

Kinetika elektrokemijskih reakcija

Matić, Luka

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:425929>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-15**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Luka Matić

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Kinetika elektrokemijskih reakcija

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju

Mentor rada: doc. Dr. sc Nikola Bregović

Zagreb, 2021. godina.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

7. travnja 2021.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

28. travnja 2021.

Mentor rada: doc. Dr. sc Nikola Bregović

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VIII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	2
2.1. Homogena kinetika	2
2.1.1. Brzina kemijske reakcije	2
2.1.2. Teorija prijelaznog stanja	3
2.2. Osnove elektrokemijskih reakcija	6
2.3. Uvjeti na granici faza	6
2.4. Butler-Volmerov model	7
2.4.1. Efekti potencijala na energijske barijere	8
2.4.2. Jednoelektronski procesi u jednom koraku	10
2.4.3. Ravnotežni uvjeti	12
2.4.4. i_0 - η jednadžba.....	13
2.4.5. Aproksimacije i_0 - η jednadžbe.....	14
2.4.6. Brze reakcije i reverzibilni uvjeti	14
2.4.7. Efekti transfera mase	15
2.5. Primjene i limitacije Butler-Volmerova modela	16
2.5.1. Kinetika oksidacije i dobivanja vodika na platinskoj elektrodi	16
2.5.2. Model u krute međufaze	19
2.6. Mehanizmi u više koraka	20
2.6.1. Proces od više koraka u ravnoteži	21
2.6.2. Kvizireverzibilni i ireverzibilni procesi u više koraka.....	21
2.7. Mikroskopski opis prijenosa naboja	24
2.7.1. Osnovna razmatranja i ideje.....	24
2.7.2. Razvoj teorije	25
2.7.3. Predviđanja i važnost Marcusove teorije.....	26
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XXVIII

§ Sažetak

Elektrokemija predstavlja jedno od najaktivnijih područja istraživanja u 21. stoljeću. Razvoj novih i poboljšanje postojećih tehnologija za dobivanje i pohranjivanje električne energije su ključni koraci u tranziciji prema korištenju obnovljivih izvora energije. Velike zapreke razvoju tih tehnologija su kinetičke prirode.

U ovom radu dani su teorijski modeli koji opisuju kinetiku elektrokemijskih reakcija. Obrađene su osnove kinetike homogenih sustava, teorija prijelaznog stanja te osnove elektrodnih reakcija, a zatim je proučen Butler-Volmerov model elektrodne kinetike. Navedeni model predstavlja jedan od najrelevantnijih pristupa teorijskom opisu kinetike elektrokemijskih reakcija. Postavljene su relacije koje opisuju kinetiku jednoelektronskih procesa u jednom koraku te implikacije modela na daljnja istraživanja, a zatim su prikazani primjeri korištenja i limitacije Butler-Volmerovog modela. Obrađeni su i odabrani mehanizmi u više koraka. Osim Butler-Volmerovog modela ukratko je obrađena Marcusova teorija prijenosa naboja. Marcusova je teorija jedna od prvih mikroskopskih teorija prijenosa naboja i otvorila je vrata istraživanjima mehanizama elektrodnih reakcija. Mikroskopske teorije prijenosa naboja omogućuju predviđanje ovisnosti brzine reakcije o mikroskopskim svojstvima tvari uključenih u elektrokemijsku reakciju, poput strukture elektrolita, otapala te sastava elektrode.

Butler-Volmerov model omogućava jednostavno uspoređivanje i procjenu uporabljivosti razvijenih tehnologija te ukazuje na eventualne nedostatke postojećih elektrokemijskih rješenja. Marcusova teorija je jedna od prvih teorija koja otvara mogućnost sistematskog istraživanja i razvoja boljih tehnoloških rješenja zbog mogućnosti predviđanja kinetičkih svojstava sustava na temelju poznatih mikroskopskih parametara. Iskorištavanje prednosti oba pristupa je najbrži način za postizanje široke primjenjivosti elektrokemijskih tehnologija kao ključnih faktora ekološkog napretka.

§ 1. UVOD

Kemijska je kinetika grana fizikalne kemije koja se bavi proučavanjem brzina i mehanizama kemijskih procesa. Kemijska kinetika ne razmatra spontanost procesa ili energijske doprinose promatranog procesa, to je opisano termodinamikom sustava. Ipak, kako se sustav približava ravnotežnom stanju, tako se i kinetički opis sustava mora svesti na odgovarajuće termodinamičke jednadžbe. Kinetički model koji nije u skladu s termodinamičkim opisom sustava ne može biti ispravan ni na najosnovnijoj razini.

Elektrokemija je grana fizikalne kemije koja se bavi proučavanjem kemijskih reakcija prilikom kojih dolazi do prijenosa naboja, najčešće elektrona, s jedne kemijske vrste na drugu. Obično se proučava prijenos naboja između vodiča u obliku elektrode te elektrolita kao otopine koja sadržava nabijene vrste.

Ovaj će se tekst baviti modelima koji opisuju mehanizme i brzine kemijskih reakcija koje uključuju prijenos naboja. Prije toga će se kratko govoriti o osnovama homogenih reakcija i njihove kinetike te o teoriji prijelaznog stanja kako bi čitatelj stekao uvid u koncepte na kojima počivaju modeli elektrokemijske kinetike.

Elektrokemijske istraživanja već nekoliko desetljeća privlače mnogo pažnje. Razvoj novih i boljih baterija je omogućio širenje pametnih telefona, laptopa i mnogih drugih prijenosnih tehnologija. Današnja istraživanja su uvelike posvećena razvoju načina pohrane električne energije. Razvoj takvih tehnologija bi omogućio dovršetak tranzicije na obnovljive izvore energije i time značajno smanjio ekološke posljedice ljudskih aktivnosti.

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Homogena kinetika

2.1.1. Brzina kemijske reakcije

Brzina kemijske reakcije prvog reda ekstenzivna je veličina dana jednadžbom:

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} = k_i c_i \quad (2.1)$$

Ovdje će se govoriti isključivo o reakcijama koje imaju kinetiku prvoga reda s obzirom da su one jedine važne za kinetiku elektrokemijskih reakcija. Za ravnotežni slučaj između A i B imamo:



$$v_f = k_f c_A \quad (2.3)$$

$$v_b = k_b c_B \quad (2.4)$$

Gdje f (forward) označava veličine koje se odnose na reakciju „u desno“, a b (backwards) povratnu reakciju. Reakcije ovog oblika su česte u elektrokemijskim procesima i događaju se na granicama faza tj. na površini elektroda. Ako u promatranom sustavu imamo samo tvar A, ona će se polako pretvarati u tvar B dok se ne ostvari ravnoteža i to ukupnom brzinom koja je dana jednadžbom:

$$v_{uk} = k_f c_A - k_b c_B \quad (2.5)$$

Ta se brzina naziva brzinom izmjene te će biti važna u modelima elektrokemijske kinetike. Vidljivo je iz jednadžbe (2.6) da je daleko od ravnoteže brzina izmjene veća te se približavanjem ravnotežnom stanju njena vrijednost smanjuje dok ne padne u nulu.

Kada se postigne ravnoteža vrijedi da je ukupna brzina jednaka nuli te se može pisati:

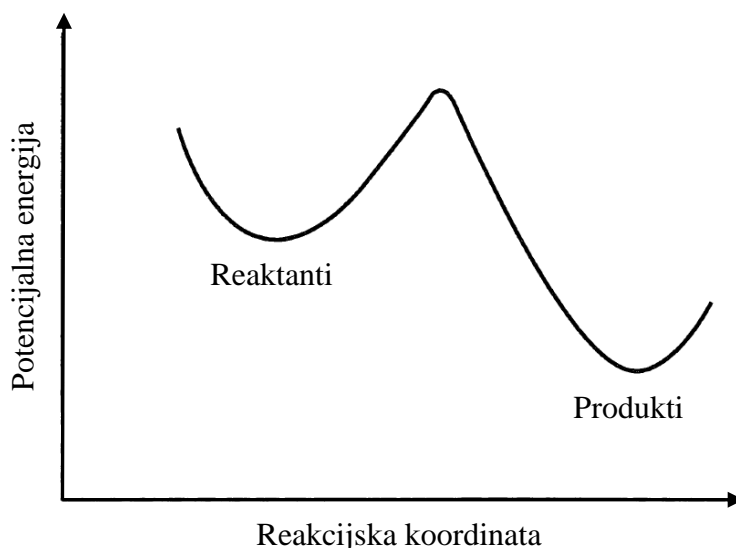
$$\frac{k_f}{k_b} = \frac{c_A}{c_B} = K \quad (2.6)$$

2.1.2 Teorija prijelaznog stanja

Od početaka proučavanja kinetike kemijskih reakcija bilo je uočena snažna ovisnost brzine reakcija o temperaturi. Prije objašnjenja te pojave mnogi su znanstvenici predložili empirijske jednadžbe kojima bi bilo moguće opisati ovisnost koeficijenta brzine kemijske reakcije o temperaturi. Najuspjeliju takvu jednadžbu postavio je Svante Arrhenius 1889. godine¹:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (2.7)$$

Član A se naziva predeksponencijalnim ili frekvencijskim faktorom, a E_a energijom aktivacije te predstavlja energijsku barijeru koju molekula aktivacijom može „preskočiti“ kako bi došlo do reakcije. Valja uočiti da je time Arrhenius i pretpostavio mehanizam reakcije prema kojemu reaktanti prelaze u prijelazno stanje sa kojim su u ravnoteži, a to je prijelazno stanje također u ravnoteži s produktima. Eksponencijalni faktor nalikuje onome Boltzmannove raspodjele te se može promatrati kao vjerojatnost da molekula dane energije uspije prijeći energijsku barijeru E_a , iz čega slijedi da faktor A predstavlja vrijednost koja opisuje broj pokušaja prelaska te barijere². A i E_a ne ovise o temperaturi¹.



