

Zoran Mandić, Marijana Kraljić Roković

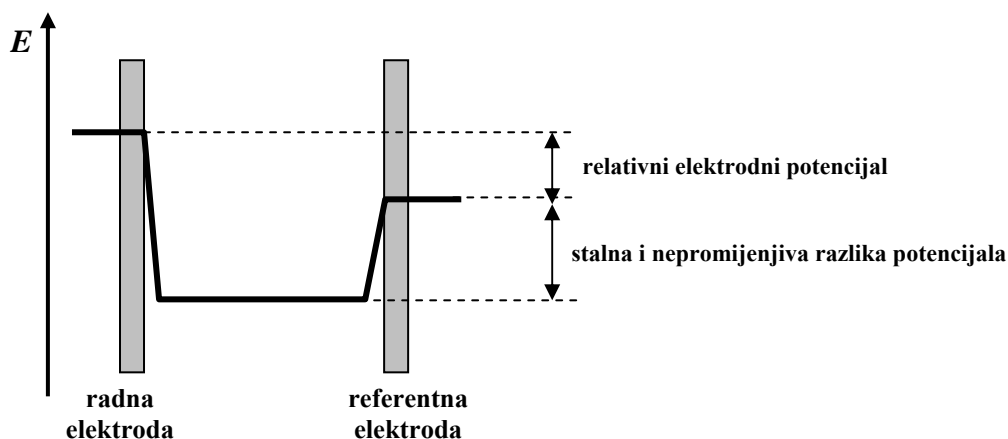
Predavanje: ELEKTRODNI PROCESI

1. Uvod

Elektrodni procesi su kemijske reakcije kod kojih se kemijska promjena odvija putem prijelaza elektrona s elektrode na reaktant ili obrnuto, s reaktanta na elektrodu. Elektrodnom reakcijom dolazi do promjene oksidacijskog stanja reaktanta po čemu su elektrodne reakcije nalik redoks reakcijama koje se odvijaju u homogenoj otopini.

Za razliku od homogenih redoks reakcija, elektrokemijske reakcije su tipične heterogene kemijske reakcije, jer se odvijaju na samoj granici faza čvrsto/kapljevina pri čemu obuhvaćaju sve pojave karakteristične za heterogene procese. Prijelaz elektrona se odvija u vrlo tankom sloju elektrolita u kontaktu s elektrodom. Ovaj tanki sloj elektrolita se naziva **međufaza** i posjeduje svojstva različita od mase otopine. Osnovna karakteristika međufaze je da se u njoj javlja pad napona tj. javlja se razlika u električnim potencijalima između elektrode i elektrolita. Razlika u električnim potencijalima između elektrode i elektrolita se ne može eksperimentalno odrediti. Termodinamski proračuni, međutim, procjenjuju red veličine razlike potencijala od nekoliko volti što, uzimajući u obzir vrlo malu debljinu međufazne granice, rezultira u električnim poljima od nekoliko stotina kV m^{-1} pa čak i do MV m^{-1} . Ovako visoka električna polja na međufaznim granicama čvrsto/kapljevina utjecat će u značajnoj mjeri na reakciju prijelaza elektrona.

Iako se međufazna razlika potencijala ne može eksperimentalno odrediti, to za provedbu elektrokemijskih procesa ne predstavlja problem jer se međufazna razlika potencijala može izraziti preko **relativnih elektrodni potencijala**. U tom smislu, relativni elektrodni potencijali su potencijali galvanskih članaka (naponi galvanskih članaka kad kroz njih ne teče struja) koji se sastoje od ispitivane elektrode na kojoj se odvija željena elektrokemijska pretvorba i referentne elektrode koja ima stalan i točno definiran elektrodni potencijal (slika 1).



Slika 1. Shematski prikaz elektrokemijskog članka

Za kemijsku reakciju:



može se brzina reakcije pisati:

$$v = \frac{dN_B}{Vdt} = -\frac{dN_A}{Vdt} = [\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-3}], \quad (1)$$

gdje N_A i N_B označavaju količinu tvari reduciranog ili oksidiranog oblika [mol], V volumen reaktora [cm^3], i t vrijeme [s].

Kod elektrokemijskih reakcija prijelaz elektrona preko međufazne granice čvrsto/kapljevina predstavlja usmjeren tok naboja što rezultira pojavom električne struje koja se može zabilježiti i pratiti u vanjskom strujnom krugu. Za jednostavnu reakciju izmjene naboja:



brzina općenito ovisi o površini elektrode. Uobičajeno je brzinu elektrokemijske reakcije izražavati po površini:

$$v = \frac{dN_R}{A dt} = -\frac{dN_O}{A dt} = \frac{I}{nF} [\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}] \quad (2)$$

Također je uobičajeno brzinu elektrokemijske reakcije izražavati gustoćom struje:

$$j = \frac{I}{A} [\text{A} / \text{cm}^2] \quad (3)$$

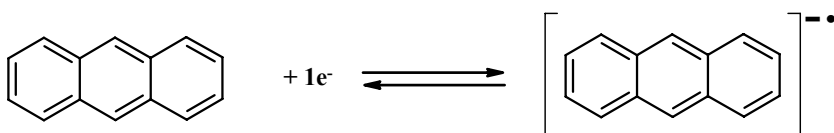
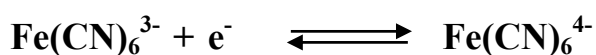
pa se brzina elektrokemijske reakcije može pisati:

$$v = \frac{j}{nF} [\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}] \quad (4)$$

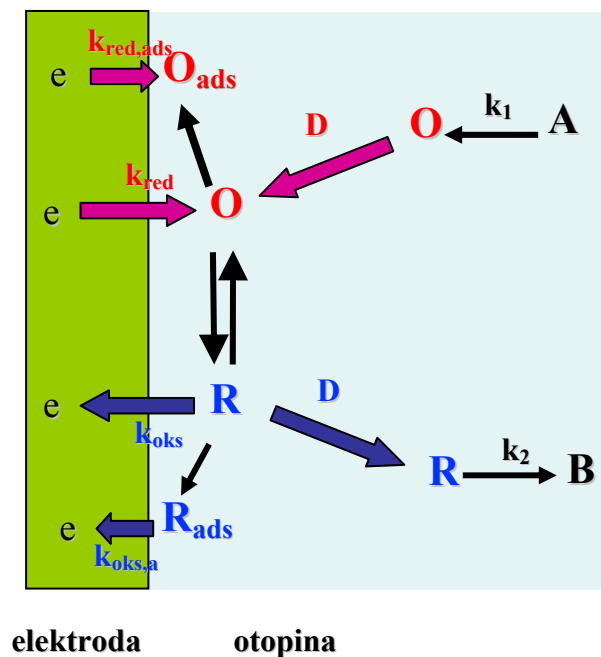
Odvijanjem elektrokemijske reakcije dolazi do smanjenja koncentracije reaktanta i povećanja koncentracije produkta u međufazi. Uslijed razlike u koncentracijama tvari između međufazne granice i mase otopine dolazi do prijenosa tvari što je neophodno da bi se reakcija mogla dalje odvijati. Dakle, elektrodna reakcija se u najjednostavnijem slučaju sastoji od tri stupnja:

1. prijenos reaktanta do površine elektrode
2. izmjena naboja
3. prijenos produkta prema masi otopine

Elektrokemijske redoks reakcije heksacijanoferata i antracena tipičan su primjer takvih reakcija:



Ovako jednostavne reakcije, međutim, se jako rijetko javljaju u praktičnim sustavima. Kompleksni reakcijski mehanizmi koji pored prijelaza elektrona i prijenosa tvari uključuju i adsorpciju reaktanta i/ili produkta, prateće homogene kemijske reakcija reaktanta i/ili produkta te paralelne reakcijske putove (slika 2) su uobičajeni i vrlo česti.



