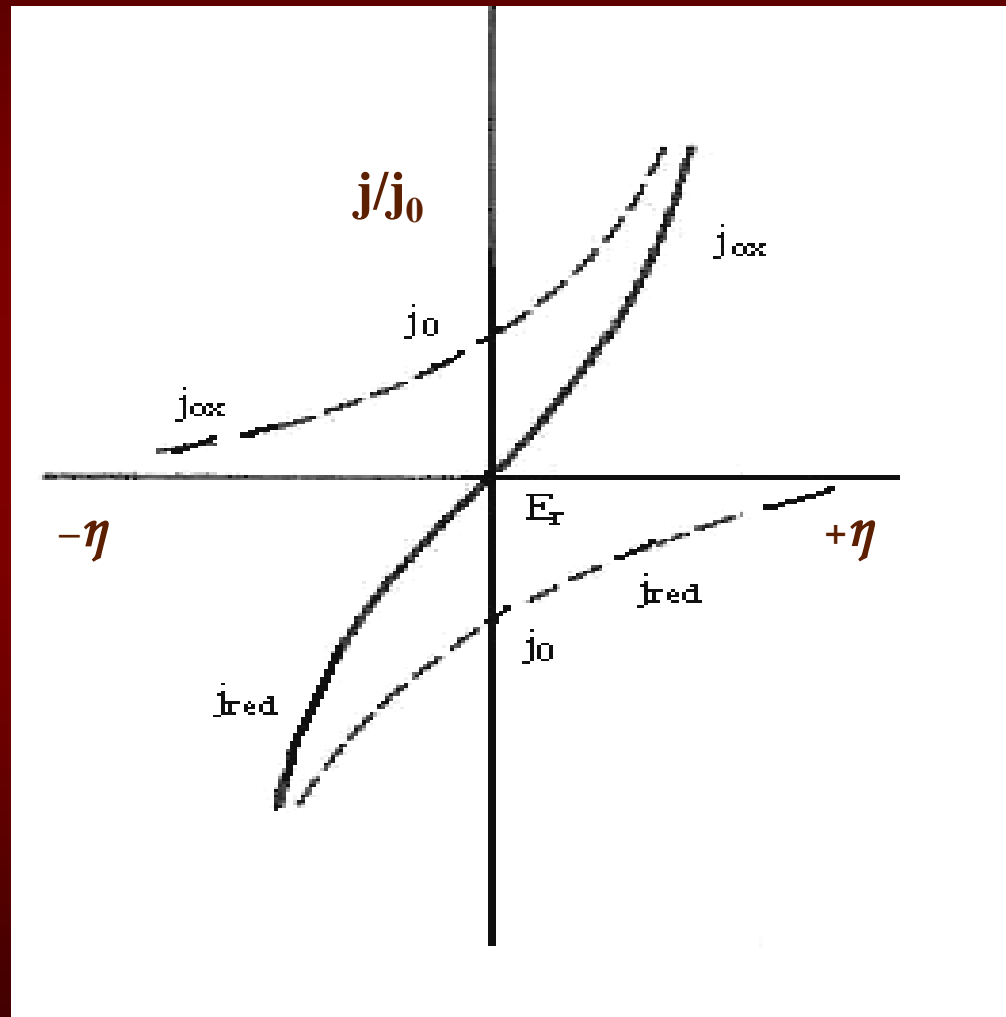
Polarizačná krivka pri malom nadpätí

Pre malé nadpätie (15-20 mV), keď $|\eta| \ll \frac{RT}{zF}$

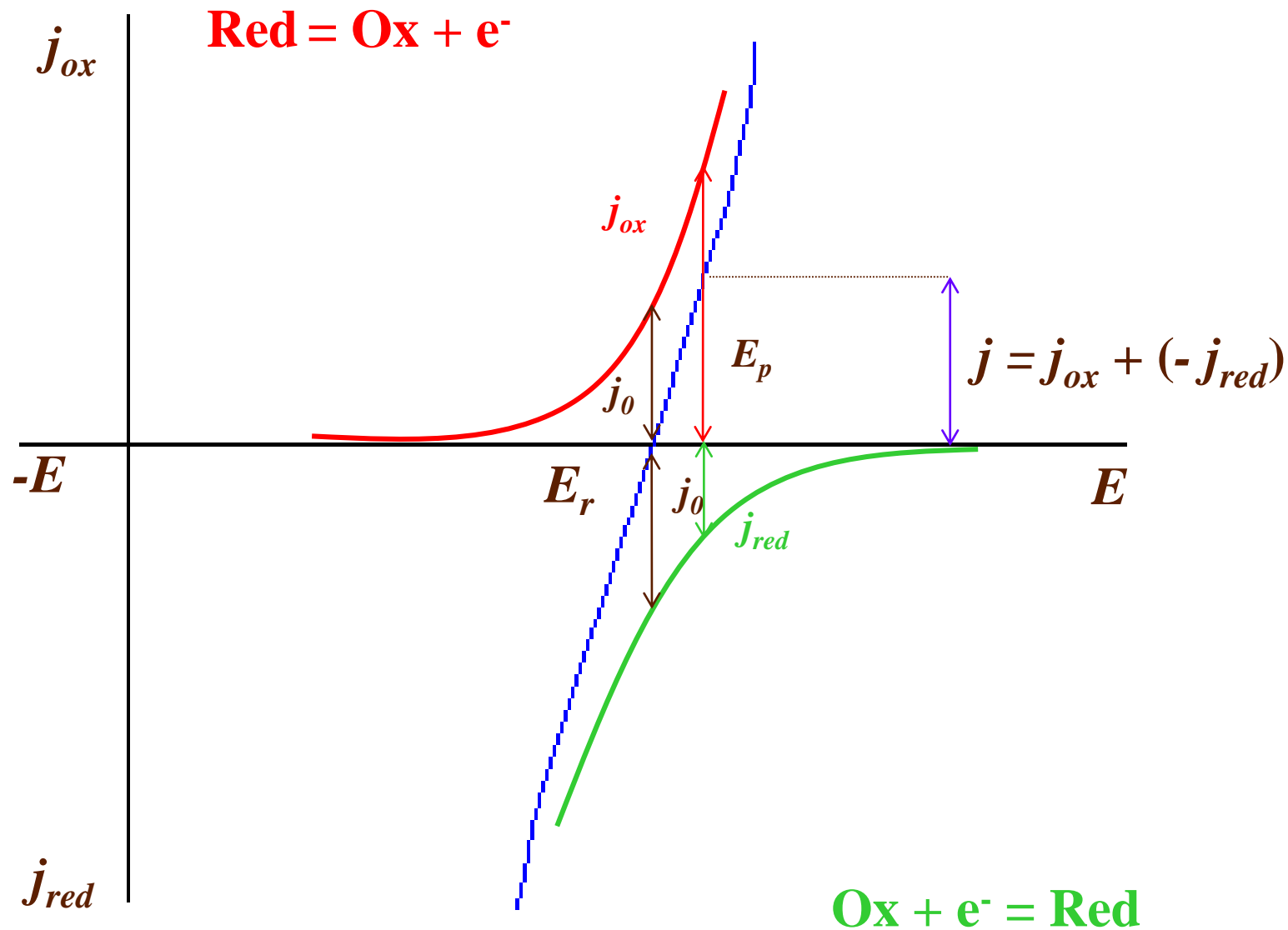
Polarizačná krivka $j = f(\eta)$ alebo $\eta = f(j)$

$$j = j_0 \frac{zF}{RT} \eta$$

Polarizačné krivky pre anódové a katódové parciálne prúdové hustoty (- - -) a výsledné pozorované prúdové hustoty (—) pre nízke napätia



Polarizačná krivka bez nadpätia



Polarizačná krivka pri vysokom nadpätí

Pre veľké nadpätie (100 mV a vyššie), keď $|\eta| \gg \frac{RT}{zF}$

potom buď prvý alebo druhý exponenciálny člen na pravej strane Butlerovej-Volmerovej rovnice možno zanedbať \Rightarrow

a) pre **anódový proces** $\eta > 0$, j_{red} je zanedbateľné \Rightarrow

$$j_A \approx j_{ox} = zF k^0 c_{red} \exp\left[\frac{(1-\alpha) zF \eta}{RT}\right] = j_0 \exp\left[\frac{(1-\alpha) zF \eta}{RT}\right]$$

b) pre **katódový proces** $\eta < 0$, j_{ox} je zanedbateľné \Rightarrow

$$j_C \approx j_{red} = zF k^0 c_{ox} \exp\left[\frac{-\alpha zF \eta}{RT}\right] = j_0 \exp\left[\frac{-\alpha zF \eta}{RT}\right]$$

