**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**«Донской государственный технический университет»**

**(дгту)**

**Конспект лекций по дисциплине**

**«Основы электрохимии»**

Ростов-на-Дону

2021

СОДЕРЖАНИЕ

Лекция №1. Предмет и содержание электрохимии……………………….…3

Лекция №2. Основы теории электролитической диссоциации…………….8

Лекция №3. Электропроводность электролитов……………………………16

Лекция №4. Электродное равновесие……………………………………….23

Лекция № 5. Двойной электрический слой и явления адсорбции на границе электрод-раствор……………………………………………………………...36

Лекция №6. Неравновесные электродные процессы. Законы Фарадея и скорость электрохимического процесса…………………………………….43

Лекция №7. Кинетика электродных процессов. Диффузионное перенапряжение………………….……………………………………………………….47

Лекция №8. Кинетика электродных процессов. Теория замедленного разряда…………………………………………………………………………….58

Лекция №9. Кинетика электрохимического восстановления и окисления……...............................................................................................................64

Лекция №10. Анодное растворение и электрохимическая коррозия металлов…………………………………………………………………………….66

Литература…………………………………………………………………….80

## Лекция №1. Предмет и содержание электрохимии.

***Краткие сведения о развитии электрохимии. Окислительно-восстановительные реакции. Роль электрохимических процессов в обработке металлов и других технологиях.***

В 1791 г. итальянский естествоиспытатель Л.Гальвани описал свои опыты по воздействию внешней среды на поведение живых организмов. Он проводил их с использованием в качестве подопытных лягушек. Лягушки прикреплялись одной лапкой к медному крючку, который в свою очередь подвешивался на стальную проволоку. Когда под влиянием внешних воздействий лягушка другой лапкой касалась стальной проволоки, ее сотрясало как будто от электрического разряда. Л.Гальвани сделал вывод, что это поведение является следствием наличия “животного электричества” в лягушке.

А.Вольта, ознакомившись с этим экспериментом, пришел к иному заключению, а именно, что определяющую роль в реакции лягушки играет присутствие в исследуемых опытах разных металлов: меди и стали, а лягушка только играет роль проводника. Для доказательства своей гипотезы он изготовил “батарею” из пластин меди и цинка, и каждую из пластинок отделил от другой прослойкой из материи, смоченной серной кислотой. На концах такой “батареи” (названой впоследствии “вольтовым столбом”) возникала разность потенциалов (напряжение) столь большой величины, что на ее полюсах появлялся искровой разряд. Так был создан первый источник электрического тока.

Создание первого источника электрического тока ознаменовало собой начало исследований в области электричества, а затем и магнитных явлений. Именно с электрохимии началось развитие науки об электричестве и магнетизме, (М. Фарадей. Г. Ампер. Дж. Джоуль), которое завершилось созданием знаменитых уравнений Дж. Максвелла, объединяющих описание электрических и магнитных явлений.

“*Из совокупности всех проявлений электричества электролиз больше всего способствует получению реальных представлений о природе электрического тока, так как здесь потоки вещества и потоки зарядов – части одного и того же явления*”.

**Окислительно-восстановительные реакции.**

Рассмотрим уравнения следующих реакций:

*FeCl*2 + 2*NaOH* = *Fe(OH)*2 + 2*NaCl* (1.а)

*HCl* + *NaOH* = *H*2*O* + *NaCl* (1.б)

*Fe* + 2*HCl* = *FeCl*2 + *H*2 (1.в)

*Fe* + *CuSO*4 = *FeSO*4 + *Cu* (1.г)

Реакции (1.в), (1.г) отличаются от двух других тем, что в них происходит изменение степени окисления компонентов. Такие реакции называются окислительно-восстановительными.

Одним из наиболее фундаментальных законов природы является закон сохранения энергии. Его проявление в окислительно-восстановительных реакциях заключается в том, что в них помимо закона сохранения массы, наблюдающегося в любых химических реакциях, должен соблюдаться закон сохранения заряда. Закон сохранения заряда в окислительно-восстановительных реакциях проявляется в изменениях степеней окисления элементов, участвующих в ней.

Любое повышение степени окисления называется *окислением*, а любое понижение степени окисления - *восстановлением*.

В окислительно-восстановительных реакциях происходит перенос заряда, а единичным зарядом является электрон, т.е. имеет место перенос электрона. Из закона сохранения заряда следует, что суммарная величина заряда реакции равна нулю.

*Fe*  *Fe*2+ + 2 (1.д)

*Cu*2+ + 2  *Cu* (1.е)

*Fe* + *Cu*2+  *Fe*2+ +*Cu* (1.ж)

Если поместить в один сосуд, заполненный раствором соли цинка, пластинку металлического цинка, а в другой с раствором соли меди медную и соединить эти два раствора трубкой с раствором поваренной соли, то измерительный прибор, подключенный к пластинам, покажет наличие в системе электрического тока. Такие системы называются гальваническими элементами. В рассматриваемом случае гальванический элемент носит название элемента Даниэля-Якоби, рис. 1.1.

****

*Рис. 1.1 Элемент Даниэля-Якоби.*

Наличие тока в системе и его знак свидетельствует о переносе электронов от цинка к меди. После опыта цинковая пластина теряет в массе, а масса медной пластинки увеличивается. Очевидно, что присутствуют следующие реакции:

Zn Zn+2 + 2 (1.д)

Cu +2 + 2 Cu (1.е)

Cu 2+ + Zn Cu + Zn 2+ (1.ж)

*Вывод***:** В окислительно-восстановительных реакциях происходит перенос электронов.

В элементе Даниэля и вообще в любом гальваническом элементе возможность целенаправленного переноса электронов достигается потому, что поверхности, на которых происходит окисление и восстановление, разделены в пространстве, а, следовательно, пространственно разделены поверхности металла, генерирующие электроны и их поглощающие.

Какие выводы можно сделать из рассмотренного выше опыта?