Slika 2. Shematski prikaz mehanizma elektrodne reakcije

Poznavanje cjelokupnog mehanizma elektrokemijske reakcije je važno jer svaki od navedenih stupnjeva može u određenim slučajevima utjecati na smjer i brzinu ukupne reakcije pa se odgovarajućom intervencijom u sustav može promijeniti reakcijski smjer ili njena brzina. Npr. mehanizam izlučivanja vodika iz vodenih otopina na metalnim elektrodama uključuje kemi-sorpciju atoma vodika na metalu:



pa će se za provođenje reakcije izlučivanja vodika koristiti metali sa srednjom energijom veze M-H kao što su Ni i Pt. Naime, visoka energija veze M-H povećava brzinu reakcije (5), ali smanjuje brzinu reakcije (6) pa su stoga najpovoljniji metali sa srednjom energijom veze. U suprotnom slučaju, ukoliko je izlučivanje vodika neželjena reakcija koristit će se elektrodni materijali ili s jako viskom ili jako niskom energijom veze M-H. Toj skupini pripadaju npr. Pb, Hg, Cd. Vrlo često, ireverzibilna adsorpcija produkta u elektrokemijskoj reakciji inhibira daljnje provođenje elektrokemijske reakcije pa

će se u tom slučaju birati otapala koji pokazuju veliku energiju solvatacije dotičnog produkta. Adsorpcija igra odlučujuću ulogu i u reguliranju brzine korozije metala u agresivnim sredinama. U ovom slučaju, u elektrokemijski sustav se dodaje inhibitor koji blokira aktivna mjesta na površini metala.

Prateće homogene kemijske reakcije imaju također važnu ulogu u mehanizmu elektrokemijskih reakcija. Posebno su važne u elektrokemijskim reakcijama organskih spojeva gdje konačni produkti ovise o tim reakcijama.

2. Prijelaz elektrona

Prijelaz elektrona sa elektrode na reaktant ili s reaktanta na elektrodu je centralni događaj u svakoj elektrokemijskoj reakciji. Prijelaz elektrona predstavlja usmjeren tok elektrona kroz granicu faza čvrsto/kapljevina pri čemu se poštuju dva principa:

1. prijelaz elektrona je **izo-energijski proces**, što znači da, da bi došlo do prijelaza elektrona, elektronski nivo sa strane metala i elektronski nivo donora ili akceptora u otopini moraju imati istu energiju. Posljedica ovog principa je da prilikom prijelaza elektrona ne dolazi do radijativnog primanja ili otpuštanja energije.
2. **Franck-Condonov princip** koji kaže da je prijelaz elektrona puno brži od gibanja atomskih jezgara pa se, sa stajališta atomskih jezgara i prostorne konfiguracije molekule, prijelaz elektrona odvija praktički momentalno. U tom slučaju i reaktant i produkt imaju identičnu konfiguraciju. Prema tome, brzina prijelaza elektrona će ovisiti i o tome kako brzo reaktant i produkt mogu postići atomsku i strukturnu konfiguraciju koja je u stanju primiti ili dati elektron. Iz toga se može zaključiti da će prijelaz elektrona biti jako brz za molekule kojima reaktant i produkt imaju istu strukturnu konfiguraciju, a jako spor ako se geometrijska i strukturna konfiguracija reaktanta i produkta značajno razlikuju.

Postoje dva pristupa teoriji prijelaza elektrona. Prvi pristup je fenomenološki ili pojavni pristup koji u objašnjavanju procesa prijelaza elektrona povezuje makro veličine kao što su struja i potencijal elektrode. Drugi pristup je mikroskopski i/ili kvantno-mehanički pristup kod kojega se teorija prijelaza elektrona razvija detaljnim poznavanjem i opisom elektronske strukture metala i donora/akceptora u otopini. Oba pristupa daju odgovarajuće matematičke jednadžbe koje povezuju struju i potencijal elektrode.

2.1. Fenomenologija prijelaza naboja

U najjednostavnijem slučaju elektrokemijska reakcija se može prikazati kao jednostavna reakcija izmjene naboja:



Reakcija 7 se odvija u oba smjera. Brzina reakcije redukcije reaktanta O dana je izrazom:

$$v_{\text{red}} = -\frac{dN_{\text{O}}}{Adt} = k_{\text{red}}c_{\text{O},x=0} [\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}] \quad (8)$$

a brzina reakcije oksidacije:

$$v_{red} = -\frac{dN_O}{Adt} = k_{red} c_{O,x=0} [\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}] \quad (9)$$

gdje su $c_{O,x=0}$ i $c_{R,x=0}$ koncentracije reaktanta i produkta na površini elektrode [mol cm^{-3}], a k_{red} i k_{oks} konstante brzine reakcije prijelaza elektrona [cm s^{-1}]*. Brzine anodne i katodne reakcije se mogu izraziti i gustoćom struje, j_{red} i j_{oks} :

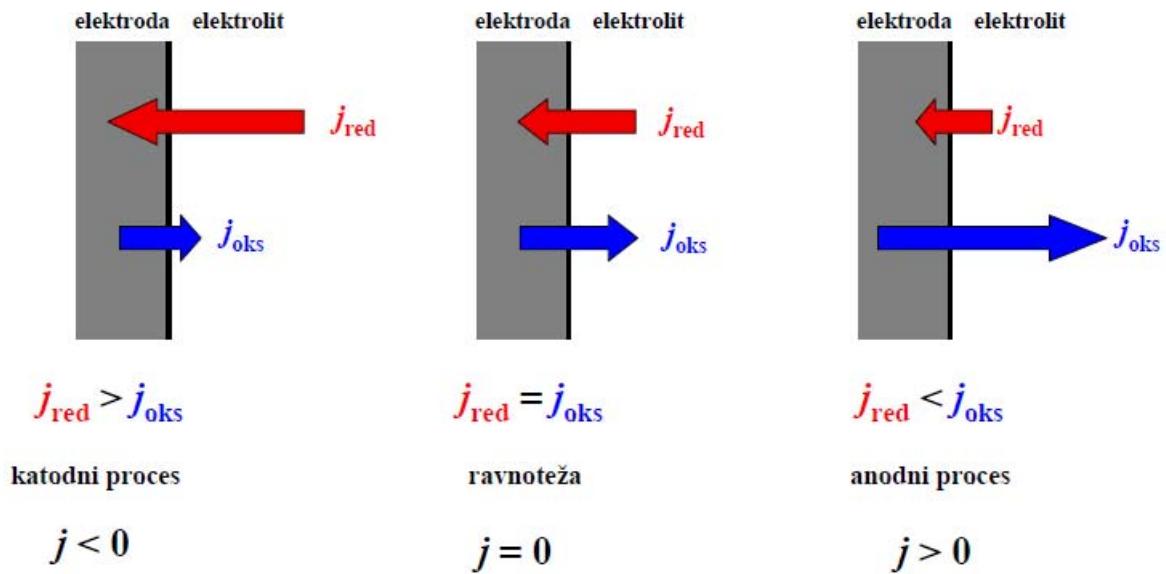
$$j_{red} = nF k_{red} c_{O,x=0} \quad (10)$$

$$j_{oks} = nF k_{oks} c_{R,x=0} \quad (11)$$

Za razliku od homogenih kemijskih reakcija kod kojih konstanta brzine reakcije ovisi samo o temperaturi u skladu s Arrheniusovom jednačbom, konstante brzine k_{red} i k_{oks} ovise i o potencijalu elektrode. Zato se za elektrokemijske reakcije može reći da su *električki aktivirane* za razliku od kemijskih koje su *termički aktivirane* reakcije.

Gustoće struje, j_{red} i j_{oks} , prikazane jednačbama 10 i 11 su parcijalne anodne i katodne struje. Ukupna neto struja koja prolazi kroz vanjski strujni krug je zbroj ove dvije parcijalne struje pri čemu, prema konvenciji, katodna struja ima negativni predznak, a anodna struja pozitivni. U ravnoteži, ove dvije parcijalne struje su jednake, a neto struja u vanjskom strujnom krugu jednaka je nuli. Na slici 3 prikazana je dinamička ravnoteža za tri različita slučaja na elektrodi: ravnoteža, katodna neto struja i anodna neto struja.