Pre veľké nadpätie sa elektródová reakcia stáva *ireverzibilnou* a polarizačná krivka vyhovuje *Tafelovej rovnici*

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

a a b sú individuálne konštanty charakteristické pre daný anódový a katódový elektródový dej

Pre anódový dej

$$a = -\frac{2,303 RT}{(1 - \alpha) zF} \log j_0 \qquad b = \frac{2,303 RT}{(1 - \alpha) zF}$$

Pre katódový dej

$$a = \frac{2,303 RT}{\alpha zF} \log j_0 \qquad b = -\frac{2,303 RT}{\alpha zF}$$

Rovnice pre j_A a j_C možno písať aj v tvare

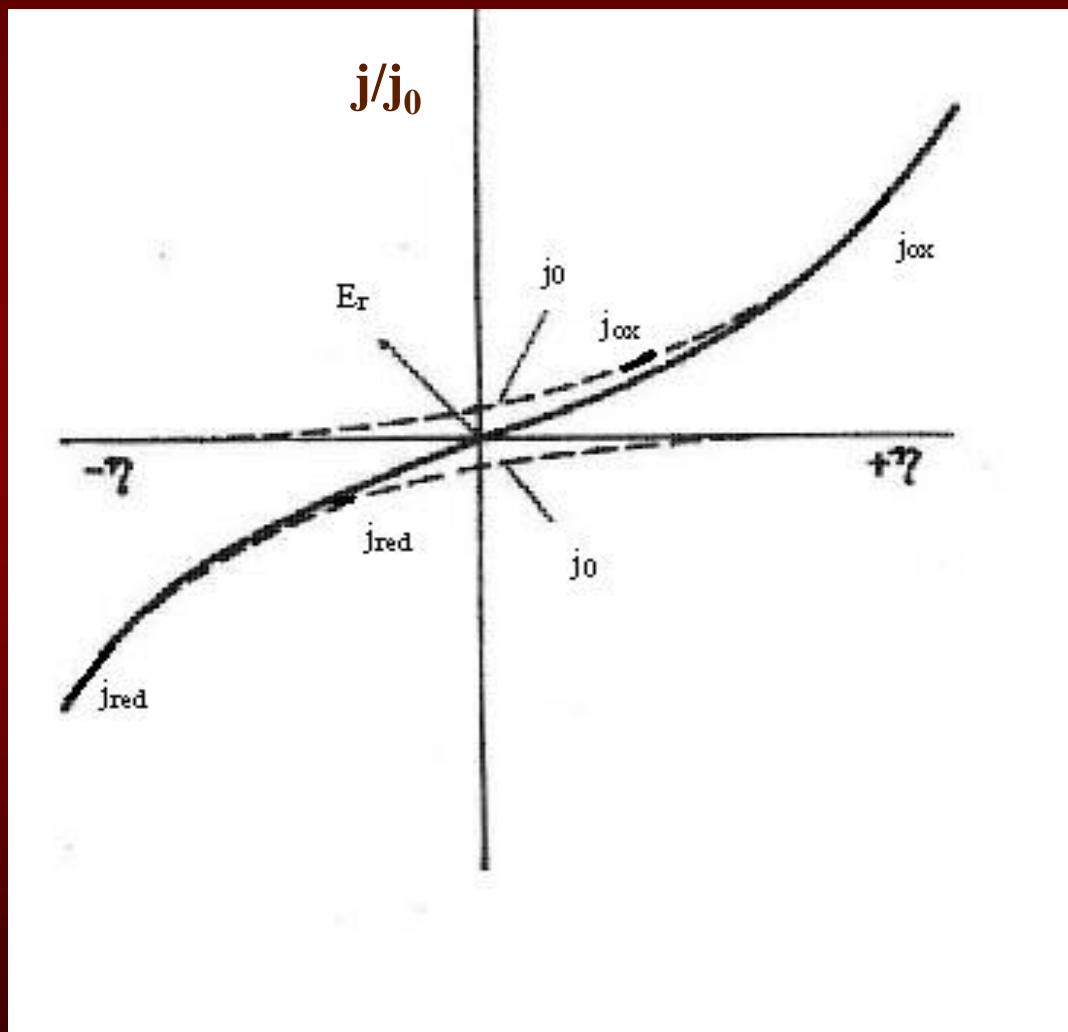
$$\ln j_A = \ln j_0 + \frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT}$$