1. С помощью описанного явления мы получили источник электроэнергии (источник электрического тока).
2. Используя физические принципы, заложенные в данном явлении, можно осаждая металл из раствора модифицировать поверхность, придавать ей другие свойства. Что же касается анода, то вследствие того, что анод растворяется, можно осуществлять удавление металла с поверхности, т.e. осуществлять его обработку (в том числе размерную).

*Электрохимия* - это наука о взаимном превращении энергии Окислительно-восстановительных химических реакций в электрическую энергию, и электрической энергии в химическую окислительно-восстановительных реакций.

Применение электрохимических процессов:

1. Химические источники тока.

а) Батареи (первичные источники тока)

б) Аккумуляторы (вторичные (возобновляемые) источники тока

в) Топливные элементы

1. Электролиз

а) Электроосаждение

б) Получение водорода и кислорода

в) Получение чистых металлов из растворов

г) Электрохимическая размерная обработка

д) Получение чистых металлов из расплавов

е) Электроанализ

1. Другие приложения

а) Коррозия и методы защиты от нее

б) Биоэлектрохимия

в) Электрохимические методы защиты окружающей среды

г) Электрохимические датчики информации (хемотроника)

Выдающийся вклад в развитие электрохимии и ее приложений внесли М. Фарадей (законы электролиза), Г. Деви (получение металлического калия электролизом), С. Аррениус (теория электролитической диссоциации) и др.

Нобелевскими лауреатами за работы в области электрохимии были: С. Аррениус (Швеция, 1903 г. теория электролитической диссоциации), Я. Гейровский, (Чехословакия,1959 г. полярографический анализ), Р.Маркус (США, 1992 г. теория переноса заряда через границы раздела).

Среди русских и советских ученых выдающийся вклад в развитие электрохимии внесли Б.Якоби (открытие гальваностегии), А.Н.Фрумкин (роль двойного слоя в кинетике электрохимических реакций), В.Г.Левич (физико-химическая гидродинамика). С Молдавией связаны такие имена электрохимиков и физико-химиков как А.Н.Фрумкин (родился в Кишиневе в 1895 г.) Л.В.Писаржевский, Ю.С.Ляликов (электро-анализ), Ю.Н.Петров (электрохимическая обработка металлов). Б.Р.Лазаренко (электроискровая обработка металлов).

## Лекция №2. Основы теории электролитической диссоциации.

***Равновесные явления в растворах электролитов. Теория электролитической диссоциации. Ион-дипольное и ион-ионное взаимодействие в электролитах.***

Слово “электролит” означает разлагаемый электричеством (перевод с греч.). Этот термин принадлежит М.Фарадею, который считал, что разложение на ионы происходит только в результате действия электрического тока. Поэтому возникает важный вопрос: *В чем природа проводимости электролитов? Существуют ли носители заряда в растворе или они возникают под действием электрического тока?*

Первой теорией, объясняющей возникновение ионов в растворе, была теория литовского ученого Т.Гроттгуса (1805г). Он предложил так называемый “эстафетный механизм” возникновения зарядов. Благодаря реакции на границе и удалению положительно заряженного иона, на катоде возникает избыток отрицательного заряда, благодаря которому происходит разделение зарядов у близлежащих молекул и т.д. по эстафете. Но это означает, что разделение зарядов происходит только под действием тока, а в растворе заряды отсутствуют.

Вторая гипотеза принадлежит М.Фарадею: молекулы растягиваются под действием электрического поля и так происходит их диссоциация, разложение.

Однако в дальнейшем оказалось, что это неверно: частично или полностью разложение происходит и без электрического тока, т.е. при растворении. Как это доказать**?**

При изучении растворов электролитов в середине XIX века был обнаружен ряд отклонений от законов разбавленных растворов:

1. изменение осмотического давления **** подчиняется следующему уравнению.

**** = *CRT***,** (2.1)

где*C* – концентрация раствора; *R* – универсальная газовая постоянная; *Т*– абсолютная температура.

Измерения показывали, что, например, осмотическое давление раствора сахара в воде описывалось этим соотношением. Однако применение уравнения (4.1), к водным растворам солей, например, к раствору NaCl, предполагало значительно более низкое значение π**,** чем получалось в эксперименте. Известный голландский ученный Я.Вант - Гофф предложил вводить поправочный коэффициент, названный изотоническим. Тогда для этих растворов можно записать соотношение (*i* > 1):

π= *iCRT* (2.2)

Получалось, что в таких растворах как будто бы большее число частиц.

2. Изменение давления пара растворителя над раствором неэлектролитов можно рассчитать следующим образом:

Δ*p* **= ,** (2.3)

где *р*0 – это давление пара над чистым растворителем; *М*0- молекулярная масса растворителя; *С* – моляльная концентрация раствора.

Опять же для растворов электролитов совпадение экспериментальных данных и расчетных по уравнению (2.3) возможно было только в том случае, если вводился изотонический коэффициент *i* >1**.**

3**.** Изменение температур кипения и замерзания.Криоскопические и эбулиоскопические измерения (это измерения понижения температуры замерзания и повышения температуры кипения растворов по сравнению с чистыми растворителями), показали, что в растворах электролитов экспериментально измеренное понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения оказались завышенными по сравнению с расчетными.

Подобные отклонения для растворов электролитов смогла объяснить теория шведского ученного С. Аррениуса, разработанная только в 1887г. Она позволила количественно показать природу процессов, протекающих в растворах электролитов. В основном эта теория сохранила свое значение до настоящего времени.

**Основные положения теории электролитической диссоциации С.Аррениуса.**

1. При растворении молекулы неорганических и некоторых органических соединений диссоциируют на ионы.

*HCl* **** *H+ + Cl-*(2a)

*NaOH* **** *Na+ + OH-*(2б)

*K2SO4* *****2K+ + SO4-2* (2в)

*CH3COOH* *****H+ + CH3COO -* (2г)

Это постулировалось, причины диссоциации не рассматривалась, не обсуждался также вопрос почему заряженные частицы не взаимодействуют друг с другом.