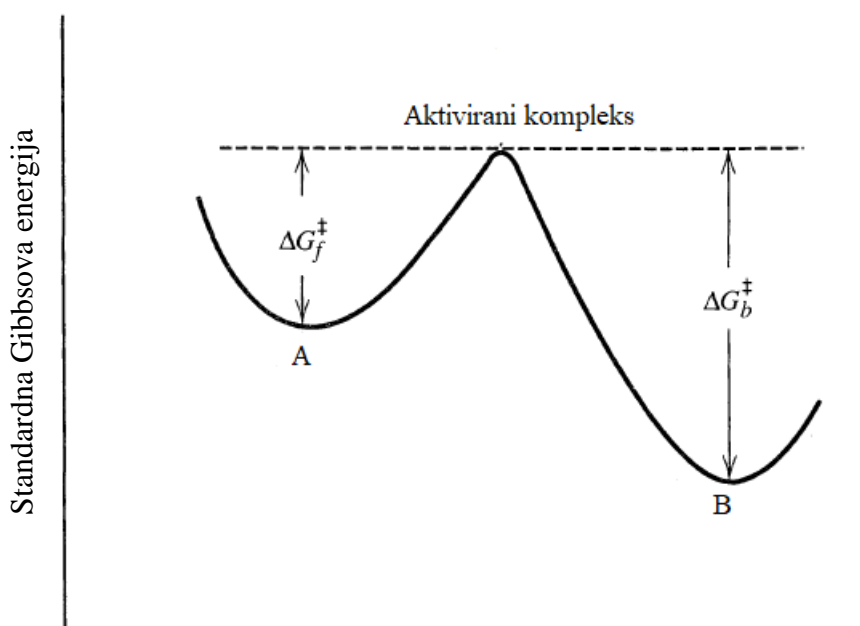
Slika 1: Promjena potencijalne energije tijekom reakcije u općem slučaju².

Mnogo je istraživanja posvećeno razvijanju teorija koje bi mogle predvidjeti vrijednosti A i E_a za dani kemijski sustav te najvažnija od tih teorija, koja je kasnije i prilagođena uvjetima

elektrokemijskih reakcija je teorija prijelaznog stanja. Prošlo je nekoliko desetljeća od Arrheniusovog uvođenja empirijske jednadžbe do 1935. godine kad su Henry Eyring, Meredith Gwynne Evans i Michael Polanyi izveli Eyringovu jednadžbu kao egzaktni analog jednadžbe (2.7). Njihova je jednadžba utemeljena na spoznajama statističke termodinamike te postavlja temelje teorije prijelaznog stanja.

$$k = \kappa \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad (2.8)$$

Gdje k predstavlja Boltzmannovu, a h Planckovu konstantu. Za izvod jednadžbe (2.8) potrebno je razmotriti idealni sustav u kojemu su dvije tvari A i B povezane jednomolekulskim jednadžbama.



Slika 2: Standardne Gibbsove energije aktivacije tvari A i B u monomolekularnoj reakciji.²

Kada se sustav nalazi u ravnotežnom stanju moguće je izračunati koncentraciju kompleksa pomoću standardnih Gibbsovih energija aktivacije:

$$\frac{[Kompleks]}{[A]} = \frac{\gamma_A/C^0}{\gamma_{\ddagger}/C^0} K_f = \frac{\gamma_A}{\gamma_{\ddagger}} e^{-\Delta G_f^{\ddagger}/RT} \quad (2.9)$$

$$\frac{[Kompleks]}{[B]} = \frac{\gamma_B/C^0}{\gamma_{\ddagger}/C^0} K_b = \frac{\gamma_B}{\gamma_{\ddagger}} e^{-\Delta G_b^{\ddagger}/RT} \quad (2.10)$$

Zbog pretpostavke idealnog sustava aktivacijski koeficijenti $\gamma_{\ddagger}, \gamma_A, \gamma_B$ iznose 1 pa se pokrate iz gornjih jednadžbi. Pomoću uspostavljenih zasebnih relacija između kompleksa te tvari A i B, moguće je izvesti koeficijente brzina pretvorbe A u B i obratno. Čestice kompleksa koje su nastale iz A ne prelaze sve u B već se odvijaju četiri različita puta reakcija: Kompleks koje nastao iz A se može raspasti natrag u A, što se označi s bezdimenzijskom veličinom f_{AA} , ili može nastati B što je dano s f_{AB} . Za komplekse koji su nastali iz B imamo ekvivalentno f_{BB} i f_{BA} . Zbroj te četiri vrijednosti mora iznositi 1. Koeficijent brzine raspada kompleksa u A ili B je označen s k' . Uz pomoć navedenih veličina mogu se pisati koeficijenti brzina reakcija:

$$k_f = k' f_{AB} \frac{[Kompleks]}{[A]} \quad (2.11)$$

$$k_b = k' f_{BA} \frac{[Kompleks]}{[B]} \quad (2.12)$$

U ravnotežnom slučaju te reakcije moraju imati istu brzinu pa vrijedi da je f_{AB} jednak f_{BA} . Ta se dva člana računaju kao polovica transmisijskog koeficijenta κ , kojeg je moguće izračunati statističkim metodama i može imati vrijednost između 0 i 1. Sređivanjem jednadžbi (2.9) i (2.10) te uvrštavanjem dobivenih relacija za koncentracije u (2.11) i (2.12) se dobiva:

$$k_f = \frac{\kappa k'}{2} e^{-\Delta G_f^{\ddagger}/RT} \quad (2.13)$$

$$k_b = \frac{\kappa k'}{2} e^{-\Delta G_b^{\ddagger}/RT} \quad (2.14)$$

Za jednostavne slučajeve se može pokazati da je k' jednak $2kT/h$ što uvrštavanjem u (2.13) (2.14) daje jednadžbu (2.8)^{2,3}.

Iako je za ovaj izvod promatran sustav u ravnoteži, rezultat vrijedi i za sustav izvan ravnoteže jer konstante brzine reakcija ne ovise o koncentracijama vrsta u sustavu već su za danu temperaturu i tlak stalne.

2.2 Osnove elektrokemijskih reakcija

Prilagodбом termodinamičkih jednadžbi za ravnotežno stanje na sustav elektrokemijskih reakcija se dobiva Nernstova jednadžba, koja u općem slučaju:



Ima oblik:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[O]}{[R]} \right) \quad (2.15)$$

Osim Nernstove jednadžbe, teorija elektrodne kinetike mora biti i u skladu s Tafelovom jednadžbom koja opisuje ovisnost struje o potencijalu:

$$\eta = a + b \ln(i) \quad (2.16)$$

Faktori a i b će kasnije biti zamjenjeni egzaktinim izrazima.

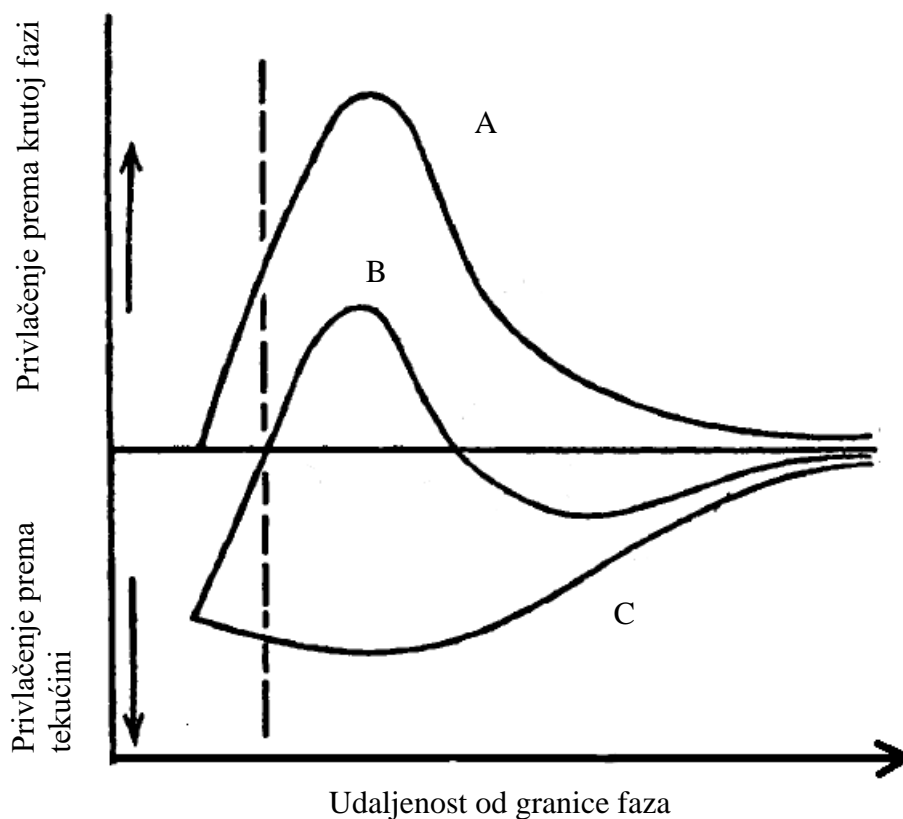
U elektrokemijskim sustavima transport mase iz otopine do površine elektroda može ograničavati struju koja teče sustavom. Kako se teorija međufazne kinetike bavi objašnjavanjem ovisnosti struje o faktorima koji određuju gibanje čestica između različitih faza, a utjecaj difuzije se minimizira korištenjem malih struja i učinkovitim mješanjem otopine. Utjecaj difuzije na brzinu elektrokemijske reakcije će biti ukratko predstavljen kasnije.