* Konstanta brzine reakcije kod elektrokemijske reakcije prvog reda ima jedinicu cm s^{-1} dok konstanta brzine reakcije kod kemijske reakcije ima jedinicu s^{-1} . Razlika postoji jer se promjena količine tvari s vremenom kod kemijskih reakcija promatra u nekom volumenu dok se kod elektrokemijske reakcije ta promjena promatra po površini.



Slika 3. Prikaz parcijalnih i katodnih i anodnih struja na granici faza čvrsto/kapljevina

Teorija prijelaznog stanja

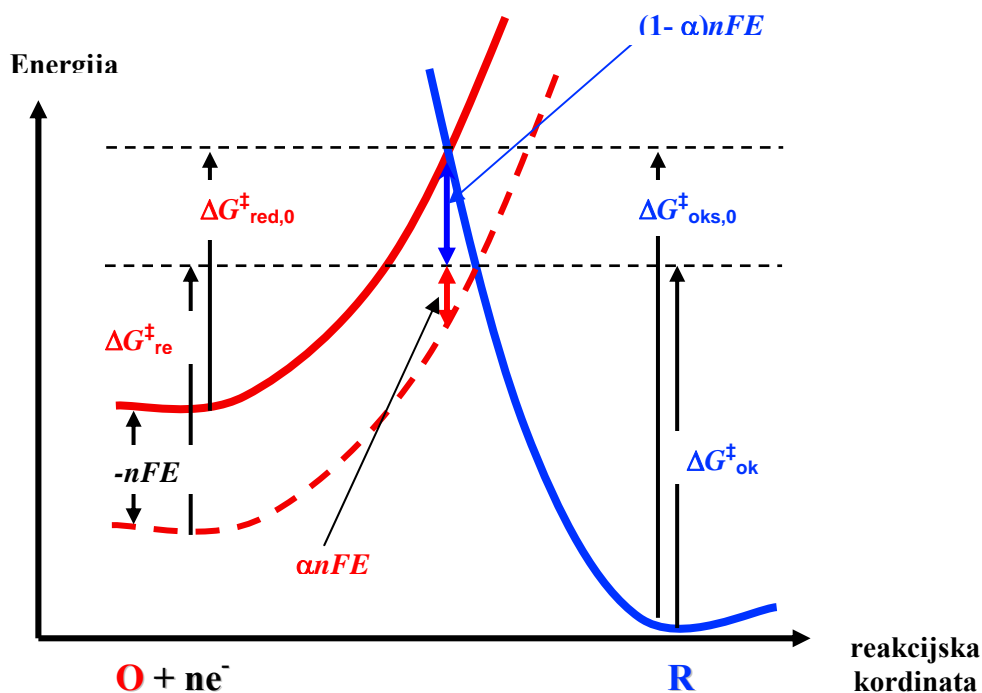
Teorija prijelaznog stanja za opis kinetike reakcija prijelaza naboja je posuđena iz teorije kemijske kinetike homogenih kemijskih reakcija. Centralno polazište teorije prijelaznog stanja je Arrheniusova jednačba koja kaže da konstanta brzine reakcije ovisi eksponencijalno o temperaturi:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (12)$$

gdje je k – konstanta brzine reakcije, E_a – energija aktivacije, A – predeksponencijalni čimbenik, R – opća plinska konstanta i T – apsolutna temperatura. Logaritamski oblik Arrheniusove jednačbe, tj. ovisnost $\ln k \propto 1/T$, se često koristi za određivanje energije aktivacije.

Eksponencijalni član Arrheniusove jednačbe predstavlja vjerojatnost da molekula sa svojom termičkom energijom kod neke određene temperature savlada energijsku barijeru, E_a . Predeksponencijalni čimbenik A predstavlja zapravo frekvenciju tj. kako često molekula "pokušava" prijeći energijsku barijeru.

Pomoću Arrheniusove jednačbe može se 2D prikazom predočiti put molekule od reaktanta do produkta (slika 4). X-os ovakvog prikaza predstavlja reakcijsku koordinatu, a y-os potencijalnu energiju. Na takvom grafu reaktanti su prikazani minimumima potencijalne energije, a vrh energijske barijere predstavlja prijelazno stanje ili aktivirani kompleks.



Slika 4. Promjena slobodne energije za reakciju prijelaza elektrona

U ovom slučaju Arrheniusova jednažba se može pisati:

$$k = A'e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (13)$$

gdje je ΔG^\ddagger – slobodna energija aktivacije.

Za reakciju izmjene naboja prikazanu jednažbom 7 i kod potencijala elektrode od 0 V, slobodna energija aktivacije za proces redukcije je označena kao $\Delta G^\ddagger_{\text{red},0}$, a slobodna energija aktivacije za proces oksidacije kao $\Delta G^\ddagger_{\text{oks},0}$. Ukoliko se elektrodi narine potencijal E , povećava se energija elektrona za iznos $-nFE$ što se na reakcijski profil odražava tako, da se krivulja potencijalne energije reaktanta pomiče uzduž y-osi upravo za taj iznos energije. Vrlo lako je pokazati da u slučaju pozitivnog, anodnog potencijala, jedan dio od dovedene električne energije utječe na smanjenje energijske barijere u anodnom smjeru, a ostatak utječe na povećanje energijske barijere u katodnom smjeru. Može se pisati:

$$\Delta G^\ddagger_{\text{red}} = \Delta G^\ddagger_{\text{red},0} + \alpha nFE \quad (14)$$

$$\Delta G^\ddagger_{\text{oks}} = \Delta G^\ddagger_{\text{oks},0} - (1-\alpha)nFE \quad (15)$$

gdje je α - parameter koji se kreće između 0-1 i naziva se koeficijent prijelaza. Koeficijent prijelaza dobiven na ovaj način predstavlja geometrijski parametar koji govori o simetričnosti energijske

barijere. Obično se vrijednosti koeficijenta prijelaza u elektrokemijskim reakcijama kreću između 0,3 i 0,7.

Uvrštavanjem jednadžbi 14 i 15 u Arrheniusovu jednadžbu dobiva se:

$$k_{oks} = A_{oks} e^{-\frac{\Delta G_{oks,0}^{\ddagger}}{RT}} e^{-\frac{(1-\alpha)nFE}{RT}} \quad (16)$$

$$k_{red} = A_{red} e^{-\frac{\Delta G_{red,0}^{\ddagger}}{RT}} e^{-\frac{\alpha nFE}{RT}} \quad (17)$$

odnosno:

$$k_{oks} = k_{oks,0} e^{-\frac{(1-\alpha)nFE}{RT}} \quad (18)$$

$$k_{red} = k_{red,0} e^{-\frac{\alpha nFE}{RT}} \quad (19)$$

Za slučaj kad je reakcija 7 u ravnoteži važi odnos $k_{red} c_O^* = k_{oks} c_R^*$ † te ako su koncentracije reduciranog i oksidiranog oblika jednake, $c_O^* = c_R^*$ može se pisati:

$$k_{red,0} e^{-\frac{\alpha nFE}{RT}} = k_{oks,0} e^{-\frac{(1-\alpha)nFE}{RT}} = k^0 \quad (20)$$

gdje je k^0 – **standardna konstanta brzine prijelaza naboja** [cm s^{-1}]. S obzirom da je sustav u ravnoteži te da su koncentracije oksidiranog i reduciranog oblika izjednačene za navedeni slučaj također važi da se sustav nalazi kod standardnog potencijala, E^0 , Dakle, k^0 je parametar koji opisuje kinetiku sustava kod standardnog potencijala.

Neto struja u elektrokemijskom članku bit će razlika parcijalnih anodnih i katodnih struja i iznositi će:

$$j = nFk^0 \left[[R]_{x=0} e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF(E-E^0)}{RT}\right)} - [O]_{x=0} e^{\left(-\frac{\alpha nF(E-E^0)}{RT}\right)} \right] \quad (21)$$

Kod ravnotežnog potencijala elektrode vanjska struja je nula, a parcijalne anodne i katodne struje su jednake:

$$nFk^0 [R]_{x=0} e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF(E_r-E^0)}{RT}\right)} = nFk^0 [O]_{x=0} e^{\left(-\frac{\alpha nF(E_r-E^0)}{RT}\right)} \quad (22)$$

† c_O^* , c_R^* su koncentracije u masi otopine, a $c_{R,x=0}$, $c_{O,x=0}$ su koncentracije na površini elektrode

iz čega proizlazi Nernstova jednačba:

$$E_r = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O^*}{c_R^*} \quad (23)$$

U jednačbi (23) su korištene koncentracije redoks vrsta u masi otopine što je prihvatljivo s obzirom da je u ravnoteži ista koncentracija na površini elektrode i u masi otopine.