1. Диссоциация молекул на ионы не является полной, вводилась степень диссоциации α.

0 **<** α **<** 1

Соответственно доля неразложившихся частиц была (1-α). Если ввести - стехиометрический коэффициент, т.е. коэффициент показывающий количество частиц, на которое диссоциирует данная молекула, то для реакции 2а, 2б, 2г **,** а для реакции 2в .Тогда можно записать:



Это означает, что:

 (2.4)

Поскольку *i* > 1. Таким образом удалось количественно рассчитать величину изотонического коэффициента. Коэффициент α получил название кажущейся степени диссоциации.

3. К процессу электролитической диссоциации как к любой химической реакции применим закон действующих масс. Предположим, протекает химическая реакция

*А + В = С* (2д)

В состоянии равновесия не может быть произвольных соотношений между концентрациями веществ *А*, *В* и *С*, они определяются следующим выражением:

, (2.5)

где квадратные скобки означают концентрацию соответствующего компонента, а *К* – константа равновесия.

В общем случае для реакции

 (2е)

константа будет равна:

 (2.6)

Запишем реакцию диссоциации какого-либо вещества:

МА ****М+ + А- (2ж)

 (2.7)

Выразим концентрацию [*МА*] с учетом степени диссоциации: концентрацию недиссоциировавших частиц можно записать как

, (2.8)

тогда концентрация распавшихся

. (2.9)

Подставив (2.8) и (2.9) в (4.7), получим:

 (2.10)

В частном случае для малодиссоциирующих электролитов (), получаем, что

 (2.11)

 (4.12)

Уравнения (2.10), (2.12) носят название законов разведения В.Оствальда. (В. Оствальд – российский (латвийский) физик, впоследствии лауреат Нобелевской премии).

Теория электролитической диссоциации нашла хорошее экспериментальное подтверждение, и за ее разработку в 1903г. С. Аррениус был удостоен Нобелевской премии. Между тем, у теории С. Аррениуса были свои недостатки:

1. неясен механизм диссоциации молекул на ионы;
2. непонятно отсутствие взаимодействий между заряженными частицами.

**Ион-дипольное взаимодействие. Механизмы образования растворов.**

Наиболее распространенным в природе растворителем является вода. Она обладает высокой диэлектрической проницаемостью, **ε** = 83. Диэлектрическая проницаемость - это отношение напряженности электрического поля в вакууме к напряженности поля в однородной изотропной среде при неизменных зарядах, создающих поле. Она показывает, во сколько раз уменьшается сила взаимодействия электрических зарядов при переносе их из вакуума в однородную изотропную среду, если расстояние между зарядами остается неизменным.

Например для эфира **ε** = 4,3,что существенно ниже, чем в случае воды, т.е. при переносе заряда из вакуума в среду (воду), сила взаимодействия уменьшается в 83 раза, а из вакуума в эфир лишь – в 4,3 раза.

Именно высокая диэлектрическая проницаемость воды является причиной разложения на ионы. При диссоциации происходит химическая реакция взаимодействия иона с молекулой растворителя (воды). Этот процесс называется сольватацией (гидратацией). Если при растворении в воде или другом растворителе энергия гидратации (сольватации) окажется равной или близкой к энергии связей кристаллической решетки, то в этом случае произойдет разрушение кристаллической решетки вещества и начнется процесс растворения и образования гидратированных (сольватированных) ионов.

Схематически это можно выразить следующим образом:



*Рис. 2.1 Гидратация иона меди.*

С другой стороны, например, в случае с хлористым водородом происходит его взаимодействие с молекулой воды с образованием соляной кислоты и дальнейшей диссоциацией на ионы:

*HCl* + *H*2*O* **** *H*3*O*+ + *Cl*- (2з)

Таким образом, возможны два механизма образования растворов с одновременной диссоциацией на ионы:

1. если ионы существуют в кристаллической решетке, тогда при растворении в воде (растворителе) гидратная (сольватная) оболочка, стабилизирует существование ионов в растворе (рис. 2.1);

2. если в веществе, находящемся в газообразном, жидком или твердом состоянии ионы отсутствуют, гидратация обеспечивает их диссоциацию и последующую стабилизацию ионов (реакция 2з).

Подобный механизм образования ионов позволяет утверждать, что они образуются не под действием электрического тока, а уже при растворении. Рассмотренный механизм объясняет их устойчивость в растворах электролитов.

Теория С.Аррениуса вместе с теорией гидратации (сольватации), разработанной Д.И. Менделеевым, достаточно хорошо описывала поведение растворов электролитов, но только для разбавленных растворов. Как следует из всего вышеизложенного, она основана на ион-дипольном взаимодействии. Именно ион-дипольное взаимодействие объясняет механизм образования растворов и их устойчивость. Учет ион-дипольного взаимодействия позволил существенно развить теорию С.Аррениуса, однако для концентрированных растворов электролитов это оказалось недостаточным.

Для описании их поведения было введено понятие об активности ионов. *Активность* - это кажущаяся (эффективная) концентрация ионов, которая меньше их концентрации, определенной в растворе

*ai = fi Ci,* (2.13)

где *C i* – концентрация иона, *ai* – его активность; *fi* – коэффициент активности (безразмерная величина) *fi* < 1.

Активность зависит от общей ионной силы раствора:

 (2.14)

где *Ci* – концентрация иона, а *Zi* – его заряд.

При постоянной ионной силе раствора коэффициенты активности равны. Был введен средний коэффициент активности:

, (2.15)

 - число катионов и анионов, образующихся при диссоциации электролита.

Введение коэффициента активности связано с необходимостью создания теории электролитов для концентрированных растворов.