Prije obrade Butler-Volmerovog modela nužno je ukratko predstaviti uvjete na granici faza između elektrode i otopine koje je J. A. V. Butler sam razmatrao u razvoju spomenutog modela⁴.

2.3 Uvjeti na granici faza

Privlačne sile u kristalu ili metalu se protežu i malo izvan granice same krutine te time tvore polje sile. Radi se o lokaliziranim silama koje su relativno jake blizu same granice faza te uzrokuju organizaciju molekula u tom dijelu prostora, a s povećanjem udaljenosti brzo gube na važnosti. Otapanjem nabijene vrste u tekućini dolazi do ostvarivanja privlačnih interakcija

između iona i molekula tekućina. Na granici faza je ukupni vektor tih interakcija usmjeren prema otopini jer se sve molekule otapala nalaze s iste strane iona.. Kako molekula odlazi sve dalje od granice faza u otopinu, tako i rezultantna privlačna sila otopine na nju pada jer se povećavaju doprinosi u suprotnome smjeru. Ta dva faktora definiraju rad koji je potreban da molekula pređe iz jedne faze u drugu.



Slika 3: Ovisnost privlačnih sila krute i tekuće faze na česticu blizu granice faza o udaljenosti. Slovom A je označena krivulja ovisnosti privlačne sile krute faze na česticu, slovom C krivulja privlačne sile tekućine, a slovom B rezultanta te dvije sile⁴.

Kao što je vidljivo sa slike 3, potreban je određeni rad kako bi čestica prešla iz jedne u drugu fazu. Sam smjer kretanja je određen uvjetima u danom sustavu. U sustavima koje proučavamo taj će rad biti električna energija.

2.4 Butler-Volmerov model

Reakcijama u ravnoteži (2.14) možemo pripisati brzine v_f za unaprijednu i v_b za unazadnu reakciju. Kao što je uočljivo iz poglavlja 2.3, udaljenost od granice faza je važan faktor za

teoriju nehomogene kinetike pa će koncentracije u sljedećem izvodu biti označene kao $C(x)$, gdje će vrijednost u zagradi simbolizirati udaljenost od površine. Brzine reakcija mogu se pisati kako slijedi:

$$v_f = k_f C_o(0) = \frac{i_c}{nFA} \quad (2.17)$$

$$v_b = k_b C_R(0) = \frac{i_a}{nFA} \quad (2.18)$$

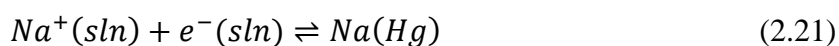
Gdje su i_c kationska, a i_a anionska struja, a A predstavlja jediničnu površinu. Izrazi za ukupnu brzinu i struju se dobiju oduzimanjem jednačbe (2.18) od (2.17):

$$v = v_f - v_b = k_f C_o(0) - k_b C_R(0) = \frac{i}{nFA} \quad (2.19)$$

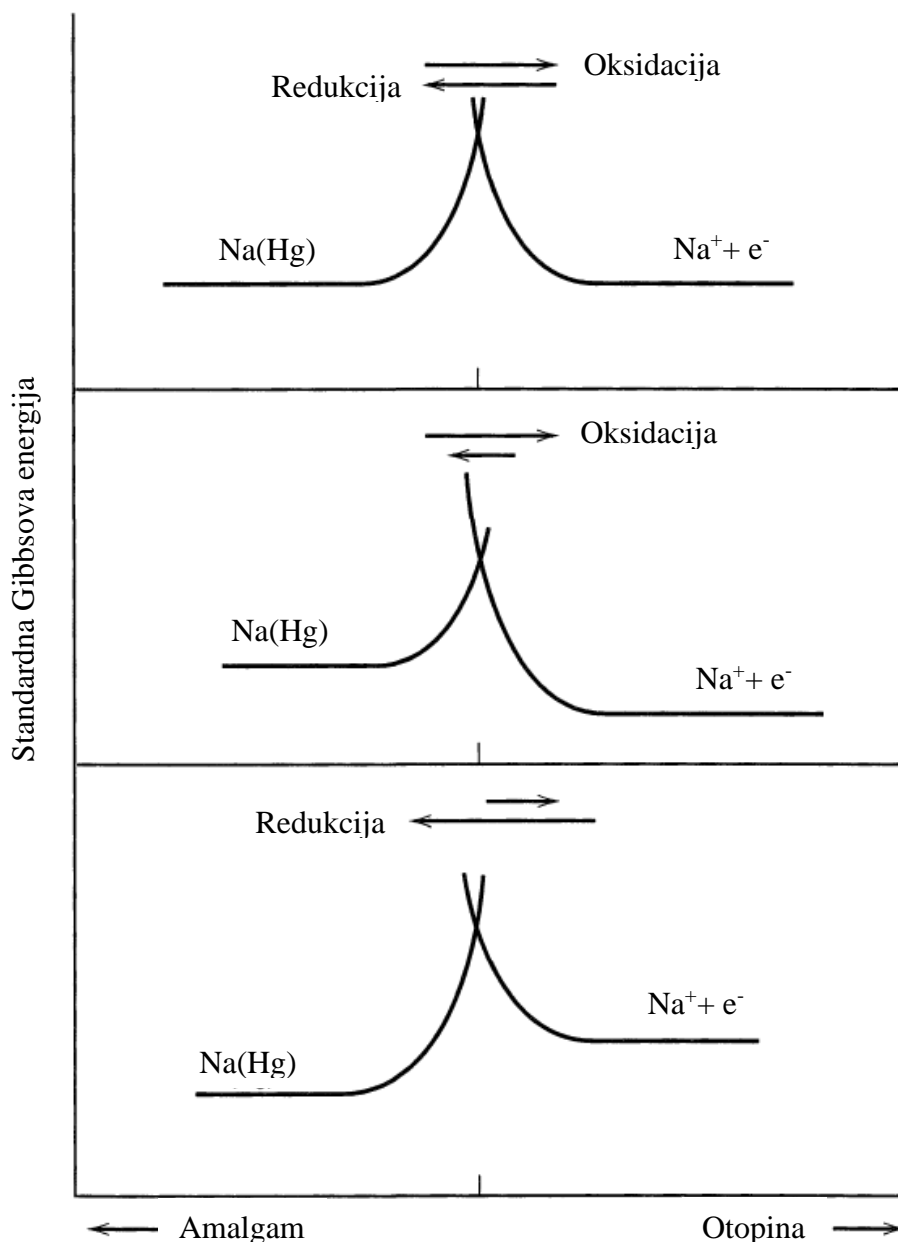
$$i = i_c - i_a = nFA[k_f C_o(0) - k_b C_R(0)] \quad (2.20)$$

2.4.1 Efekti potencijala na energijske barijere

Za razliku od kemijskih reakcija u otopinama, gdje je energijska barijera praktično konstantna, energijska barijera elektrokemijskih reakcija ovisi o električnom potencijalu. Razmotrimo sustav u kojemu je živina elektroda uronjena u otopinu natrijevih kationa u acetonitrilu:



Umjesto oblika krivulje reakcije kao na slici 1, ovdje kao reakcijsku koordinatu uzimamo udaljenost jezgre natrija od granice faza te grafovi standardne Gibbsove energije izgledaju kao na slici 4.