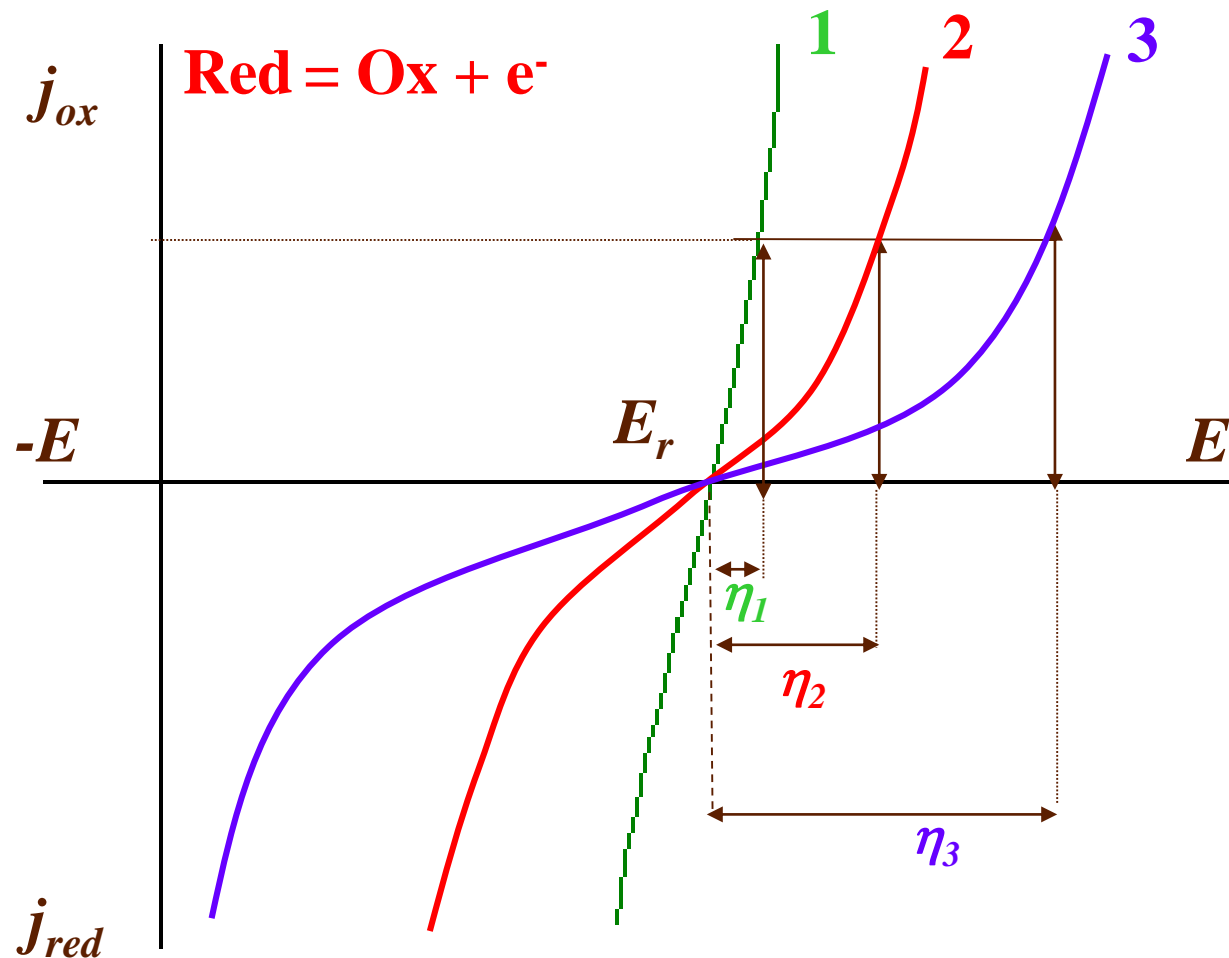
$$\ln j_C = \ln j_0 - \frac{\alpha z F \eta}{RT}$$

- hodnotu výmennej prúdovej hustoty j_0 a koeficientu prenosu náboja α možno získať z experimentálnych údajov grafickou metódou, tzv. logaritmickou analýzou