Parcijalne anodne i katodne struje kod ravnotežnog potencijala se nazivaju **struja izmjene, j_0** . Slično kao i k^0 , struja izmjene govori o kinetici reakcije prijelaza naboja. Za razliku od k^0 , međutim, koji je definiran kao konstanta brzine reakcije prijelaza naboja kod standardnog potencijala elektrode, struja izmjene, j_0 , je parcijalna katodna ili anodna struja kod ravnotežnog potencijala i kao takva ovisi o koncentracijama reaktanta i produkta što je dato u slijedećim jednačbama:

$$j_0 = nFk^0 c_O^* e^{-\frac{\alpha nF(E_r - E^0)}{RT}} \quad (24a)$$

$$j_0 = nFk^0 c_O^{*(1-\alpha)} c_R^{*\alpha} \quad (24b)$$

Pomoću ovih izraza za struju izmjene i njihovim uvrštavanjem u jednačbu 21 te uzimajući u obzir da su koncentracije reaktanta i produkta na površini elektrode približno jednake njihovim koncentracijama u masi otopine dobiva se struja-prenapon ovisnost:

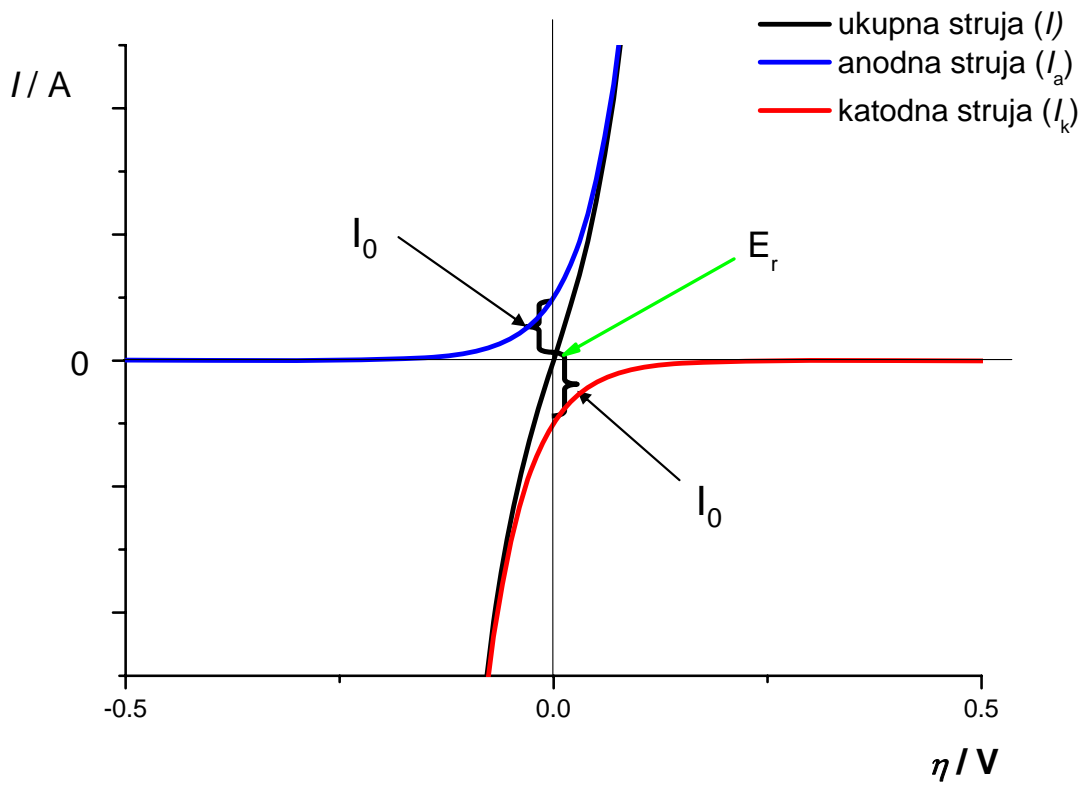
$$j = j_0 \left[\frac{c_{R,x=0}}{c_R^*} e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF(E-E_r)}{RT}\right)} - \frac{c_{O,x=0}}{c_O^*} e^{\left(-\frac{\alpha nF(E-E_r)}{RT}\right)} \right] \quad (25a)$$

Kad je otopina dobro miješana ili kod malih gustoća struje koncentracija na elektrodi ne razlikuje se od mase otopine pa tada možemo pisati:

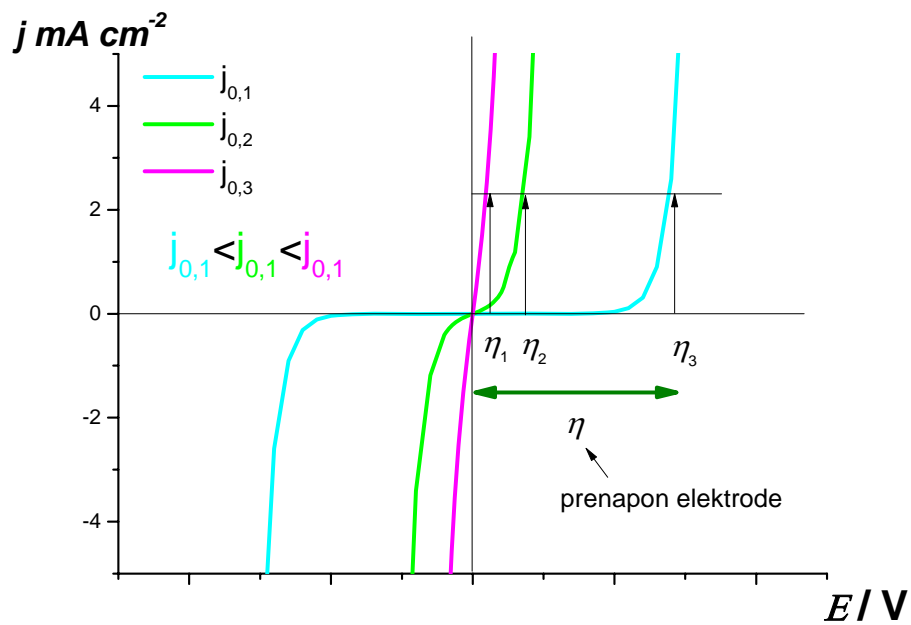
$$j = j_0 \left[e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF(E-E_r)}{RT}\right)} - e^{\left(-\frac{\alpha nF(E-E_r)}{RT}\right)} \right] \quad (25b)$$

Ovaj izraz je poznat kao **Butler-Volmerova jednačba** i to je temeljna jednačba elektrokemijske kinetike koja daje ovisnost struje o potencijalu elektrode. Prvi član u zagradi predstavlja parcijalnu anodnu struju a drugi član u zagradi parcijalnu katodnu struju. Struja-potencijal krivulje dane jednačbom 25 prikazane su na slici 5. Ovisnosti parcijalne katodne i anodne struje o potencijalu elektrode prikazane su crvenom i plavom linijom, a crna linija prikazuje njihovu sumu tj. neto struju u vanjskom strujnom krugu. Da bi se prijelaz naboja odvijao određenom brzinom potencijal elektrode mora odstupati od ravnotežnog potencijala za iznos koji ovisi o veličini struje izmjene. Razlika potencijala elektrode kod kojeg teče struja i ravnotežnog potencijala elektrode ($E - E_r$) naziva se **aktivacijski prenapon, η_a** . Prenapon će biti veći od nule u slučaju anodnih reakcija, a manji od nule u slučaju katodnih reakcija.