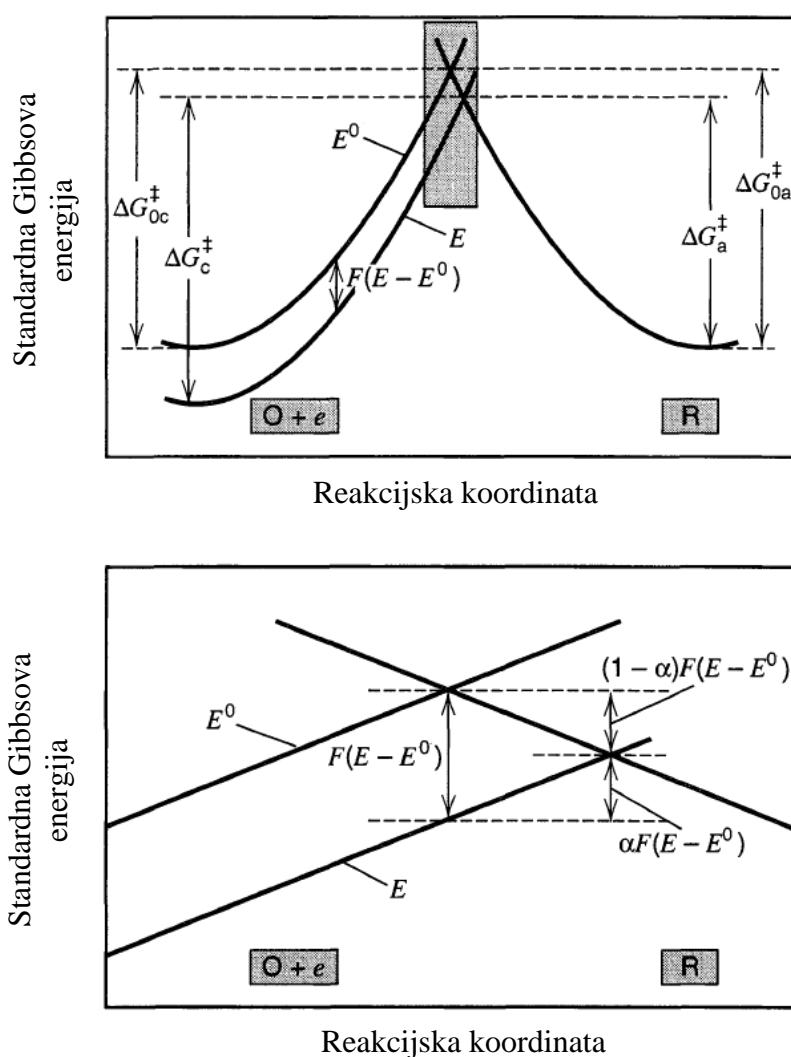
Slika 4: Pojednostavljeni prikaz promjena standardnih Gibbsovih energija tijekom faradayskih procesa na elektrodi. Redom odozgo prema dolje imamo prikaz za slučaj ravnoteže, pri pozitivnijem potencijalu od ravnotežnog te negativnijem potencijalu od ravnotežnog².

Sa slike 4 je vidljivo da se energije svake vrste ne mijenjaju značajno dok se nalaze daleko od granice faza, ali s približavanjem njihova energija raste zbog narušavanja povoljnih interakcija sa otapalom ili atomima u elektrodi. Sjecište te dvije krivulje predstavlja energijsku barijeru potrebnu za prelazak između faza.

2.4.2. Jednoelektronski procesi u jednom koraku

Koristeći prikazan kvalitativni opis utjecaja potencijala na brzinu i smjer elektrodnih reakcija, može se govoriti o kvantitativnom opisu za određeni proces. Prvo će se govoriti o jednoelektronskim procesima u jednom koraku, poput onog u jednadžbi (2.14) gdje je $n = 1$. Potrebno je pretpostaviti isti oblik krivulja ovisnosti standardnih Gibbsovih energija o udaljenosti od granice faza kao i na slici 4. Referentna točka za potencijal u razvoju Butler-Volmerovog modela će biti standardni potencijal elektrode E^0 . Razlog tomu je nemogućnost definiranja ravnotežnog potencijala sustava bez para elektroda.

Slika 5: Utjecaj promjene potencijala na standardne Gibbsove energije oksidacije i redukcije.



Donji okvir je približni prikaz označenog područja na gornjem grafu².

Kao što je vidljivo sa slike 5, promjena potencijala za ΔE na novu vrijednost E , relativna energija elektrona u elektrodi se promjeni za $-F\Delta E$, što dovodi do pomaka lijeve krivulje. U slučaju na slici 5 imamo prikaz pomaka za pozitivni ΔE . Vidljivo je da se vrijednost Gibbsove energije aktivacije za anodni proces smanjila za iznos koji se piše kao $(1-\alpha)$ (2.22). α je koeficijent prijenosa i nalazi se u rasponu između 0 i 1. Predstavlja mjeru simetrije energijske barijere i ovisi o nagibu krivulja u blizini sjecišta.

$$\Delta G_a^\ddagger = \Delta G_{0a}^\ddagger - (1 - \alpha)F(E - E^0) \quad (2.22)$$

Sa slike 5 je također vidljivo:

$$\Delta G_c^\ddagger = \Delta G_{0c}^\ddagger - \alpha F(E - E^0) \quad (2.23)$$

Uvede se Eyringov izraz za konstante brzina reakcije (2.8):

$$k_f = A_f e^{-\Delta G_c^\ddagger/RT} \quad (2.24)$$

$$k_b = A_b e^{-\Delta G_a^\ddagger/RT} \quad (2.25)$$

Sada se u te jednažbe uvrste izrazi (2.22) i (2.23):

$$k_f = A_f e^{-\Delta G_{0c}^\ddagger/RT} e^{-\alpha f(E-E^0)} \quad (2.26)$$

$$k_b = A_b e^{-\Delta G_{0a}^\ddagger/RT} e^{(1-\alpha)f(E-E^0)} \quad (2.27)$$

Gdje je $f = F/RT$. Prva dva člana tih jednažbi nisu ovisna o potencijalu i predstavljaju konstantu brzine reakcije pri E^0 . Uvrštavanjem dobivenih izraza u (2.20) i sređivanjem dobiva se:

$$i = F A k^0 [C_o(0) e^{-\alpha f(E-E^0)} - C_R(0) e^{(1-\alpha)f(E-E^0)}] \quad (2.28)$$

Čime je izveden opći oblik Butler-Volmerove jednadžbe^{2,5}. Uvedeni član k^0 se naziva standardna konstanta brzine reakcije i predstavlja termodinamičku konstantu koja opisuje brzinu reakcije redoks para. Kada je k^0 velik, sustav brzo dolazi u stanje ravnoteže i obratno. Ako se pretpostavi specijalni slučaj u kojemu u ravnotežnim uvjetima su koncentracije reaktanta i produkta jednake, vrijedi i $E = E^0$ te $k_f = k_b$. Iz toga je vidljivo da u jednadžbama (2.26) i (2.27) je moguće supstituirati prva dva člana jedinstvenom konstantom k^0 .

2.4.3 Ravnotežni uvjeti

Kada se postigne ravnoteža i struja više ne teče sustavom, elektrode imaju potencijal određen koncentracijama reaktanta i produkta u otopini, kao što je to dano Nernstovom jednadžbom. Kako su u ravnoteži koncentracije O i R jednake u otopini kao i na granici faza, možemo sređivanjem jednadžbe (2.28) i uvrštavanjem $i = 0$ i time $E = E_{rav}$ dobiti:

$$e^{f(E_{rav}-E^0)} = \frac{[O]}{[R]} \quad (2.29)$$

što je zapravo samo eksponencijalni oblik Nernstove jednadžbe:

$$E_{rav} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[O]}{[R]} \right) \quad (2.30)$$

Time je Butler-Volmerov model usklađen s termodinamičkim opisom sustava i također je omogućena usporedba elektrokemijskih procesa s procesima otapanja tvari u otopinama. Kao primjer se može navesti otapanje soli u vodi gdje u otopini imamo pozitivno nabijene metalne ione i anione. Čisti metali nisu topljivi u vodi, ali s dovoljnim naponom ih je moguće prevesti u katione koji lako prelaze u otopinu⁶.

Iako je u ravnotežnom stanju ukupna struja jednaka nuli, u sustavu svejedno imamo uravnoteženu faradajsku aktivnost koju se može izražavati u obliku struje izmjene i_0 . Može se izvesti:

$$i_0 = F A k^0 [O]^{(1-\alpha)} [R]^\alpha \quad (2.31)$$

Iz čega je vidljivo da je i_0 proporcionalna s k^0 te se kinetički izrazi za standardnu konstantu brzine reakcije mogu zamjeniti s izrazima s i_0 . Kako bi se podaci iz različitih mjerenja lakše uspoređivali, obično se navodi gustoća struje izmjene:

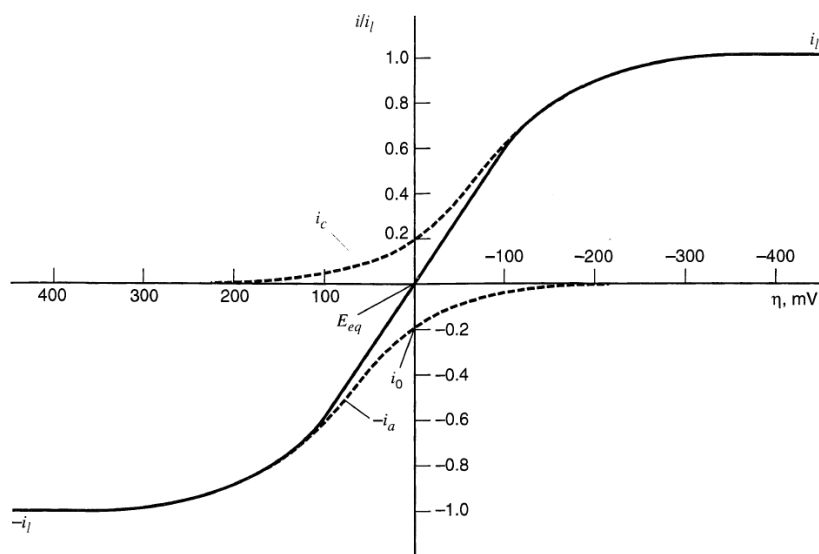
$$j_0 = \frac{i_0}{A} \quad (2.32)$$

2.4.4 i_0 - η jednadžba

Glavna prednost s i_0 umjesto k^0 je mogućnost izražavanja odstupanja od ravnoteže pomoću prenapona umjesto standardnog potencijala E^0 . Dijeljenjem jednadžbe (2.28) s (2.31) uz uvođenje $\eta = E - E^0$ te sređivanje dobija se:

$$i = i_0 \left(\frac{C_O(0)}{[O]} e^{-\alpha f \eta} - \frac{C_R(0)}{[R]} e^{(1-\alpha) f \eta} \right) \quad (2.31)$$