Polarizačné krivky pre anódové a katódové parciálne prúdové hustoty (- - -) a výsledné pozorované prúdové hustoty (—) pre vysoké nadpätia

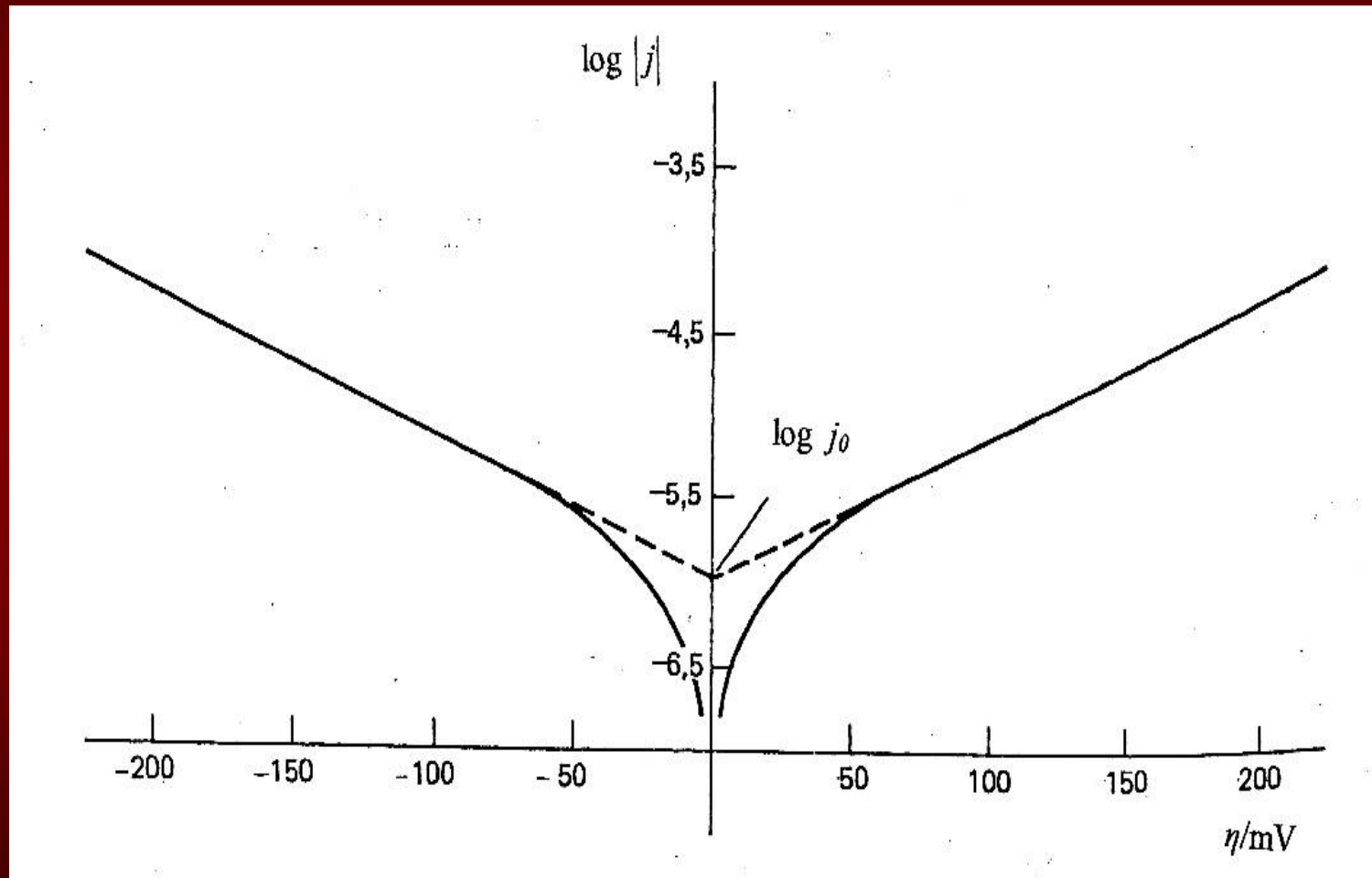


Polarizační krivky s aktivacním nadpětím



Tafelove diagramy pre katódovú a anódovú prúdovú hustotu

$\alpha = 0,25$





KONIEC