Utjecaj struje izmjene na struja-potencijal krivulju dan je na slici 6. Iz prikaza je jasno da za zadane vrijednosti gustoće struje veći prenapon će biti potreban što je manja gustoća struje izmjene.



Slika 5. Struja prenapon krivulja za reakciju prijelaza naboja



Slika 6. Ovisnost visine struje izmjene na struja-potencijal krivulju

U praksi se često za izračunavanje kinetičkih parametara elektrokemijske reakcije kao što su j_0 i α koriste pojednostavljeni oblici Butler-Volmerove jednadžbe.

Butler-Volmerova jednadžba kod malih prenapona

Eksponecijalni članovi Butler-Volmerove se mogu prikazati i Taylorovim redom:

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \dots \quad (26)$$

Kod niskih prenapona viši članovi eksponencijalnog niza se mogu zanemariti pa se Butler-Volmerova jednadžba može prikazati kao:

$$j = j_0 \frac{nF\eta}{RT} \quad (27)$$

Ovisnost struje o prenaponu kod niskih prenapona je linearna pa se reakcija prijelaza naboja kod niskih prenapona može prikazati omskim otporom koji se naziva otpor prijelazu naboja, R_{ct} .

$$\frac{\eta}{j} = \frac{RT}{j_0 nF} = R_{ct} \quad (28)$$

Butler-Volmerova jednadžba kod velikih prenapona

Kod velikih katodnih prenapona anodna komponenta struje se može zanemariti i obrnuto kod velikih anodnih prenapona katodna komponenta struje se može zanemariti. Na primjer, kod velikih katodnih prenapona Butler-Volmerova jednadžba se može pisati:

$$j = j_0 e^{-\frac{cnF\eta}{RT}} \quad (29)$$

Logaritmiranjem izraza 24 dobiva se poznata **Tafelova jednadžba** ovisnosti prenapona o logaritmu struje:

$$\eta = \frac{RT}{cnF} \ln j_0 - \frac{RT}{cnF} \ln j \quad (30)$$

Ovisnost prenapona o logaritmu struje kod visokih anodnih i katodnih prenapona daje pravac. Za slučaj velikih katodnih prenapona odsječak pravca na osi y je:

$$a = \frac{2,3RT}{cnF} \log j_0 = \frac{0,0591}{cn} \log j_0 \quad (31)$$

i nagibom:

$$b = -\frac{2,3RT}{cnF} = -\frac{0,0591}{cn} \quad (32)$$

Pomoću Tafelovih pravaca mogu se na jednostavan način odrediti kinetički parametri elektrodnih reakcija kao što su struja izmjene, j_0 i umnožak, αn . Tipičan prikaz Tafelovih pravaca dan je na slici 7. Koeficijent prijelaza se može dobiti pomoću jednadžbe:

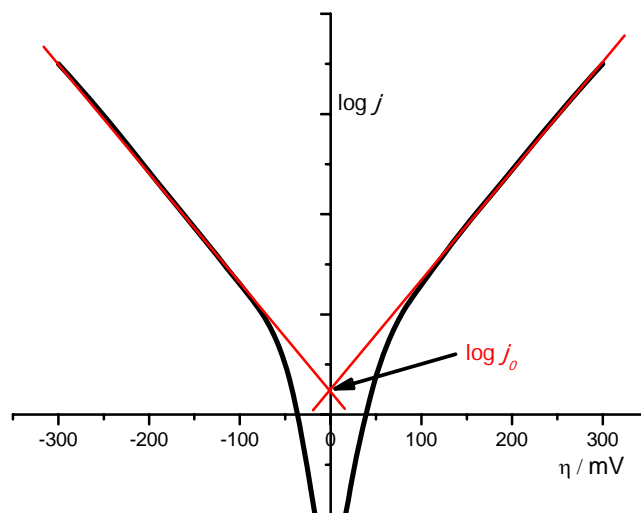
$$j_0 = nFk^0 c_O^{*(1-\alpha)} c_R^{*\alpha} \quad (33)$$

iz koje proizlaze ovisnosti:

$$\left(\frac{\delta \log j_0}{\delta \log c_R^*} \right)_{c_O^*} = \alpha \quad (34a)$$

i

$$\left(\frac{\delta \log j_0}{\delta \log c_O^*} \right)_{c_R^*} = 1 - \alpha \quad (34b)$$



Slika 7. Tafelov prikaz elektrokemijskih podataka

Pojam reverzibilnosti elektrodne reakcije

Da bi se neki elektrokemijski proces koji je pod aktivacijskom kontrolom odvijao, potrebno je uložiti energiju određenu aktivacijskim prenaponom. Što je manja struja izmjene veći je prenapon potreban za odvijanje određene reakcije i veću je energiju potrebno uložiti za provedbu procesa. Zbog toga se takav proces provodi u neravnotežnim uvjetima pa je on termodinamski **ireverzibilan**.

Ukoliko je struja izmjene jako velika onda omjer struje i struje izmjene iz jednadžbe 25a teži nuli pa se koncentracije reaktanta i produkta na površini elektrode pokoravaju Nernstovoj jednadžbi:

$$\frac{c_{O,x=0}}{c_{R,x=0}} = \frac{c_O^*}{c_R^*} e^{\frac{nF(E-E_r)}{RT}} \quad (35)$$

i

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{O,x=0}}{c_{R,x=0}} \text{ tj.} \quad (36)$$

U ovom slučaju se elektrokemijski proces odvija u ravnotežnim uvjetima pa se za njega kaže da je termodinamički **reverzibilna** reakcija.

3. Prijenos tvari

Prijenos tvari u elektrokemiji igra vrlo važnu ulogu. Prijenos tvari se javlja kao direktna posljedica reakcija prijelaza naboja. Prijelaz naboja se odvija na dvo-dimenzionalnom kontaktu čvrsto-kapljevina, a reaktanti i produkti su raspodijeljeni u tro-dimenzionalnoj otopini. U odsustvu prijenosa tvari, prijelaz naboja bi bio ograničen samo na reaktante koji se nalaze u uskom međufaznom sloju kao što je slučaj s elektrokemijskim reakcijama adsorbiranih i elektroaktivnih spojeva.

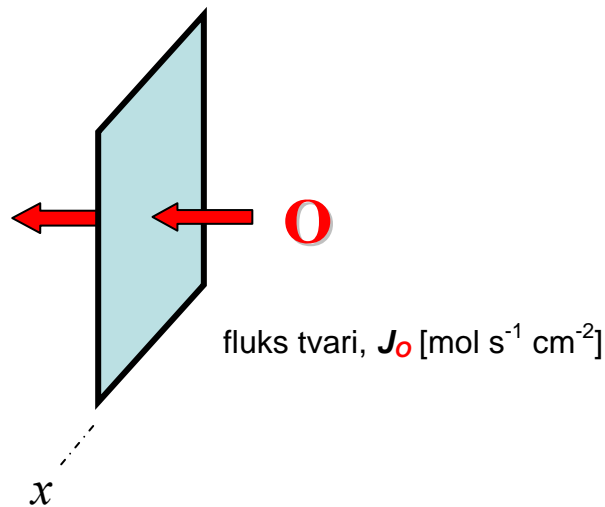
Budući da će brzina elektrokemijske reakcije, pa prema tome i vrijeme potrebno za provođenje određenog elektrokemijskog procesa, ovisiti o brzini dopreme elektroaktivne tvari do površine elektrode, neophodno je u elektrokemijskom sustavu postići što veći prijenos tvari. To se prije svega odnosi na preparativne elektrokemijske reakcije. S druge strane, za istraživanje mehanizma i kinetike cjelokupnog elektrodnog procesa, prijenos tvari mora biti strogo kontroliran i matematički precizno definiran. U tom slučaju registriraju se struja-potencijal krivulje iz kojih se mogu dobiti kinetički parametri reakcije.

Ukoliko je prijenos tvari najsporiji stupanj u reakciji onda će i brzina ukupne elektrokemijske reakcije ovisiti o brzini prijenosa tvari i u tom slučaju se kaže da je elektrokemijska reakcija kontrolirana prijenosom tvari.