Lako je uočljivo da prvi član u zagradi opisuje kationsku, a drugi anionsku komponentu struje. Zbog prirode sustava kojega se proučava, i_0 i k^0 su praktično konstante kojima je sustav opisan⁷. Opis dan jednadžbom (2.31) je prikazan i na slici 6. Puna krivulja prikazuje ukupnu struju u sustavu i predstavlja zbroj kationskog i anionskog doprinosa. Unatoč eksponencijalnim članovima za velike vrijednosti η se krivulje izravnavaju i postižu konstantnu vrijednost. Razlog tomu ne treba tražiti u heterogenoj kinetici, već u difuziji reaktanata u otopini, koja postaje ograničavajući faktor.



Slika 6: i_0 - η krivulje za sustav dan jednadžbom (2.14) uz $n = 1$. $\alpha = 0,5$, $T = 298\text{K}$, $i_0/i_l = 0,2$.²

2.4.5. Aproksimacije i_0 - η jednadžbe

Ovisno o uvjetima i aproksimacijama koje je moguće uvesti pri promatranju određene vrste sustava, jednadžbu (2.31) je moguće prikladno pojednostaviti. Pa tako sustav u kojemu se mogu otopina dobro miješa i struja je mala, čime se difuzijski i ostali efekti transfera mase mogu zanemariti, jer se koncentracije na granici faza ne razlikuju znatno od onih u otopini, moguće je opisati sljedećim izrazom:

$$i = i_0 \left(e^{-\alpha f \eta} - e^{(1-\alpha) f \eta} \right) \quad (2.32)$$

što predstavlja povijesni izraz Butler-Volmerove jednadžbe. Primjenjiva je na sustave gdje je struja manja od 10% granične struje i_l .

Pri velikim η jedan od eksponencijalnih članova postaje zanemariv. Za jako negativne vrijednosti i poštujući navedene uvjete aproksimacije jednadžbu (2.32) možemo pisati izostavljajući drugi član:

$$i = i_0 e^{-\alpha f \eta} \quad (2.32)$$

ili u logaritamskom obliku:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln(i_0) - \frac{RT}{\alpha F} \ln(i) \quad (2.33)$$

što odgovara Tafelovoj jednadžbi (2.16), ako se uvedu odgovarajuće supstitucije za a i b . Zaključak je da Tafelov izraz je valjan za sustave u kojima povratna reakcija jako malo doprinosi ukupnoj struji.²

2.4.6. Brze reakcije i reverzibilni uvjeti

Osim graničnih uvjeta gdje je primjenjeni napon velik, važno je razmotriti i sustave koji ne zahtjevaju značajniji napon i time granične uvjete za mali η . Za postizanje takvih uvjeta je potrebna velika struja izmjene, a time i velika standardna konstanta brzine reakcije k^0 . Raspisivanjem jednadžbe (2.31) kako slijedi:

$$\frac{i}{i_0} = \frac{C_o(0)}{[O]} e^{-\alpha f \eta} - \frac{C_R(0)}{[R]} e^{(1-\alpha) f \eta} \quad (2.34)$$

gdje lijeva strana jednadžbe teži u nulu zbog $i_0 \gg i$. Sređivanjem tog izraza i supstitucijom iz eksponencijalnog oblika Nernstove jednadžbe (2.29) dobija se:

$$\frac{C_o(0)}{C_R(0)} = e^{f(E_{rav} - E^0)} e^{f(E - E_{rav})} \quad (2.35)$$

$$\frac{C_o(0)}{C_R(0)} = e^{f(E - E^0)} \quad (2.36)$$

Uređivanjem (2.36) može se dobiti:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_o(0)}{C_R(0)} \right) \quad (2.37)$$

Čime je dokazano da elektrodni potencijal i površinske koncentracije reaktanata su povezane Nernstovim izrazom, neovisno o struji koja teče sustavom. Kinetički parametri nisu prisutni jer se reakcija odvija toliko brzo da se može pretpostaviti da su koncentracije na površini i potencijal uvijek u ravnoteži. Ovime se dolazi i do elektrokemijske definicije reverzibilnog (Nernstovog) sustava. Radi se o sustavu u kojemu su redoks reakcije na granicama faza dovoljno brze da se ne uočavaju bilo kakvi aktivacijski efekti.²

2.4.7. Efekti transfera mase

Do sada je bilo riječi o sustavima gdje je brzina kontrolirana samom prirodom redoks procesa, ali elektrokemijske reakcije podliježu i utjecajima difuzije te omskom otporu elektrolita. Istraživanju procesa u kojima difuzija uz elektrodne procese također igra važnu ulogu se posvetio J. E. B. Randles u svome radu⁸ iz 1947. godine. Osnova njegova pristupa je primjena malog alternirajućeg potencijala na mikro-elektrodu na čijoj površini je reakcija blizu ravnotežnog stanja. Tim pristupom je došao do relacija:

$$R_r = \frac{RT}{n^2 F^2 AC} \left(\sqrt{\frac{2}{\omega D}} + \frac{I}{k^0} \right) \quad (2.38)$$

$$C_r = \frac{n^2 F^2 AC}{RT} \left(\sqrt{\frac{2D}{\omega}} \right) \quad (2.39)$$

kojima su dani otpor i kapacitet sustava. I predstavlja vektor struje. Kako su R_r i C_r mjerljive veličine, moguće je izračunati k^0 sustava.

Također, moguće je dobiti potpuniju i - η jednadžbu koristeći empirijske izraze:

$$\frac{C_O(0)}{[O]} = 1 - \frac{i}{i_{l,c}} \quad (2.40)$$

$$\frac{C_R(0)}{[R]} = 1 - \frac{i}{i_{l,a}} \quad (2.41)$$

supstitucijom odgovarajućih članova u (2.31) s navedenim realcijama dobiva se:

$$i = i_0 \left[\left(1 - \frac{i}{i_{l,c}} \right) e^{-\alpha f \eta} - \left(1 - \frac{i}{i_{l,a}} \right) e^{(1-\alpha) f \eta} \right] \quad (2.42)$$

Navedeni se izraz može preurediti u eksplicitni oblik te linearizirati u skladu s danim eksperimentalnim uvjetima.

2.5. Primjene i limitacije Butler-Volmerova modela

Butler-Volmerov model se koristi kao polazna točka mnogih elektrokemijskih istraživanja. Kratko će se predstaviti nekoliko primjera radova povezana s razvojem baterija i gorivih ćelija kao tehnologija koje će biti ključne u daljnjem napretku ekoloških rješenja i održivom razvoju.

2.5.1. Kinetika oksidacije i dobivanja vodika na platinskoj elektrodi

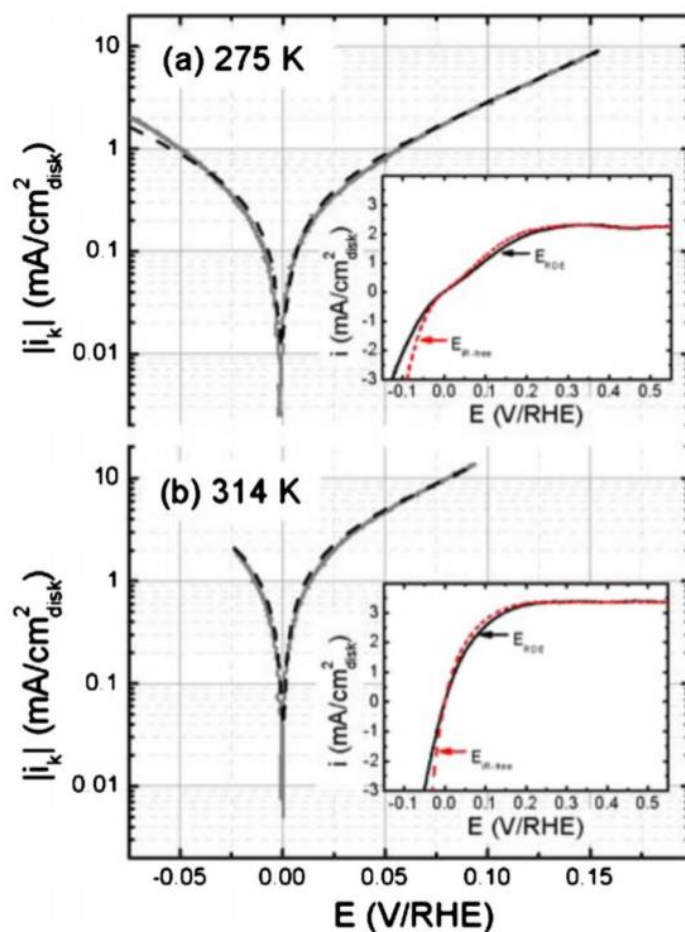
U radu¹³ se razmatraju kinetički aspekti reakcija u PEMFC (*proton exchange membrane fuel cell*) gorivim ćelijama u kiselim i alkalnim uvjetima. Većina istraživanja se koncentriira na reakciju redukcije kisika jer spora kinetika te reakcije uzrokuje više od 50% gubitaka energije u PEMFC. Iz relacije (2.28) je vidljivo da spora kinetika, tj. mala konstanta brzine reakcije iziskuje primjenu velikoga potencijala kako bi sustavom tekla značajna struja. Kinetika te reakcije je spora i u baznim i u kiselim uvjetima, čak i kada se koriste elektrode s velikim

količinama platine, koja je jedna od najboljih katalizatora navedene reakcije, kako u kiselim tako i u baznim uvjetima. Gubitci u alkalnim gorivim ćelijama i alkalnim membranskim gorivim ćelijama (AFC/AMFC) su zato slični kao i za PEMFC.

