

3. NEROVNOVÁŽNÉ ELEKTRODOVÉ DĚJE

(Elektrochemické články – kinetické aspekty)

Nerovnovážné elektrodové děje = děje probíhající na elektrodách při průchodu proudem.

3.1. Polarizace

Pojem polarizace se používá ve dvou významech - polarizace elektrod a polarizační napětí, krátce polarizace.

Polarizace elektrod

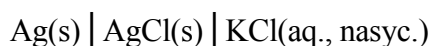
Každá elektroda za bezproudového stavu je charakterizovaná hodnotou rovnovážného napětí danou Nernstovou rovnicí. Prochází-li elektrodou proud, může její potenciál nabýt jiné než rovnovážné hodnoty - nerovnovážnou hodnotu budeme označovat E' . Tento jev se nazývá polarizace elektrod. Kvantitativní mírou polarizace je **přepětí η**

$$\eta = E' - E$$

Elektroda, která podléhá polarizaci, se nazývá **polarizovatelná** na rozdíl od elektrody **nepolarizovatelné**, která si zachovává svůj rovnovážný potenciál i při průchodu proudem. Mezi nepolarizovatelné elektrody patří nasycené elektrody II. druhu.

Proč jsou nasycené elektrody II. druhu nepolarizovatelné?

Např. nasycená argentchloridová elektroda

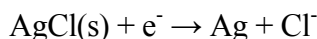


Rovnovážný potenciál této elektrody závisí na aktivitě chloridových iontů v roztoku

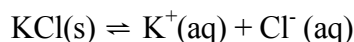
$$E_{\text{AgCl/Ag,Cl}^-} = E_{\text{AgCl/Ag,Cl}^-}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Je-li tato elektroda zapojena v elektrolytickém nebo pracujícím galvanickém článku

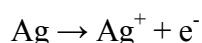
- jako katoda – probíhá na ní redukce



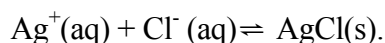
do roztoku tedy přecházejí chloridové anionty, jejich aktivita však bude udržována prakticky na konstantní hodnotě díky rovnováze



- jako anoda – probíhá na ní oxidace



stříbrné kationty reagují s chloridovými anionty z roztoku na tuhý chlorid stříbrný, tak aby zůstala zachována rovnováha



Úbytek chloridových aniontů je doplněn rozpuštěním KCl, neboť i rovnováha mezi tuhým KCl a jeho ionty v roztoku musí zůstat zachována.

Příčiny polarizace elektrod

Celkový elektrodový proces se skládá z několika následných dílčích dějů.

Příklady dílčích dějů:

- elektrodová reakce = vlastní výměna nabitých částic mezi kovem a roztokem – redukce či oxidace; látka, která se na elektrodě oxiduje či redukuje, se označuje jako elektroaktivní,
- transportní děje = transport elektroaktivní látky k elektrodě či transport produktu elektrodové reakce od elektrody - může se dít migrací, difúzí či konvekcí,
- chemická reakce - elektroaktivní látka může v roztoku vznikat chemickou reakcí, nebo produkt elektrodové reakce se může dále účastnit chemické reakce,
- adsorpce - elektroaktivní látka nebo produkt elektrodové reakce se adsorbuje na povrch elektrody.

Obecně je příčinou polarizace malá rychlost některého z dílčích dějů celkového elektrodového děje. Nejpomalejší děj pak určuje rychlost celého elektrodového procesu a tím i velikost procházejícího proudu.

Elektrochemická polarizace

- je vyvolána malou rychlostí vlastní elektrodové reakce.

Mezním případem je stav, kdy rozhraním kov-elektrolyt neprochází elektricky nabitá částice. Takováto elektroda se označuje jako dokonale (ideálně) polarizovatelná elektroda. Přivedeme-li na elektrodu náboj z vnějšího zdroje, rozloží se v povrchu kovu. V roztoku je kompenzován opačně nabitými ionty elektrolytu. Na rozhraní kov-elektrolyt

se vytváří tzv. elektrická dvojvrstva. Takovéto elektrodě lze z vnějšího zdroje udělit jakýkoliv potenciál vůči referentní elektrodě.