**Теория Дюбая–Гюккеля и ион-ионное взаимодействие в растворах электролитов.**

В концентрированных растворах электролитов необходимо учитывать взаимодействие ионов друг с другом. Именно это приводит к тому, что как бы снижается их концентрация. П.Дебаю и независимо от него Х.Гюккелю в 1923г. удалось на основе учета ион - ионного взаимодействия рассчитать средний коэффициент активности

, (2.16)

где

 (2.17)

Уравнение (2.16) верно для 1-1 валентного электролита. Для более сложных случаев была получена эмпирическая формула Я.Бренстеда:

 (2.18)

Теория Дебая–Гюккеля, таким образом, описывает ион–ионное взаимодействие в сильных электролитах и часто носит название теории сильных электролитов. Как видно из соотношений (2.16), (2.18) теория Дебая–Гюккеля позволила рассчитать для некоторых частных случаев коэффициент активности, который объяснял ион–ионное взаимодействие, снижающее эффективную концентрацию частиц в растворах, учитывая и диэлектрическую проницаемость растворителя (ε) и общую ионную силу раствора (*I*).

## Лекция №3. Электропроводность электролитов

***Неравновесные явления в растворах электролитов. Диффузия и миграция. Электропроводность электролитов и её экспериментальное определение. Удельная и эквивалентная электропроводность. Особые случаи электропроводности растворов электролитов****.*

Рассмотренные ранее ион–дипольное и ион–ионное взаимодействия относятся к равновесным условиям, т.е. к таким условиям, при которых состояние системы, и в частности, концентраций компонентов, не изменяется во времени в каждой точке объёма электролита. Однако, равновесие является динамическим, т.е. частицы раствора (ионы и диполи растворителя) всё время совершают хаотические движения. Но в среднем эти перемещения скомпенсированы так, что направленного макроскопического перемещения ионов и диполей не происходит.

Если в растворе электролита наблюдаются ионные равновесия, то они тоже носят динамический характер.

Рассмотрим реакцию:

*AB ↔ A- + B+* (3a)

Это вовсе не означает, что в состоянии равновесия реакция не идёт. Просто скорость этой реакции в прямом направлении (диссоциация) равна скорости реакции в обратном направлении (рекомбинация) так, что средняя концентрация ионов и недиссоциированных молекул не изменяется во времени. Это основное условие равновесия. Вывести систему из состояния равновесия можно тремя путями:

1. изменением концентрации (точнее активности) растворённого вещества в одной части раствора по отношению к другой без изменения состава раствора;

2. приложением электрического поля, которое вызывает направленное перемещение частиц;

3. изменением состава раствора по отношению к равновесной концентрации для данной системы веществ.

В случае (1) возникает поток диффузии (как ионов, так и незаряженных частиц). В случае (2) возникает миграция ионов т.е., движение заряженных частиц, а вследствие этого и диффузия. В случае (3) происходит химическая реакция до тех пор, пока не установится новое равновесие.

Уравнение диффузии имеет вид:

**,**  (3.1)

*Di*- коэффициент диффузии иона или незаряженной частицы. Это величина постоянная, зависящая только от температуры, а также (в общем случае) от ионной силы раствора. По-другому этот закон можно записать в следующем виде.

 (3.1.а)

Уравнение (3.1) носит название первого закона Фика. Знак минус показывает, что частицы перемещаются в направлении, противоположном увеличению концентрации.

Величина потока миграции определяется градиентом электрического потенциала.

 (3.2)

Величина *Ui* носит название абсолютной скорости движения иона или электрической подвижности, поскольку она определяет скорость движения иона при единичной напряжённости электрического поля в 1 B/м.

 (2.3)

где *Vi–*скорость перемещения в метрах/секунду.

Знак минус в уравнении (3.2) связан с тем, что направление движения катионов (*Zi* > 0) совпадает с направлением поля, а

 (3.4)

Общий поток ионов представляет собой сумму потоков диффузии и миграции

, (3.5)

а общей движущей силой является градиент электрохимического потенциала.

, (3.5)

*μi* - химический потенциал.

Можно записать что:

 (3.6)

Скорость миграции, определяемая величиной электрического потенциала, обусловливает величину электропроводности или электропроводимости электролита, т.е. величину сопротивления электролита протекающему электрическому току (или переносу зарядов).

Удельная электропроводность (κ)– это электропроводимость раствора, заключённого между двумя параллельными электродами, имеющими площадь 1м2 и расположенными на расстоянии 1м друг от друга. Размерность удельной электропроводности Ом-1⋅см-1 или См⋅м-1 (См–сименс).

При максимальном разбавлении растворавеличина его удельной электропроводности стремится к удельной электропроводности чистой воды (~ 10-5 См/м).

Как видно из рисунка 3.1 зависимость электропроводности от концентрации, как правило, имеет максимум. Вследствие ион–ионного взаимодействия ее величина снижается при высоких концентрациях. Наличие такой аномальной зависимости делает неудобным использование величин удельной электропроводности, поэтому целесообразно ввести понятие эквивалентной электропроводности, которое обозначается буквой λ и определяется соотношением:

 (3.7)



*Рис. 3.1 Зависимость удельной электропроводности от концентрации растворов.*

Согласно (3.7) эквивалентная электропроводность является удельной электропроводностью отнесенной к единице концентрации раствора. Она представляет собой электропроводность объёма электролита, содержащего 1г-эквивалент растворённого вещества, находящегося между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1м друг от друга (размерность м2/Ом⋅г-экв.).

Если бы потоки миграции не зависели от ион–ионного взаимодействия, то λ сохраняло бы постоянство при всех концентрациях. Однако при высоких концентрациях эквивалентная электропроводность не постоянна (рис. 3.2). При бесконечном разбавлении раствора**,** она стремится к своему постоянному значению.



*Рис. 3.2 Зависимость эквивалентной электропроводности от разбавления.*

Существует связь между эквивалентной электропроводностью *λ* и абсолютной скоростью движения ионов *Ui*.

, (3.8)

где *α* - степень диссоциации и , а *U+, U-* - абсолютные подвижности катиона и аниона.