S druge strane, reakcija oksidacije vodika je u PEMFC ćelijama toliko brza da ne izaziva bilo kakve značajne gubitke. Kako je za brze reakcije i vrijednost struje izmjene i_0 jako velika, dolazi do problema pri mjerenju njene vrijednosti. Taj problem može se zaobići proučavanjem kinetike reakcije oksidacije vodika u alkalnim uvjetima, gdje su mjerene struje izmjene za dva reda veličine manje od onih u kiselim uvjetima, što omogućuje kvantitativni opis kinetike procesa u KOH. Iako su slična mjerenja već provedena te su dobiveni rezultati gustoće struje izmjene bili reda veličine $j_0 = 1 \text{ mA/cm}^2$, daljnja razmatranja mehanizma i struja izmjene na industrijskih važnim platinskim katalizatorom s ugljikom kao nosačem u alkalnim uvjetima nisu provedena. Zato se u navedenom radu ispituje kinetika oksidacije i dobivanja vodika u alkalnim uvjetima ($c(\text{KOH}) = 0,1 \text{ mol/dm}^3$) na Pt/C i polikristalnoj platinskoj elektrodi pri različitim temperaturama, koristeći RDE (rotating disc electrode). Dobivene struje izmjene se modeliraju Butler-Volmerovom relacijom uz korištenje $\alpha = 0,5$ te se razmatra mogući mehanizam reakcije.

Mjerenja su provedena u staklenoj ćeliji uronjenoj u vodenu kupku željene temperature. Elektrode su spojene na rotor i uronjene u otopinu čistog KOH. Zasićena kalomelova elektroda je korištena kao referentna elektroda, ali svi rezultati su navedeni u odnosu na reverzibilnu vodikovu elektrodu (RHE). Nakon što se elektrolit zasitio čistim vodikom, određene su polarizacijske krivulje u rasponu od $-0,08 \text{ V}$ do $1,0 \text{ V}$ u odnosu na RHE, pri različitim brzinama okretaja. Vrijednosti struje izmjene su dobivene usklađivanjem eksperimentalnih podataka s Butler-Volmerovom jednačbom uz provođenje korekcije za otpor elektrolita. Dobiveni rezultati su prikazani na slici 7.

Iako je kinetika reakcije i u alkalnim uvjetima prebrza za potpun opis mehanizma reakcije, vidljiva je dobra usklađenost s Butler-Volmerovim modelom, što ukazuje na činjenicu da spori korak reakcije uključuje prijenos elektrona te se kinetika reakcije može opisati Butler-Volmerovim modelom. Korištenjem Pt/C elektrode dobiveni su rezultati vrlo slični onima na slici 7, što ukazuje na mogućnost komercijalnog upotrebljavanja AFC i AMFC tehnologije.



Slika 7: Struje izmjene za oksidaciju i dobivanje vodika na polikristalnoj platinskoj elektrodi ($c(\text{KOH}) = 0,1 \text{ mol/dm}^3$) (puna siva linija) te njihovo slaganje s Butler-Volmerovom jednačbom (iscrtkana crna crta). Korekcije za nekompensirani otpor elektrolita je primijenjen na polarizacijske krivulje, što je prikazano u na grafovima desno. Crvena linija predstavlja polarizacijske krivulje prije, a crna nakon korekcije.¹³

Iako u alkalnim uvjetima oksidacija vodika teče mnogo sporije nego u kiselim uvjetima s Pt/C elektrodom kao anodnim katalizatorom, što uzrokuje veće troškove nego u slučaju PEMFC, alkalni uvjeti omogućuju korištenje puno jeftinijih katalizatora za redukciju kisika. Ključan korak prema komercijalnoj isplativosti ove tehnologije je stoga razvoj jeftinih anodnih katalizatora za oksidaciju vodika u alkalnim uvjetima koji mogu dati rezultate na razini platinskih katalizatora u PEMFC.

2.5.2. Model u krute međufaze

Elektrodna kinetika alkalijskih i zemnoalkalijskih metala u nevedenim sustavima je do sada analizirana Butler-Volmerovom jednačbom, uz pretpostavku da je transfer elektrona sa metala na ione u otopini spori korak.¹⁴ Postoje međutim eksperimentalni podaci koji ukazuju na potrebu za uvođenjem složenijeg modela za opis kinetičkih svojstava sustava. Kao primjer se može navesti reakcija:



Iznos anodnog koeficijenta prijenosa za takve reakcije je u mnogim radovima¹⁵⁻¹⁷ određen da se nalazi u intervalu 0,45-0,13. U nekim je sustavima snažno ovisio o koncentraciji iona u otopini, u drugima je bio gotovo neovisan. Zbog navedenih nedosljednosti elektrokemijskog ponašanja elemenata prve i druge skupine u nevedenim medijima, potreban je razvoj modela koji će preciznije opisati kinetiku navedenih sustava. U radu E. Peled¹⁴ postavlja se model za opis nevedenih baterijskih sustava (NBS).

U ranijim radovima¹⁸ je uočen je površinski sloj debljine 15-25 Å kojime se metali s bloka presvlače pri uranjanju u otopinu. Taj površinski sloj sastoji se od netopljivih produkata reakcije metala sa otopinom i predstavlja međufazu između metala i otopine. Međufaza ima svojstva krutog elektrolita, kroz koji elektroni ne mogu proći te se zato naziva „*Solid Electrolyte Interphase*“ (SEI). Postojanje SEI sloja sprječava direktni kontakt metala s otopinom. Očito je da su elektrokemijska svojstva sustava određena svojstvima međufaze, od kojih su najvažnija debljina sloja, učestalost kristalnih defekata, poroznost kristala i veličina kristalne ćelije.

Kako je ključna pretpostavka Butler-Volmerove kinetike da je prijenos jednoga elektrona spori korak reakcije, a opisani slučaj zbog SEI sadrži mnoge druge korake, moguće je da nevedena pretpostavka nije ispravna i time da sustav ne slijedi Butler-Volmerovu kinetiku. U ovome radu se neće ulaziti u detaljnu raspravu o opisima kinetike ovakvih slučajeva, ali će se navesti jedan primjer koji ilustrira srž problema.

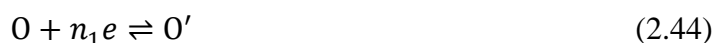
Poznato je da ionske krutine jako slabo vode struju. Međutim, u slučaju da kristalna međufaza sadrži Schottkyeve defekte rešetke, moguće je da vodi struju postepenim seljenjem iona u susjedne im šupljine, ostavljajući šupljinu iza sebe koju zatim popunjava sljedeći ion odgovarajućeg naboja. Ako su šupljine slabo zastupljene u SEI, struja će sporo teći preko međufaze i taj će proces postati spori korak reakcije. Tada kinetiku reakcije više neće biti moguće opisati Butler-Volmerovim modelom.

Zaključno, za daljnji razvoj NBS tehnologije, potrebno je koristiti SEI model za opis kinetike sustava kako bi se stekli ključni uvidi u svojstva međufaze i time mogle poboljšati mogućnosti nevodenih baterijskih sustava koji uključuju elemente s-bloka.

2.6. Mehanizmi u više koraka

Koristeći razvijeni Butler-Volmerov model koji opisuje jednostavan proces koji uključuje jedan korak i jedan elektron, opisati će se procesi koji uključuju više elektrona i koraka kako bi se steklo potpunije razumijevanje elektrokemijske kinetike. U procese s više koraka će se ubrajati svi procesi koji obuhvaćaju više različitih kemijskih procesa ili oni u kojima je jedna vrsta uključena u više prijenosa naboja. Čak i reakcije koje naizgled uključuju samo jedan korak, poput redukcije srebrova kationa, potrebno je promatrati kao mehanizam s više koraka jer uključuje prijenos naboja, čime nastaje atom srebra te kristalizaciju tijekom kojeg se jedan atom uklapa u već formiranu kristalnu rešetku.