Postoje dva različita slučaja kod kojih je elektroadni proces kontroliran prijenosom tvari:

1. budući da brzina reakcije prijelaza elektrona ovisi o potencijalu elektrode, onda će se kod dovoljno visokih potencijala elektrode brzina prijelaza elektrona toliko povećati da će prijenos tvari postati sporiji stupanj u ukupnoj reakciji. Ovo znači da su praktično sve elektrokemijske reakcije kod dovoljno visokih potencijala kontrolirane prijenosom tvari. Vrlo često se postižu takvi eksperimentalni i procesni uvjeti da je brzina prijelaza elektrona toliko veća od brzine prijenosa tvari da je koncentracija reaktanta na samoj površini elektrode gotovo jednaka nuli i tada se postiže maksimalna struja u elektrokemijskoj reakciji. Visina maksimalne struje ovisit će samo o brzini prijenosa tvari i naziva se **granična struja** jer ne ovisi o potencijalu elektrode.
2. Brzine reakcija prijelaza elektrona te svih pratećih kemijskih reakcija su jako velike da se u svakom trenutku mogu smatrati u ravnoteži. To praktično znači da se, za slučaj reakcije prijelaza naboja, koncentracije reaktanta i produkta na površini elektrode pokoravaju Nernstovoj jednadžbi. U tom slučaju će, doprema reaktanta iz mase otopine do površine elektrode remetiti uspostavljenu ravnotežu pa će i struja elektrokemijske reakciji biti proporcionalna brzini dopreme reaktanta.

Postoje tri načina prijenosa tvari u otopinama. **Konvekcija** je prijenos tvari uslijed djelovanja mehaničke sile na otopinu, **difuzija** je prijenos tvari uslijed razlike u kemijskim potencijalima između dva mjesta u otopini, a **migracija** je putovanje električki nabijenih čestica u električnom polju. Za razliku od konvekcije kod koje količina prenesene tvari ovisi samo o njenoj koncentraciji i hidrodinamskim uvjetima, prijenos tvari difuzijom i migracijom ovisi i o prirodi tvari (veličina, struktura, naboj) i o otopini u kojoj se nalaze (viskoznost, gustoća). Budući da se elektrokemijski procesi odvijaju najčešće na 2D površini, dolazi do koncentracijskog gradijenta i prijenosa tvari u smjeru okomitom na površinu elektrode. U slučaju da se za elektrodu koristi ravna ploha tada govorimo o linearnom prijenosu tvari u smjeru okomitom na ravnu plohu (slika 7).



Slika 7. Linearna difuzija kroz ravnu plohu

Količina prenesene tvari u jedinici vremena i po jedinici površine tj. fluks tvari sastojat će se pri danim uvjetima od sve tri komponente: konvekcije, difuzije i migracije.

$$J_O = J_{O,dif.} + J_{O,mig.} + J_{O,konv.} \quad [mol \ s^{-1} \ cm^{-2}]$$

Konvekcija

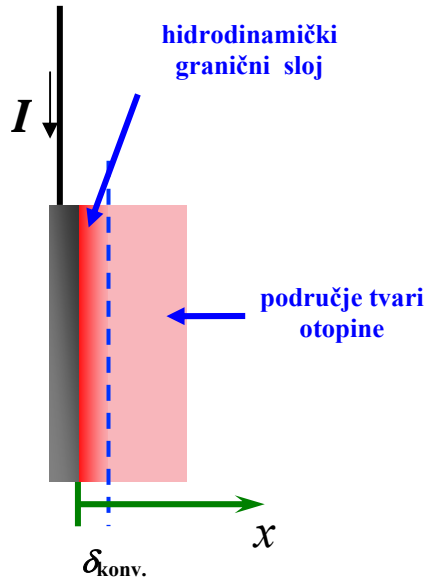
Konvekcijom se otopljena tvar prenosi uslijed djelovanja mehaničke sile na otopinu i prenosi se skupa s otopinom u kojoj se nalazi. Fluks tvari uslijed konvekcije dan je sljedećim izrazom:

$$J_{O,konv.} = c_O v(x) \quad (37)$$

gdje je c_O koncentracija elektroaktivne tvari u otopini, a $v(x)$ brzina putovanja otopine u smjeru okomitom na ravnu plohu. Konvektivni prijenos tvari se u elektrokemijskom sustavu najčešće postiže miješanjem (npr. magnetskom miješalicom), rotiranjem elektrode ili se elektrokemijska reakcija provodi u protočnom sustavu.

Prisilna konvekcija u elektrokemijskom sustavu ima dvije, za elektrodne procese, važne posljedice:

1. dovoljno daleko od elektrode koncentracije tvari su jednolike u čitavoj masi otopine,
2. u kontaktu s čvrstom fazom stvara se hidrodinamički granični sloj u kojem se javlja profil brzina strujanja (slika 8). Debljina ovog sloja, $\delta_{konv.}$, ovisi o hidrodinamici sustava i što je jače miješanje debljina sloja je manja. U prosjeku u elektrokemijskim sustavima debljine hidrodinamičkih graničnih slojeve se kreću između 1-50 μm .



Slika 8. Hidrodinamički granični sloj u konvektivnim sustavima

Migracija

Migracija je putovanje električki nabijenih čestica, molekula ili iona u električnom polju. Fluks električki nabijenih tvari ovisit će o razlici električnih potencijala između dvije točke u otopini i o naboju čestice:

$$J_{O,mig.} = -\gamma z F \frac{\partial \phi}{\partial x} c_O = -u \frac{\partial \phi}{\partial x} c_O \quad (38)$$

gdje je γ konstanta proporcionalnosti koja ovisi o vrsti molekule, njenom obliku i veličini te o mediju u kojem se molekula nalazi, u - pokretljivost [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$], a $\frac{\partial \phi}{\partial x}$ je jakost električnog polja [V cm^{-1}].

Pozitivna molekula putuje u smjeru opadajućeg, a negativna molekula u smjeru rastućeg električnog polja.

Difuzija

Difuzija je putovanje molekula ili iona uslijed razlike u kemijskim potencijala između dvije točke u otopini. Kemijski potencijal reaktanta O dan je sljedećim izrazom:

$$\mu_O = \mu_O^0 + RT \ln c_O \quad (39)$$

gdje je μ_O^0 -standardni kemijski potencijal, a c_O koncentracija.

Razlika kemijskih potencijala između dvije točke u otopini na udaljenosti x je:

$$\frac{\partial \mu_O}{\partial x} = RT \frac{\partial \ln c_O}{\partial x} = \frac{RT}{c} \frac{\partial c_O}{\partial x} \quad (40)$$

pa će fluks tvari uslijed difuzije biti:

$$J_{O,dif.} = -\gamma \frac{\partial \mu}{\partial x} c_O = -\gamma RT \frac{\partial c_O}{\partial x} \quad (41)$$

gdje je γ - konstanta proporcionalnosti, koja slično kao kod migracije ovisi o vrsti molekule, njenom obliku i veličini te o mediju u kojem se molekula nalazi.

Umnožak γRT predstavlja difuzijski koeficijent, D_O i izražava se u jedinicama [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]. U tom slučaju se fluks tvari O može pisati:

$$J_{O,dif.} = -D_O \frac{\partial c_O}{\partial x} \quad (42)$$

Jednadžba 42 predstavlja **1. Fickov zakon difuzije** koji kaže da će fluks tvari biti proporcionalan koncentracijskom gradijentu.

Ukupan fluks tvari u smjeru x bit će zbroj flukseva uslijed konvekcije, migracije i difuzije:

$$J_O = J_{O,konv.} + J_{O,mig.} + J_{O,dif.} = c_O v(x) - u \frac{\partial \phi}{\partial x} c_O - D_O \frac{\partial c_O}{\partial x} \quad (43)$$

Jednadžba 34 je pojednostavljena **Nernst-Planckova jednadžba** prijenosa tvari.

Elektrokemijske reakcije se mogu provoditi uz konvektivni prijenos tvari ili bez njega iz čega proizlazi da se elektrokemijske reakcije mogu provoditi u stacionarnom i nestacionarnom stanju.