Величины *λ+* и *λ-* носят названия *подвижностей ионов.* Для сильных электролитов (*α* = 1):

 (3.9)

При бесконечном разбавлении:

, (3.10)

где и  - предельные подвижности ионов.

Таблица 3.1 Предельные подвижности ионов в воде при различных температурах.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Ион | λ0∙104, м2/Ом⋅г-экв | | | | |
| 0°С | 18°С | 25°С | 45°С | 100°С |
| *Li+*  *Na+*  *K+*  [(*CH*3)4*N*]+  [(*C*2*H*5)4*N*]+ | 19,4  26,5  40,7  24,4  16,4 | 32,8  42,8  63,9  40  28,2 | 38,7  50,1  73,5  44,9  32,7 | 58  73,7  103,5  -  - | 115  145  195  -  - |
| *F–*  *Cl–*  *Br–*  *I-*  *CH3COO*- | -  41  42,6  41,4  20,1 | 47,3  66  68  66,5  35 | 65,4  76,4  78  76,8  40,9 | -  108,9  110,7  108,6  - | -  212  -  -  - |

Из приведенных в таблице 3.1 значений подвижностей ионов следует, что наблюдается:

1. увеличение подвижности ионов с увеличением температуры (в отличие от металлов);
2. увеличение подвижности ионов с ростом кристаллографических радиусов ионов, однако, разветвленное строение иона приводит к ее снижению.

Противоречие между увеличением подвижности иона и величиной его кристаллографического радиуса чисто кажущееся. Если рассматривать поведение гидратированного иона по аналогии с шаром в жидкости, то согласно закону Стокса скорость его движения обратно пропорциональна радиусу

, (3.11)

где *P*–давление;*η* - динамическая вязкость и *r*–радиус шара.

Кроме того, чем меньше радиус иона, тем большее поле он создаёт, а, следовательно, больше гидратирован. Таким образом, совместное влияние уравнения (3.11) и гидратации иона имеет в качестве своего следствия наличие максимальной электропроводности у ионов большего кристаллографического радиуса.

**Особые случаи электропроводности электролитов.**

Ионы водорода (гидроксония) и гидроксила обладают аномально высокой подвижностью. Из сравнения данных таблиц 6.1 и 6.2 видно, что их подвижность приблизительно на порядок выше, чем у остальных ионов.

Таблица 3.2 Подвижности ионов водорода и гидроксила.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Ион | λ0∙104, м2/Ом⋅г-экв | | | | |
| 0°С | 18°С | 25°С | 45°С | 100°С |
| *H*+  *OH*- | 225  105 | 315  171 | 350  198 | 441  - | 630  450 |

Причина заключается в структуре молекул воды, их упорядоченном расположении и наличии большого числа водородных связей.

Ион водорода *H+*окружён гидратной оболочкой из молекул воды. Чаще всего этот ассоциат имеет состав *H9O4***+.** Механизмэлектропроводности можно проиллюстрировать следующим уравнением:



(3б)

Вначале молекула разворачивается, а затем происходит туннельный переход, то есть по существу осуществляется только перенос заряда по эстафетному механизму. Этим и обусловлена высокая подвижность иона водорода.

Очень часто зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации отличается от приведенной на рис. 3.1 и имеет гораздо более сложный характер (рис. 3.2).



*Рис. 3.2 Аномальная зависимость эквивалентной электропроводности от разбавления****.***

В этом случае при определённых концентрациях возможно образование ассоциатов, которые распадаются при разбавлении. Поэтому электропроводность необходимо всегда определять экспериментально.

Причиной образования ассоциатов и их распада являются взаимодействия растворителя и растворенного вещества, а также образование и разрыв водородных связй.

**Лекция №4. Электродное равновесие.**

***Электрод, ячейка. Напряжение электрода и ячейки. Равновесный потенциал. Виды равновесных потенциалов. Относительная шкала электродных потенциалов. Равновесный потенциал окислительно-восстановительных систем. Мембранный потенциал и стеклянный электрод.***

В простейшем случае под термином электрод подразумевается металл, находящийся в электрическом контакте с электролитом. Электролит и металл отличаются типом проводимости.

Тип проводимостиопределяется типом носителей заряда, который переносится в электрическом поле. Проводимость металла - это электронная проводимость. Основными носителями заряда являются электроны. Проводимость в растворе электролита - ионная, поскольку основными носителями зарядов являются ионы. Ионный тип проводимости может осуществляться и в твердом теле, например в поверхностных пленках электродов различной природы. Электронной проводимости в растворах электролитов, как правило, не существует за исключением очень специальных случаев существования сольватированных электронов в растворах.

Иногда проводник с электронной проводимостью называется проводником первого рода, а с ионной - второго рода.

Ион по-гречески означает “странник” (предложено М. Фарадеем).

***Электрод* –** это система последовательно включённых фаз, в которых одна (конечная фаза) представляет собой металл или полупроводник, а другая - электролит. Продукт электродной реакции называется избыточной фазой.

Материалы в соответствии с их проводимостью подразделяются на металлы, полупроводники и диэлектрики. К полупроводникам относятся вещества, величина электропроводности которых занимает промежуточное положение между электропроводностью металлов и изоляторов. На поверхности металла в контакте с электролитом могут находиться плёнки различной природы (солевые, оксидные и др.), в которых может осуществляться как электронная так ионная проводимость. Могут быть такие случаи, когда эти плёнки будут иметь полупроводниковую природу.

Избыточная фаза может быть жидкой, твёрдой и газообразной. Очень часто избыточной фазой бывают оксидные или солевые плёнки.

*Zn Zn 2+ +2* (4а)

*Cu 2+ +2 Cu* (4б)

*2H + +2 H2 * (4в)

В реакции (4а) избыточная фаза–растворенный цинк (*Zn*+2- жидкая фаза), в (4б)–осажденная медь (*Cu*–твердая фаза), а в (4в)–выделившейся газообразный водород (газообразная фаза).