Koncentrační polarizace

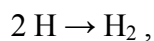
- je vyvolána malou rychlostí transportního děje.

Ke koncentrační polarizaci dochází např. u stříbrné elektrody, u které vlastní elektrodová reakce je velmi rychlá. Je-li stříbrná elektroda katodou, Ag^+ se u povrchu kovu rychle odčerpávají redukcí a další stříbrné ionty z roztoku připutovávají pomalu \Rightarrow u povrchu kovu klesne jejich koncentrace a tím i hodnota elektrodového potenciálu. Analogická situace nastane v případě, kdy stříbrná elektroda bude anodou.

Přepětí vodíku

Potenciál, při kterém se vylučuje vodík z roztoku oxoniových iontů, závisí na použitém kovu. Z hlediska termodynamiky by záměna kovu neměla žádnou změnu přinést, neboť se jedná o inertní kov, který se vlastní elektrodové reakce neúčastní. Příčinu je třeba opět hledat v kinetice elektrodového procesu.

Nejpomalejší dějem je reakce



která brzdí celkový elektrodový proces. Vylučování H_2 např. na lesklé Pt, Hg či Pb probíhá při vyšším záporném potenciálu než na platině pokryté platinovou černí. Platinová čern (amorfní platina) díky svému velkému povrchu umožňuje adsorpci vodíku a dále katalyzuje rekombinaci atomárního vodíku na molekulární. Přepětí vodíku je tedy rozdíl mezi vylučovacím potenciálem vodíku na daném kovu a rovnovážným potenciálem vodíkové elektrody.

Polarizační napětí = polarizace

je rovnovážné napětí galvanického článku, který vznikl v důsledku polarizace jedné či obou elektrod.

Polarizace

- koncentrační = rovnovážné napětí koncentračního galvanického článku,
- chemická = rovnovážné napětí chemického galvanického článku.

Př. koncentrační polarizace

Sestavíme-li článek ponořením dvou stříbrných drátků do společného roztoku AgNO_3 , bude za bezproudového stavu vykazovat nulové napětí. Po vložení vnějšího napětí na elektrody se u anody bude zvyšovat koncentrace Ag^+ , u katody se jejich koncentrace bude snižovat. Vytvoří se koncentrační článek, jehož rovnovážné napětí bude naměřeno proti vnějšímu vloženému napětí U .

Př. chemické polarizace

Po vložení vnějšího napětí na článek sestavený ze dvou počerněných platinových plíšků ponořených do roztoku HCl se na katodě začne vylučovat vodík - vznikne tak vodíková elektroda, na anodě chlor - stane se z ní chlorová elektroda. Tak vznikne chemický galvanický článek, jehož rovnovážné napětí je naměřeno proti vnějšímu vloženému napětí.

3.2. Polarografie

= analytická metoda, při které sledujeme závislost proudu na napětí vkládaném na článek, který je sestaven z jedné polarizovatelné a jedné nepolarizovatelné elektrody ponořené do analyzovaného roztoku.

Jako polarizovatelná elektroda slouží rtuťová kapková elektroda = rtuť vykapávající ze skleněné kapiláry.

Výhody této elektrody

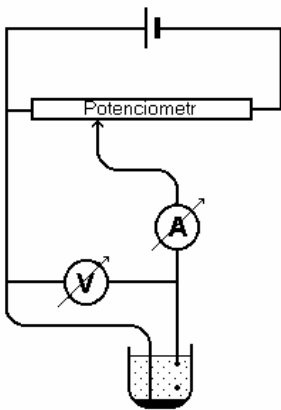
- malý povrch → náboj na ni přivedený jí udělí velký potenciál,
→ při elektrodových reakcích se přemění velmi malé množství
látky ⇒ koncentrace analyzované látky se prakticky nezmění,
- povrch elektrody se neustále obnovuje, takže není ovlivněn předchozí elektrodovou reakcí,

- na rtuti je velké přepětí vodíku, což umožňuje provádět analýzu i v kyselých roztocích, aniž by se vylučoval vodík.