Elektrokemijske reakcije u mirujućim otopinama

Ukoliko u otopini ne postoji konvekcija, prijenos tvari se odvija difuzijom i migracijom. Budući da koncentracijski gradijent elektroaktivne tvari postoji u tankom sloju neposredno uz elektrodu, difuzijski prijenos tvari će se odvijati isključivo u tom tankom sloju i uvijek u smjeru od mase otopine prema elektrodi. Ovaj tanki sloj uz elektrodu u kojem postoji koncentracijski gradijent elektroaktivne tvari naziva se **difuzijski granični sloj**. Migracijom će se tvari prenijeti i uz elektrodu i u masi otopine.

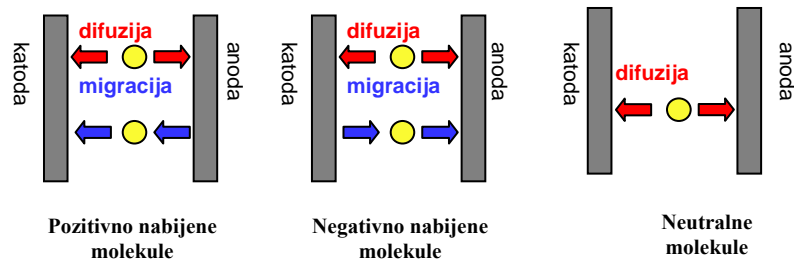
U masi otopine nema koncentracijskog gradijenta elektroaktivne tvari pa će se prijenos odvijati samo migracijom. To znači da će se i ukupna struja u otopinama prenositi samo migracijom. Migracijska struja elektroaktivne tvari je:

$$j_{O,mig} = |z_O| F u_O c_O \frac{\Delta \phi}{\Delta x} \quad (44)$$

Kako svi prisutni ioni sudjeluju u prijenosu struje, moguće je definirati prijenosni broj iona:

$$t_i = \frac{j_i}{j} = \frac{|z_i| u_i c_i}{\sum_k |z_k| u_k c_k} = \frac{|z_i| \lambda_i c_i}{\sum_k |z_k| \lambda_k c_k} \quad (45)$$

Ovisno o polaritetu elektrode, prijenos tvari migracijom neposredno uz elektrodu može se odvijati u istom, ali i u suprotnom smjeru od difuzije (slika 9).



Slika 9. Kombinirani prijenos tvari difuzijom i migracijom u elektrokemijskom članku

Kako migracijska struja danog iona u masi otopine ovisi o njegovom prijenosnom broju, t_i , može se pisati:

$$j_{\text{mig}} = \frac{nt_i j}{z_i} \quad (46)$$

gdje je n – broj izmijenjenih elektrona po reaktantu, a z – naboj molekule ili iona. Difuzijska struja neposredno uz elektrodu jednaka je:

$$j_{\text{dif}} = j - j_{\text{mig}} \quad (47)$$

tj.

$$j_{\text{dif}} = j \left(1 - \frac{nt_i}{z_i} \right) \quad (48)$$

Iz jednadžbe (48) proizlazi, da što je manji transportni broj elektroaktivnog iona to je manji udio komponente migracijske struje u ukupnoj struji. Smanjenje prijenosnog broja elektroaktivnog iona može se postići dodatkom dovoljne količine **inertnog ili osnovnog elektrolita** u otopinu.

Dodatak osnovnog elektrolita u elektrokemijski sustav ima dvostruku ulogu:

1. smanjuje migracijsku struju na nulu pojednostavljujući prijenos tvari koji se u ovom slučaju odvija samo difuzijom i olakšava matematički opis elektrokemijskog procesa
2. povećava električnu vodljivost otopine smanjujući omsku polarizaciju elektrokemijskog članka.

O promjeni koncentracije u određenoj točki u otopini govori **drugi Fickov zakon**:

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right)_x = D_i \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \right)_{x,t} \quad (49)$$

Drugi Fickov zakon nam kaže da ukoliko je koncentracijski gradijent linearnog oblika, tj. $dc/dx = \text{konst.}$ koncentracija reaktanta u određenoj točki u otopini će biti stalna, pa će se odvijati proces u *stacionarnom stanju*. Nasuprot tome, ako je $dc/dx \neq \text{konst.}$ odvijat će elektrokemijski proces u *nestacionarnom stanju*.

Linearna difuzija na planarnu elektrodu

Ukoliko je elektrokemijska reakcija pod kontrolom prijenosa tvari onda će njena brzina ovisiti o koncentracijskom gradijentu na samom kontaktu granice faza elektroda/elektrolit, tj. o prvom Fickovom zakonu.

Fluks reaktanta iz mase otopine do površine elektrode bit će jednak fluksu produkta od površine elektrode prema masi otopine, a za struju elektrokemijske reakcije može se pisati:

$$I = -nFAD_o \left(\frac{\partial c_o}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (50)$$

$$I = nFAD_R \left(\frac{\partial c_R}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (51)$$

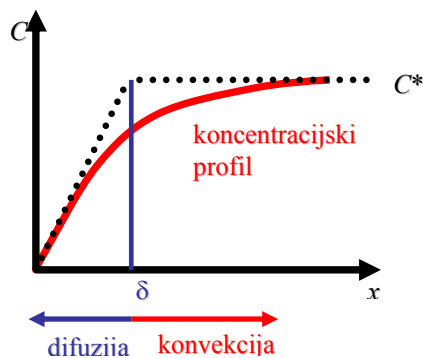
Elektrokemijska reakcija uklanja reaktant smanjujući njegovu koncentraciju uz samu površinu elektrode što dovodi do nastajanja difuzijskog sloja u kojem postoji razlika koncentracija između elektrode i mase otopine. S vremenom odvijanja elektrokemijske reakcije, smanjenje koncentracija reaktanta i produkta zahvaćat će sve dublje slojeve u otopini što znači da će i debljina difuzijskog sloja, δ_{dif} , rasti s vremenom.

Elektrokemijska reakcija u stacionarnom stanju

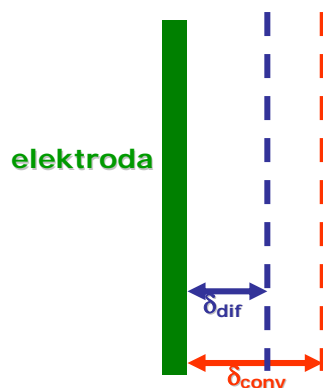
Difuzija je relativno spor proces pa se prijenos tvari u praksi povećava strujanjem otopine. U tom slučaju je prisutan prijenos tvari difuzijom i konvekcijom. Uz samu površinu elektrode prijenos tvari će se odvijati difuzijom te se uz elektrodu stvara koncentracijski profil reaktanta prikazan na slici 10.

Prilikom strujanja elektrolita uz samu površinu elektrode brzina strujanja elektrolita je manja od brzine strujanja u otopini što je posljedica sila trenja među slojevima tekućine odnosno viskoznog karaktera tekućina. Brzina strujanja se mijenja od nule na samoj površini elektrode do konstantne brzine u masi otopine. Sloj unutar kojeg se javlja gradijent brzine naziva se **hidrodinamički granični sloj (slika 11)**. Debljina ovog sloja ovisi o brzini strujanja tekućine. Difuzijski sloj je tanji od hidrodinamičkog graničnog sloja i njegova debljina također ovisi o hidrodinamici sustava. Za različite režime strujanja dobivaju se različiti odnosi debljine ovih slojeva.

S obzirom da se uz određene hidrodinamičke uvijete uspostavlja određena debljina difuzijskog sloja koja se ne mijenja s vremenom za sustav se može reći da je postignuto stacionarno stanje kod kojeg se prijenos tvari odvija difuzijom i konvekcijom. Unutar difuzijskog sloja, prijenos tvari se odvija difuzijom, a izvan njega konvekcijom. Treba ipak napomenuti da promjena mehanizma prijenosa tvari nije oštra već postepena.