**Гальваническая ячейка (просто ячейка или элемент) –** это электрическая цепь, состоящая из двух электродов, электролиты которых соприкасаются между собой так, что между электродами возникает проводящий контакт.

Схематическое обозначение гальванической ячейки может быть представлено таким образом, что границы фаз обозначаются вертикальными прямыми, а границы двух электролитов различных электродов–двойными. Например, элемент Даниеля может быть представлен следующим образом:

*Cu* | *CuSO*4 (1М) || *ZnSO*4 (1М) | *Zn*

*Cu* | *CuSO*4 аq || *ZnSO*4 аq | *Zn*

Концентрация раствора электролита может быть указана точно, а может только указываться состав растворителя.

Между металлом и электролитом, составляющими электрод, всегда возникает разность потенциалов. Она носит название ***напряжения электрода***. Если это напряжение измерено по отношению к какому-то другому электроду, то такая разность потенциалов носит название – ***электродный потенциал***.

**Напряжение ячейки, элемента –** это разность потенциалов между конечными металлическими фазами этой ячейки. Между разными металлами возникает контактная разность потенциалов.



*Рис. 4.1 Гальваническая ячейка.*



*Рис. 4.2 Напряжение элемента (ячейки).*

Напряжение ячейки аддитивно складывается из скачков потенциалов на различных фазах. Потенциал отдельного электрода может быть измерен только по отношению к какому-то электроду сравнения и соответственно характеризуется напряжением этой цепи. В качестве таких электродов используются стандартные электроды сравнения. Более подробно электроды сравнения буду рассмотрены ниже.

**Равновесный потенциал.**

Для возникновения разности потенциалов между двумя фазами необходим несбалансированный перенос зарядов (ионов или электронов) из одной фазы в другую . Направление такого переноса зависит от энергетических характеристик каждой из фаз. При равновесном потенциале перенос из одной фазы в другую по данным внешнего баланса прекращается. В действительности он не прекращается никогда, просто скорость прямого процесса становится равной скорости обратного.

При помещении медной пластины в раствор *CuSO4* через определённое время возникает равновесие, при котором скорость прямого процесса (восстановление меди до металла) равна скорости обратного процесса (окисления меди, её растворения).

*Cu +2 +2  Cu*

При равновесном потенциале одновременно осуществляется два условия:

1. на фазовой границе отсутствуют электрохимические или химические превращения;
2. потенциал самопроизвольно переходит к одной и той же величине, если его изменять как от более высокого, так и от более низких значений.

Два этих условия одновременно означают отсутствие тока в системе.

Можно выделить следующие виды равновесных потенциалов:

*1) электрод металл–ионы металла*

*Cu* *Cu*+2 +2; *Zn*  *Zn* +2 +2 (4д)

В этом случае (реакции 4д) в равновесии с металлической фазой находятся ионы металла, из которого состоит эта фаза.

*2) Окислительно - восстановительный* (*redox*) *электрод*.

*Fe*+2 *Fe*+3; 2*H*+ +2  *H*2 (4е)

В этом случае (реакции 4е) в равновесии находятся ионы (молекулы) в различной степени окисления, а металлический электрод (платина, золото и.т.д.) играет роль только переносчиков электронов.

*3) потенциал Донана или мембранный потенциал*.

Мембранный потенциал образуется двумя фазами, содержащими различные ионы, причём по меньшей мере один из них способен переходить через границу, а для другого такой переход затруднён. Природа затруднения–механическая (полупроницаемая мембрана) либо химическая (вследствие ионного обмена).

При равновесном потенциале одновременно осуществляются два условия:

1. На фазовой границе отсутствуют электрохимические или химические превращения, т.е. отсутствует ток во внешней цепи.
2. Потенциал самопроизвольно приходит к одной и той же величине как от более высоких, так и от более низких его значений.

Это динамическое равновесие, при котором скорость прямой реакции (например, растворение металла) равна скорости обратной реакции (осаждение его из раствора).

*Me*  *Men+ +ne*  (4ж)

Такому состоянию соответствует определённая величина потенциала на границе электрод - раствор. Такой потенциал называется равновесным, поскольку он соответствует состоянию равновесия.

Рассмотрим общую реакцию ячейки, частным случаем которой является реакция (4ж):

 (4з)

В.Нернстом было показано, что равновесный потенциал для реакции (4з) может быть рассчитан из следующего уравнения:

, (4.1)

где *R* –универсальная газовая постоянная; *F* -константа Фарадея; *n* -число электронов, перенесённых в электрохимической реакции *T* –абсолютная температура; - носит название стандартного электродного потенциала.

Из уравнения (4.1) следует, что стандартный электродный потенциал – это такой потенциал, который достигается при условии, что:



Величина является постоянной величиной при постоянной температуре. Она равна 59 мB при 25°C.

Абсолютный скачок потенциала на границе раствора определить нельзя, поэтому для измерения равновесных потенциалов используют относительные измерения, а в качестве стандартного используется водородный электрод. Его описание будет дано ниже. Стандартный потенциал водородного электрода  принят за “0”. Все остальные стандартные потенциалы сведены в таблицы.

Классификацию электродов можно проводить по окислительно-восстановительной природе веществ, участвующих в электродном процессе.

**Электроды первого рода. Потенциал ионно-металлического электрода.**

Электродом первого рода называют систему, в которой восстановленной формой является металл электрода, а окисленной – простые или комплексные ионы этого же металла.

Рассмотрим, например, систему:

 электрод сравнения

В этой системе будет протекать реакция, которую в общем виде можно передать уравнением (4ж). Применим уравнение (4.1) к этой реакции:

; 

тогда:

 (4.2)

Поскольку активность металла равна 1, из (4.2) получим:

 (4.3)

Уравнение (4.3) позволяет рассчитать равновесный потенциал ионно–металлического электрода. В таблице (4.1) приведены значения стандартных электродных потенциалов для некоторых систем.