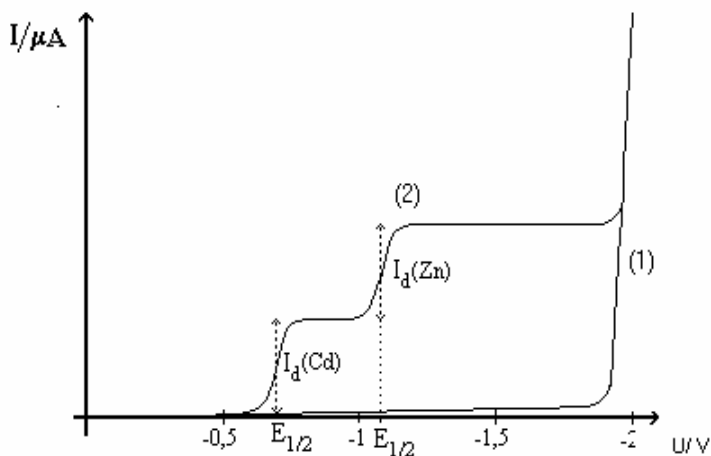
Jako nepolarizovatelné elektrody se používá buď elektroda II. druhu, nebo tzv. rtuťové dno = velkoplošná Hg elektroda (Hg nalitá na dno nádoby). Nepolarizovatelná je díky svému velkému povrchu.

Na článek takto vytvořený se vkládá napětí z vnějšího zdroje zpravidla tak, že rtuťová kapková elektroda je katodou.

Schéma zapojení:



Grafickým znázorněním závislosti I na U je tzv. polarografická křivka.



Křivka (1)

Elektrolyzovaný roztok obsahuje pouze 1M KCl. Hg-kapková elektroda se v daném roztoku chová jako dokonale polarizovatelná elektroda až do napětí přibližně -1,8 V, neboť na ní nedochází k žádné elektrodové reakci. Systémem prochází pouze kapacitní (nabíjecí, kondenzátorový) proud, který se zvyšujícím se vkládaným napětím téměř

lineárně vzrůstá. Asi při napětí -1,8 V začne probíhat elektrodová reakce: $K^+ + e^- \rightarrow K \Rightarrow$ systémem začne procházet elektrolytický proud, který při malé změně napětí prudce vzrůstá. Hg-

kapka přestane být polarizovatelnou. Tedy elektrodová reakce ruší elektrochemickou polarizaci a příslušná elektroaktivní látka (K^+) se proto označuje jako depolarizátor.

Křivka (2)

Analyzovaný roztok kromě 1M KCl obsahuje zinečnaté a kademnaté ionty o koncentraci 10^{-3} mol dm^{-3} . Až do napětí - 0,6 V, je průběh stejný jako v předchozím případě. Při napětí - 0,6 V proud začne vzrůstat v důsledku elektrodové reakce: $Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$. Proud však vzrůstá do určité hodnoty, pak je konstantní. Na rtuťové kapkové elektrodě dochází k další polarizaci, a to koncentrační polarizaci. Příslušnou elektrodovou reakcí se v blízkosti elektrody odčerpávají Cd^{2+} ionty. Vzhledem k nadbytku KCl (tzv. indiferentní elektrolyt), připutovávají další Cd^{2+} ionty z roztoku pouze pomalou difúzí. Dokud je dostatek kademnatých iontů v blízkosti elektrody, proud se vzrůstajícím napětím prudce vzrůstá. Při určitém napětí jsou v daném okamžiku odčerpány rychlou elektrodovou reakcí všechny Cd^{2+} ionty, které k ní připutovaly pomalou difúzí. V těsném okolí elektrody je koncentrace Cd^{2+} iontů nulová. S dalším vzrůstem napětí proud nevzrůstá, neboť rychlost difúze závisí na koncentračním spádu a nikoliv na potenciálovém spádu. Proud dosáhne limitní hodnoty - nazývá se limitním difúzním proudem. Jeho hodnota je přímo úměrná koncentraci depolarizátoru v roztoku, je tedy jeho kvantitativní charakteristikou. Při napětí cca - 1,05 V začne proud opět vzrůstat. Na elektrodě dochází k další elektrodové reakci: $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$.

Potenciál odpovídající poloviční hodnotě limitního difúzního proudu se označuje jako půlvlnový potenciál $E_{1/2}$ a je kvalitativní charakteristikou daného depolarizátoru.