Slika 10. Koncentracijski profil elektroaktivne tvari za elektrokemijsku reakciju u stacionarnom stanju



Slika 11. Difuzijski i hidrodinamički granični sloj na granici faza elektroda/elektrolit

Struja elektrokemijske reakcije ovisit će o debljini difuzijskog sloja i koncentraciji na površini elektrode:

$$I = nFA \frac{D_O}{\delta_{dif}} (c_O^* - c_{O,x=0}) \quad (52)$$

U slučaju da je koncentracija elektroaktivne tvari na površini elektrode jednaka nuli postiže se granična struja, I_L :

$$I_L = nFA \frac{D_O}{\delta_{dif}} c_O^* \quad (53)$$

Iz jednadžbe (43) i (44) proizlazi:

$$\frac{c_{O,x=0}}{c_O^*} = 1 - \frac{I}{I_L} \quad (54)$$

te se mogu se izračunati koncentracije reaktanta i produkta na površini elektrode:

$$c_{O,x=0} = \frac{I_L - I}{nFA \frac{D_O}{\delta}} \quad (55)$$

$$c_{R,x=0} = \frac{I}{nFA \frac{D_R}{\delta}} \quad (56)$$

Uvrštavajući jednačbe (55) i (56) u Nernstovu jednačbu dobiva se opći oblik struja-potencijal krivulje za elektrokemijsku reakciju u stacionarnom stanju:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_O}{D_R} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_L - I}{I} \quad (57)$$

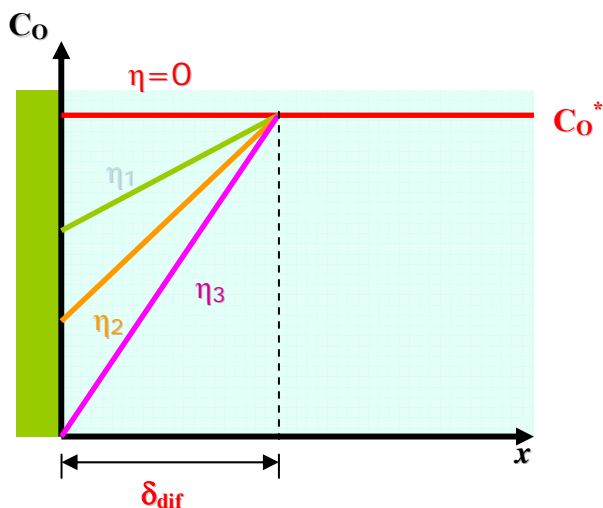
U slučaju kad je struja, $I = I_L/2$:

$$E = E_{1/2} = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_O}{D_R} \quad (58)$$

i

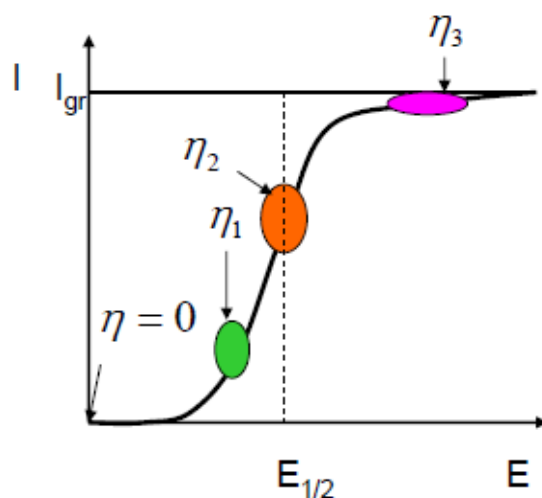
$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_L - I}{I} \quad (59)$$

Koncentracijski profili uz površinu elektrode kod različitih potencijala dani su na slici 12.



Slika 12. Koncentracijski profili reaktanta uz površinu elektrode kod raznih potencijala za elektrokemijsku reakciju u stacionarnom stanju

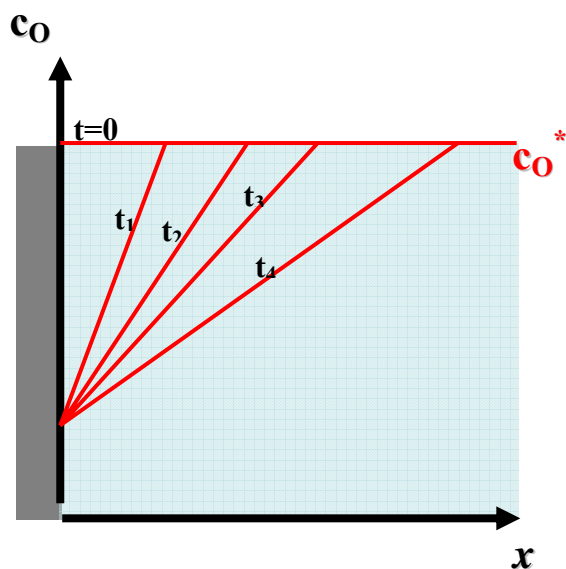
Ovisnost struje o potencijalu elektrode (jednadžba 59) ima sigmoidalan oblik. Na slici 13 prikazana je struja-potencijal krivulja na kojoj su obilježena mjesta koja odgovaraju koncentracijskim profilima danim na slici 12.



Slika 13. Struja-potencijal krivulja za elektrokemijsku reakciju u stacionarnom stanju

Elektrokemijska reakcija u nestacionarnom stanju

U mirujućoj otopini bez konvektivnog prijenosa tvari područje uz elektrodu se sve više iscrpljuje na reaktantu pa debljina difuzijskog sloja, δ_{dif} , kontinuirano raste s vremenom. Koncentracijski profili reaktanta kod različitih vremena prikazani su na slici 14.



Slika 14. Koncentracijski profili reaktanta uz površinu elektrode kod raznih vremena za elektrokemijsku reakciju u nestacionarnom stanju

Može se pokazati da debljina difuzijskog sloja, δ_{dif} , ovisi o vremenu prema zakonu:

$$\delta_{dif}(t) = \sqrt{\pi D_O t} \quad (60)$$

Budući da je koncentracijski gradijent s vremenom sve manji i manji, to će i difuzijska struja opadati s vremenom prema zakonu:

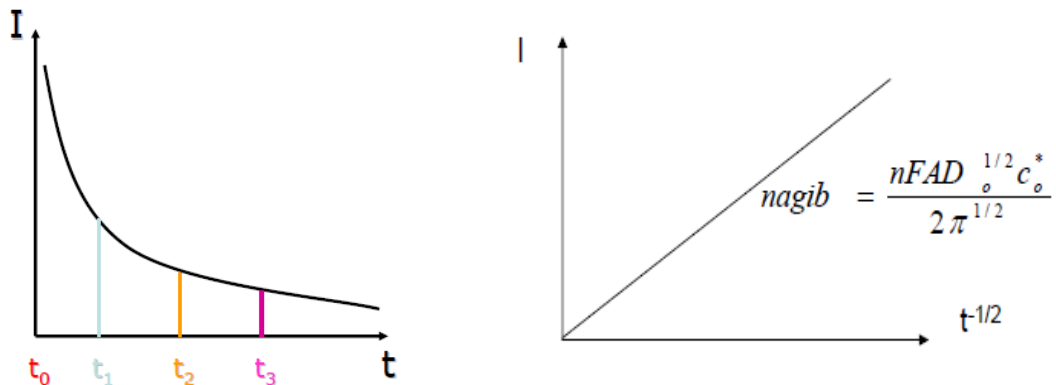
$$I = \frac{nFAD_o^{1/2}}{\pi^{1/2}} (c_o^* - c_{o,x=0}) \quad (61)$$

Kad koncentracija na elektrodi padne na nulu odnosno kad je elektroda polarizirana kod dovoljno velikih prenapona da se uspostavi granična vrijednost struje, gornja jednačba poprima oblik:

$$I = \frac{nFAD_o^{1/2}}{\pi^{1/2}} c_o^* \quad (62)$$

i poznata je pod nazivom Cottrelova jednačba. Iz nje je grafički moguće odrediti difuzijski koeficijent što je prikazano na slici 15b.

Ovisnost struje o vremenu za elektrokemijsku reakciju u nestacionarnom stanju dana je na slici 15.



Slika 15. Ovisnost a) struje o vremenu i b) struje o korijenu recipročne vrijednosti vremena za elektrokemijsku reakciju u nestacionarnom stanju