Prije proučavanja specifičnih generalnih slučajeva za nekoliko vrsta složenijih mehanizama je potrebno je usporediti homogene i heterogene mehanizme u jednom ključnom aspektu. Proučavajući kinetiku neke homogene reakcije, važno je definirati spori korak tj. onaj koji određuje brzinu kemijske reakcije jer se svi ostali koraci događaju brže. U heterogenoj kinetici je moguće da jedan od koraka koji uključuje prijenos naboja predstavlja spori korak. Ovdje će biti predstavljeni samo takvi mehanizmi jer je spori korak presudan u opisu kinetike cijele reakcije. Također, široko je prihvaćeno da su elementarni prijenosi naboja prijenosi samo jednog elektrona. Ukoliko mehanizam obuhvaća n prijenosa elektrona, tada se sastoji od barem n koraka među kojima je jedan spori korak. Tako za hipotetsku reakciju (2.14) može se pretpostaviti mehanizam:



gdje su redom dani koraci koji prethode sporom koraku, sažeto zapisani u ukupnoj reakciji (2.44), pa (2.45) koji predstavlja spori korak te na kraju koraci koji slijede spori korak. Vrijedi $n = n_1 + n_2 + 1$. Prilagodбом једнадžbe (2.28) za ovaj slučaj može se pisati:

$$i = nFAk_{rds}^0 [C_{O'}(0)e^{-\alpha f(E-E_{rds}^0)} - C_{R'}(0)e^{(1-\alpha)f(E-E_{rds}^0)}] \quad (2.47)$$

gdje se izraz za struju koraka koji određuje brzinu reakcije (rate-determining step, RDS) množi s brojem koraka koji sudjeluju u mehanizmu koji se promatra jer svaka pojedinačna reakcija (2.45) dovodi do izmjene n elektrona. Kako $C_{O'}(0)$ i $C_{R'}(0)$ ne ovise samo o difuziji i kinetici heterogene reakcije već i o svojstvima prethodnih i sljedećih koraka mehanizma, račun može postati nepregledno kompliciran. Ovdje se zato neće razvijati opća jednađba za sve složene mehanizme već će se dati pregled nekoliko čestih slučajeva.

2.6.1. *Procesi od više koraka u ravnoteži*

Nužan uvjet da bi ukupni proces mogao biti u ravnoteži je ravnoteža svakog zasebnog koraka. Stoga vrijedi $[O] = [O'] = [O]_{eq}$ te $[R] = [R'] = [R]_{eq}$. Kako vrijedi $i = 0$, možemo pisati jednađbu analognu s (2.29):

$$e^{f(E_{rav} - E_{rds}^0)} = \frac{[O']}{[R']} \quad (2.48)$$

Jednađbu istoga oblika je moguće pisati i za sve korake prije i poslije sporog koraka uz uvrštavanje prikladnih potencijala te množenja eksponenta s odgovarajućim brojem koraka.

2.6.2. *Kvazireverzibilni i ireverzibilni procesi u više koraka*

Iako jednađba (2.47) opisuje spori korak reakcije, vrlo je nepraktična za korištenje jer su struja i konstanta brzine reakcije ovisne o koncentracijama međuprodukta reakcije, čije je koncentracije teško mjeriti. Zato će se za dani mehanizam pokušati izvesti praktičniji oblik te jednađbe pomoću relacija koje povezuju koncentracije reaktanata i produkata s koncentracijama međuprodukata koji su uključeni u heterogeni spori korak reakcije. Ovdje će se dati kratki pregled kinetika nekoliko čestih mehanizama.

(1) Jednoelektronski proces spregnut samo s kemijskom ravnotežom

Uz pretpostavku mehanizma koji uključuje neki broj ravnotežnih reakcija od kojih spori korak jedini uključuje transfer naboja, sustav se može proučavati analogno ravnotežnome

jednoelektronskome procesu u jednome koraku.. Moguće je pitati se zašto je nužno da ostali koraci ne uključuju prijenos naboja da bi se primijenio navedeni pristup. Razlog tomu je mogućnost mjerenja napona ili struje povezanih s transferom naboja. Ako mehanizam uključuje prijenos naboja samo u sporom koraku, tada se mjereni prenapon i posljedično struja koja opisuje kinetiku procesa lako može pripisati samo tome koraku. U protivnom mjerenje potrebnih podataka postaje izrazito komplicirano.

(2) Potpuno ireverzibilan početni korak

Pretpostavi se da je heterogeni prijenos elektrona prvi i spori korak mehanizma:



Kemijski koraci koji slijede nakon (2.49) nemaju utjecaja na brzinu reakcije, već samo dovode do dodavanja n_2 elektrona po molekuli. Iz toga razloga je struja $n = 1 + n_2$ veća od od struje za prvi korak. Ukupna struja je tada dana kako slijedi:

$$i = nFAk^0 C_O(0) e^{-\alpha f(E - E_{rds}^0)} \quad (2.51)$$

(3) Kemijski reverzibilni procesi blizu ravnoteže

Nekoliko elektrokemijskih eksperimentalnih metoda se temelji na primjeni malih perturbacija sustava u ravnoteži. Ako se radi o kemijski reverzibilnom sustavu, te metode omogućavaju mjerenje struje izmjene. Iz toga razloga je potrebno razmotriti svojstva mehanizama u više koraka koji su u ravnoteži. Za primjer se može uzeti mehanizam koji obuhvaća promjenu danu s reakcijama (2.44)-(2.46) te standardnim potencijalom E^0 .

Kao što je već rečeno, u ravnoteži su sve reakcije uključene u mehanizam u ravnotežnom stanju te svaka ima određenu brzinu izmjene. Reakcije prijenosa naboja imaju brzine izmjene izražene kao struje izmjene kao što je to do sada navođeno. Postoji također i brzina izmjene pripisana cijelome mehanizmu, koja se također može izraziti kao struja izmjene. Ako postoji samo jedan spori korak, brzina izmjene je određena tim korakom, što znači da se struju izmjene može pisati kao:

$$i_{rds} = F A k_{rds}^0 C_{O',eq}(0) e^{-\alpha f(E_{eq} - E_{rds}^{0'})} \quad (2.52)$$

što znači da je ukupna struja izmjene n puta veća:

$$i_0 = n F A k_{rds}^0 C_{O',eq}(0) e^{-\alpha f(E_{eq} - E_{rds}^{0'})} \quad (2.53)$$

Sada je važno povezati ravnotežnu koncentraciju međuprodukta s ravnotežnom koncentracijom reaktanta, što je moguće koristeći se relacijom analognoj onoj (2.48):

$$i_0 = n F A k_{rds}^0 [O] e^{-n_1 f(E_{eq} - E_{pret}^{0'})} e^{-\alpha f(E_{eq} - E_{rds}^{0'})} \quad (2.54)$$

Ako se sada cijeli izraz (2.54) pomnoži s 1 zapisanim kao:

$$1 = e^{(n_1 + \alpha) f(E^0 - E^0)} \quad (2.55)$$

te se jednačba uredi, dobije se:

$$i_0 = n F A k_{rds}^0 e^{n_1 f(E_{pret}^{0'} - E^0)} e^{\alpha f(E_{rds}^{0'} - E^0)} [O] e^{-(n_1 + \alpha) f(E_{eq} - E^0)} \quad (2.56)$$

Kako su postignuti ravnotežni uvjeti, primjenjiva je Nernstova relacija. Iz toga razloga se jednačba (2.29) prilagodi za slučaj mehanizma u više koraka tako da se eksponent pomnoži s brojem koraka dobije se:

$$e^{n f(E_{rav} - E^0)} = \frac{[O]}{[R]} \quad (2.57)$$

Ako se cijela ta jednačba potencira s $-(n_1 + \alpha)/n$ te supstituira u jednačbu (2.56) dobije se:

$$i_0 = n F A k_{rds}^0 e^{n_1 f(E_{pret}^{0'} - E^0)} e^{\alpha f(E_{rds}^{0'} - E^0)} [O]^{1 - (n_1 + \alpha)/n} [R]^{(n_1 + \alpha)/n} \quad (2.58)$$

Vidljivo je da su prva dva eksponencijalna člana pri danoj temperaturi konstantna pa se može definirati prividnu standardnu konstantu brzine reakcije danu kao:

$$k_{app}^0 = k_{rds}^0 e^{n_1 f (E_{pret}^0 - E^0)} e^{\alpha f (E_{rds}^0 - E^0)} \quad (2.59)$$

Sada se može pisati:

$$i_0 = nFAk_{app}^0 [O]^{1-(n_1+\alpha)/n} [R]^{(n_1+\alpha)/n} \quad (2.60)$$

Izraz istoga oblika se analogno može izvesti za bilo koji sustav gdje vrijede pretpostavke kemijske reverzibilnosti te postignutog ravnotežnog stanja.

2.7. Mikroskopski opis prijenosa naboja

Do sada su opisani parametri koji omogućuju opis kinetike dane reakcije, ali ne omogućavaju predviđanje kinetike na temelju danih uvjeta. Kako bi se omogućilo predviđanje brzine reakcije na temelju sastava reaktanata i elektroda pri danim uvjetima, potreban je mikroskopski opis utjecaja molekularne strukture na prijenos naboja. Ovdje će se uglavnom govoriti o Marcusovom modelu^{9,12}, kao jednom od prvih modela koji je omogućio kvantitativno proučavanje elektrokemijskih reakcija na mikroskopskoj razini. Razvoj teorije se osim Marcusovih doprinosa temelji na radovima N. S. Husha^{10,11} te Levicha¹⁹, Dogonadzea²⁰ i drugih. Danas je navedena teorija zamijenjena naprednijim metodama, koja zahtijevaju mnogo veću količinu računa i time veću računalnu snagu korištenih računala, ali također omogućavaju puno preciznije i dublje istraživanje procesa.