Таблица 4.1 Значения\* стандартных электродных потенциалов для некоторых систем.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Электродная  система |  | Электродная  система |  |
| *Au* / *Au*+3 | +1,50 | *Ni* / *Ni*+ 2 | -0,250 |
| *Ag* / *Ag*+ | +0,799 | *Fe* /*Fe*+2 | -0,440 |
| *Cu* / *Cu*+ | +0,581 | *Cr* / *Cr*+3 | -0,74 |
| *Cu* / *Cu*+2 | +0,337 | *Zn* / *Zn*+2 | -0,763 |
| *H*2 / 2*H*+ | 0 | *Mn* /*Mn*+2 | -1,18 |
| *Fe* / *Fe*+3 | -0,036 | *Na* / *Na*+ | -2,71 |
| *Pb* / *Pb*+ 2 | -0,126 | *K* / *K*+ | -2,925 |

*\*Значения стандартных электродных потенциалов в таблице приведены относительно водородного электрода.*

Уравнение (7.3) показывает зависимость равновесного потенциала от концентрации соответствующего иона и если концентрация будет равна 1 моль/л, то , и равновесный потенциал принимает значение стандартного равновесного потенциала .

В таблице (7.1) приведена относительная шкала электродных потенциалов. Она представляет собой количественное выражение так называемого *ряда напряжений*. Все металлы, имеющие высокий положительный потенциал, носят название благородных металлов, а металлы, которые имеют более низкий потенциал, растворяются в кислотах с выделением водорода.

**Электроды второго рода.**

Электродом второго рода называют систему, в которой металл покрыт слоем его оксида или малорастворимой соли, а раствор содержит гидроксил-ионы (для оксидных покрытий) или анионы этой соли.

Рассмотрим реакцию:

, (4и)

где *MeA* малорастворимая соль.

Из уравнения (4.1), учитывая, что для малорастворимой соли  получаем для реакции (4и) следующее соотношение:

 (4.4)

**Хлорсеребряный электрод.**

Уравнение (4.4) описывает поведение хлорсеребряного электрода.

 (4к)

**** (4.5)

т.е. такой электрод обладает постоянным потенциалом при постоянной концентрации ионов хлора. Схема хлорсеребряного электрода представлена на рис. 4.3.



*Рис. 4.3 Хлорсеребряный электрод.*

Такой электрод может быть использован в качестве электрода сравнения.

Стандартные электроды сравнения (хлорсеребряный, каломельный и другие), часто используются вместо водородного, потому, что их применение гораздо более удобно.

**Окислительно–восстановительные (redox) системы.**

В отличие от электродов первого и второго рода, где металл и раствор обмениваются катионами, в окислительно–восстановительных электродах между этими фазами осуществляется только электронный обмен, а в качестве металлической фазы используется какой–то благородный металл (золото, платина), но чаще именно платина. Применим уравнение (4.1) к реакции (4л).

 (4л)

В итоге получаем:

 (4.6)

-это стандартный окислительно–восстановительный потенциал redox реакций.

Для реакции

 (4м)

получаем:

 (4.7)

Таблица 4.2 Стандартные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных–систем.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Электрод | Реакция | n | ,B |
| *PbSO*4/*PbO*2 | *PbSO4+2H2O*→*PbO*2++4*H*++2 | 2 | +1.685 |
| *Mn*+2/ | *Mn*+2+4*H*2*O* →+8*H*+ +5 | 5 | +1.51 |
| *HNO*2/ | *HNO*2+*H*2*O* →+3*H*++2 | 2 | +0.92 |
| *Fe*+2/*Fe*+3 | *Fe*+2→*Fe*+3+ | 1 | +0.80 |
| *Cu*+/*Cu*+2 | *Cu*+→*Cu*+2+ | 1 | +0.153 |
| *H*2/2*H*+ | *H*2→2*H*++2 | 2 | 0 |
| *Cr*+2/*Cr*+3 | *Cr*+2→*Cr*+3+ | 1 | -0.41 |
| *Fe*(*OH*)2/*Fe*(*OH*)3 | *Fe*(*OH*)2 +*OH*- → *Fe*(*OH*)3+ | 1 | -0.56 |

**Водородный электрод.**

Водородный электрод является разновидностью окислительно-восстановительного электрода и представляет собой платиновую пластину, покрытую платиновой чернью, помещённую в раствор серной кислоты (рис. 4.4). К этой пластине осуществляется подача газообразного водорода при температуре 25°C, и давлении водорода в 1 атмосферу. Молекулы водорода адсорбируются на платине, распадаясь при этом на атомы. На поверхности пластины устанавливается следующее равновесие:

2H+ + 2→H2  (4н)

Потенциал этого электрода может быть выражен уравнением:

 (4.8)

****

1M H2SO4

*Рис. 4.4 Схема водородного электрода*

**Мембранный потенциал или потенциал Донана.**

Если фазовая граница между двумя электролитами проницаема не для всех ионов, то на этой границе может установиться некая равновесная разность потенциалов. Её называют потенциалом Донана или мембранным потенциалом. Ионы, для которых эта граница непроницаема, сохраняются в каждом из электролитов в своей первоначальной концентрации. Такой потенциал наблюдается на клеточных мембранах. Существует он и в организме человека. Благодаря этому потенциалу существует обмен веществ и по существу протекает сама жизнь.

Наиболее широкое применение нашел стеклянный электрод. Впервые он был применён И.Кремером в 1906г. для измерения *pH***.** Устройство стеклянного электрода показано на рисунке 4.5.



*Рис. 4.5 Измерение pH с использованием стеклянного электрода. 1–металлический проводник; 2 - солевой мостик, соединяющий ячейку с электродом сравнения; 3 –сосуд с исследуемым раствором. 4–колба со стандартным раствором; 5–мембрана с толщиной стенки 0,01–0,001 мм.*

Запишем уравнение Нернста для такой системы:

, (4.10)

где индекс 1 соответствует внутреннему электролиту, а 2 - внешнему.