2.7.1. Osnovna razmatranja i ideje

Do sada se u razmatranjima kinetike koristila teorija prijelaznog stanja te vizualizacije slične onima na slikama 1 i 4 gdje je x os predstavljala reakcijske koordinate kao mjeru ukupne primjene koordinata svih atoma u reaktantima. Crtane su dvije krivulje ovisnosti potencijalne energije, jedna za reaktante i jedna za produkte te se sustav uvijek nalazio na onoj manje energije za dane koordinate. Sjecište tih dviju krivulja je predstavljalo prijelazno stanje. Ovdje će procese biti potrebno promatrati ponešto drugačije. Kako bi se objasnio razlog tomu, pratiti će se Marcusov slijed razmišljanja izložen u njegovu radu.¹²

1952. godine Willard Libby je u svome radu istaknuo da tijekom elektrokemijske reakcije nastaju produkti koji se nalaze u okruženju karakterističnom za reaktante tj. u „krivoj“

solvatacijskoj sferi, što je u skladu s Franck-Codonovim pravilom, koje implicira da je vrijeme potrebno za transfer elektrona puno manje nego ono za pomicanje jezgri te se zato jezgre ne stignu presložiti u novu konfiguraciju. Takav model nije u slaganju sa zapaženjem da se proučavane reakcija prijenosa elektrona reakcije događaju i u mraku. Naime, da bi mogao nastati produkt u visokoenergetskom stanju poput neodgovarajuće solvatacijske sfere nužna je apsorpcija fotona. Rješenje ovog paradoksa se pronalazi u fluktuacijama reakcijskih koordinata oko njihove najvjerojatnije distribucije. Kako proučavani sustav zbog uključivanja i okolnih molekula otapala ima puno veći broj koordinata, moguće je da kroz male promjene njihovih vrijednosti prije dolaska u prijelazno stanje se postigne takva geometrija da je moguć transfer elektrona tijekom kojeg ne dolazi do promjene geometrije, ali također nije potrebno uložiti dodatan rad, jer su geometrije reaktanata i produkata u trenutku prijelaza iste energije. Ideja je zato stvoriti model koji opisuje reakciju koja ide u tri dijela od kojih je prvi male promjene u koordinatama i posljedično energiji reaktanata, zatim prijenos elektrona i time prijelaz u produkte te zatim relaksacija u energetski najpovoljniju geometriju. Pri vizualizaciji navedenog prijenosa nije više dovoljno koristiti jednostavne krivulje i prijelazno stanje predstavljati kao točku, već se definiraju N -dimenzionalne energetske plohe gdje je prijelazno stanje dano $(N-1)$ -dimenzijskom plohom.

2.7.2 Razvoj teorije

Egzaktan izvod relacija koje će biti navedene je izvan obujma ovoga teksta zbog nekoliko korištenih koncepata koji ovdje nisu razjašnjeni, a nisu direktno povezani s tematikom. Unatoč tome, bit će predstavljeno osnovno razmišljanje koje je do tih relacija dovelo.

Kako bi računanje konstante brzine reakcije bilo što jednostavnije otapalo će se promatrati kao dielektrični kontinuum. Dielektrična polarizacija ovisna o položaju u prijelaznom stanju ne predstavlja vrijednost karakterističnu za ravnotežno stanje reaktanata ili produkata, već neko odstupanje od tih vrijednosti. Pretpostavlja se također kvadratna ovisnost standardnih Gibbsovih energija reaktanata i produkata o ukupnoj reakcijskoj koordinati q .

Uz te pretpostavke, potrebno je izračunati standardnu Gibbsovu energiju aktivacije $\Delta_f G^\ddagger$ te funkciju polarizacije $P(r)$. Prvo se pronade reverzibilni put za postizanje prijelaznog stanja i Gibbsova energija koja je za to potrebna. Minimiziranjem te vrijednosti pomoću ograničenja

nametnutih Franck-Codonovim pravilom se nađe polarizacijska funkcija, a time i $\Delta_f G^\ddagger$. Pomoću te vrijednosti je tada moguće izračunati konstantu brzine reakcije:

$$k = A e^{\left(\frac{-\Delta_f G^\ddagger}{RT}\right)} = K_{P,O} v_n \kappa_{el} e^{\left(\frac{-\Delta_f G^\ddagger}{RT}\right)} \quad (2.61)$$

gdje je $K_{P,O}$ konstanta ravnoteže prekursora i predstavlja omjer koncentracije reaktanta u reaktivnoj poziciji blizu elektrode i njegove koncentracije u otopini, v_n se naziva nuklearnim frekvencijskim faktorom i opisuje frekvenciju pokušaja prelaska energetske barijere te preostaje κ_{el} kao elektronski transmisijski koeficijent i povezan je s vjerojatnošću tuneliranja. Gibbsova energija aktivacije za elektrodnu reakciju je dana izrazom:

$$\Delta_f G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{F(E - E^0)}{\lambda} \right)^2 \quad (2.62)$$

što još može biti prošireno s članovima za rad koji opisuju energiju potrebnu za dovođenje reaktanta i produkta iz prosječnog kemijskog okoliša u otopini u specifično okruženje pogodno za transfer elektrona.

$$\Delta_f G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{F(E - E^0) - w_O + w_R}{\lambda} \right)^2 \quad (2.63)$$

Član λ se naziva reorganizacijskom energijom i predstavlja energiju potrebnu za pretvorbu konfiguracije reaktanta i njegove solvatacijske sfere u one produkta. Sastoji se od solvatacijskog i vibracijskog člana.

2.7.3. Predviđanja i važnost Marcusove teorije

Iako je teoretski moguće procijeniti konstantu brzine elektrodne reakcije temeljem formule (2.63) i računanjem predeksponencijalnih faktora te reorganizacijske energije, u praksi je to rijetko primijenjena metoda. Veća važnost Marcusova modela je u fizikalnim i kemijskim uvidima koje pruža. Marcusova teorija primarno omogućuje generalizacije i prilagodbe relacija izvedenih za specifične slučajeve na druge sustave koje uključuju transfer naboja. Kao primjer se može navesti mogućnost računanja transmisijskog koeficijenta α :

$$\alpha = \frac{1}{F} \frac{\partial \Delta G_f^\ddagger}{\partial E} = \frac{1}{2} + \frac{F(E - E^0) - w_O + w_R}{2\lambda} \quad (2.64)$$

Time ne samo da je izračunata vrijednost $\alpha \approx 0,5$ već je uočljivo i da ovisi o potencijalu, dok se u Butler-Volmerovom modelu uzimala konstantna vrijednost.

Osim toga, Marcusova teorija povezuje kinetiku homogenih i heterogenih reakcija istih reaktanta. Uzmimo sljedeću reakciju kao primjer:



Moguće je dobiti relaciju:

$$\sqrt{\frac{k_{ex}}{A_{ex}}} = \frac{k^0}{A_{el}} \quad (2.67)$$

u kojoj A_{ex} i A_{el} predstavljaju predeksponencijalne faktore odgovarajućih reakcija.

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. S. Arrhenius, *Z. phys. Chem.* **4** (1889) 226.
2. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods, Fundamentals and Applications*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York 2001.
3. H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **3** (1935) 107.
4. J. A. V. Butler, *Transactions of the Faraday Society* **19** (1924) 659.
5. K. J. Vetter, *Electrochemical Kinetics*, Academic, New York, 1967, pogl. 2
6. J. A. V. Butler, *Transactions of the Faraday Society* **19** (1924.) 729.
7. P. Delahay, *Double Layer and Electrode Kinetics*, Wiley-Interscience, New York 1965, pogl. 7
8. J. E. B. Randles, *Discussions of the Faraday Society* **1** (1947) 11-17.
9. R. A. Marcus, *Electrochimica Acta* **13** (1968) 995-1004.
10. N. S. Hush, *The Journal of Chemical Physics* **28** (1958) 962-972.
11. N. S. Hush, *Electrochimica Acta* **13** (1968) 1005-1023.
12. R. A. Marcus, *Angewandte Chemie International Edition in English* **32** (1993) 1111-1121.
13. W. Sheng, H.A Gasteiger, Y. Shao-Horn, *Journal of The Electrochemical Society* **11** (2010) 157-166
14. E. Peled. *Journal of The Electrochemical Society* **126** (1971) 2047-2052.
15. J. Jorne, C. W. Tobias, *Journal of The Electrochemical Society* **121** (1974) 994.
16. W. H. Tiedemann, D. N. Bennion, *Journal of The Electrochemical Society* **120** (1973) 1624.
17. J. C. Cessna, *Corrosion (Houston)* **27** (1971) 244.
18. E. Peled, H. Straze, *Journal of The Electrochemical Society* **124** (1977) 1030.
19. V. G. Levich, *Advancements in Electrochemistry and Electrochemical engineering* **4** (1966) 249.
20. R.R. Dogonadze u: N.S. Hush, *Reactions of Molecules at Electrodes*, Wiley-Interscience, New York, 1971.