Очевидно, что такой электрод измеряет разность *pH*. Это наиболее распространённый метод измерения pH растворов.

Тончайшая мембрана может быть использована для измерения концентрации в принципе любого иона, если через неё протекает или переносится только этот ион. Такие электроды называются ион-селективными. Существуют электроды для определения концентрации , *Cl* -, *F* -, *Br*–и многих других ионов. При определении концентрации соответствующего иона с помощью ион-селективных электродов определяется разность равновесных потенциалов между этим электродом и электродом сравнения.

Приборы для их измерения называются *pH* –метрами или иономерами. Они состоят из стеклянного (для измерения pH) или ион–селективного электрода (для измерения концентрации какого–либо иона) и измерительного прибора, в качестве которого используется вольтметр с очень высоким входным сопротивлением. Это необходимо для того, чтобы протекающий через систему ток был пренебрежимо малой величины, поскольку система должна находиться в состоянии равновесия. Использование этой системы для расчётов или измерений возможно только в том случае, если выполняется условие химического равновесия.

## Лекция №5. Двойной электрический слой и явления адсорбции на границе электрод-раствор.

***Адсорбционные явления и методы изучения двойного электрического слоя. Потенциал нулевого заряда. Строение двойного электрического слоя.***

Переход электрона из метала на частицу, находящуюся в растворе, или обратный процесс, перенос электрона с частицы на электрод (т.е. основной электрохимический процесс) протекает на границе раздела фаз и зависит от того, как устроена эта граница. Поэтому знание строения границы между электродом и раствором имеет очень большое значение в электрохимии.

Необходимо учитывать два основных явления, связанных с образованием границы раздела электрод-раствор.

1. Энергетическая особенность границы заключается в том, что равновесная концентрация на границе и в объёме раствора не равны друг другу. Это явление получило название *адсорбция***.** Принципиально заметить, что это весьма распространённое явление характерно не только для электрохимических процессов. Существует много примеров и в других химических процессах. Это целый раздел науки. Кроме того, существуют технологии получения и использования адсорбентов. Классическими примерами адсорбентов являются: активированный уголь, силикагель, адсорбенты для хроматографии и другие. В настоящее время целая отрасль промышленности работает в этом направлении. Наиболее распространённое и известное их применение - противогаз. Автором одного из первых противогазов был академик Н.Н.Зелинский, родившийся в Тирасполе. Впервые противогаз был применён в Первой мировой войне.

Причина адсорбции заключается в том, что на границе раздела фаз всегда имеются свободные валентные связи. Поэтому, чем больше граница, тем выше адсорбция. Это в одинаковой степени касается и заряженных частиц и электронейтральных поверхностей.

2. Вторая причина чисто электрохимическая. Она связана с тем, что поверхность заряжена. Вследствие этого, происходит электростатическое взаимодействие, которое может вызывать как электростатическое притяжение, так и отталкивание, т.е. адсорбция может быть положительной и отрицательной.



*Рис. 5.1. Положительная и отрицательная адсорбция на границе раздела.*

Поскольку в растворе находятся заряженные частицы, в объёме раствора за пределами слоя *X*1 (рис. 5.1), выполняется условие электронейтральности. Внутри же этого слоя при *X* < *X*1 условие электронейтральности уже не выполняется. Этот слой носит название двойного электрического слоя. Он существует на всех заряженных поверхностях: в аэрозолях, в любых дисперсных системах (растворах, газах и т.д.), в том числе и на электродах в электрохимических системах.

**Методы изучения двойного электрического слоя.**

1. Наиболее старым методом изучения двойного электрического слоя является адсорбционный метод, впервые предложенный А.Н.Фрумкиным и А.И.Шлыгиным. Имена двух этих учённых непосредственно связаны с Молдовой. А.Н.Фрумкин родился в Кишиневе в 1895г., а А.И.Шлыгин был первым заведующим кафедрой физической химии Кишинёвского государственного университета в 50 годы ХХ века.

Метод применяется на электродах с очень большой (развитой) поверхностью. На этих электродах видимая и истинная поверхность сильно различаются. Истинная поверхность в 103 - 104 раз больше, чем видимая. Например, это условие выполняется для платинированной платины.

Метод заключается в том, что измеряется изменение концентрации в объёме, и по измерениям этой концентрации можно судить об адсорбции в зависимости от потенциала электрода. Метод неприменим для гладких электродов.



*Рис. 5.2. Адсорбция ионов натрия и  в зависимости от потенциала (q = 0 соответствует потенциалу нулевого заряда, Zi F Гi –поверхностный избыток).*

2. Метод радиоактивных индикаторов. Используются радиоактивные изотопы различных ионов, при этом адсорбция измеряется с помощью счетчиков радиоактивных частиц. Поверхностный избыток в зависимости от потенциала электрода приведён на рис. 5.2. Потенциал, при котором какой–либо заряд на поверхности отсутствует, называется потенциалом нулевого заряда.

3. Метод кварцевого кристаллического микробаланса. Позволяет определить избыточный вес, измеряемый в нанограммах. В настоящее время наиболее широко применяемый метод для твёрдых электродов.

4. Электрокапиллярный метод (метод Липпмана). Применим только к жидким электродам, например, ртути. Метод основан на исследовании зависимости поверхностного натяжения от потенциала электрода в данном растворе. Изменение поверхностного натяжения зависит от потенциала следующим образом:

, (8.1)

где σ - поверхностное натяжение, *q* -заряд электрода.

Наличие зарядов приводит к совершению работы, необходимой для увеличения поверхности электрода, т.е. σ. В максимуме отношение , поэтому потенциал нулевого заряда соответствует максимуму на электрокапиллярной кривой в данной среде.



*Рис. 5.3. Электрокапиллярная кривая.*

На рис. 5.4 показано, что анионы хлора, брома и йода могут специфически адсорбироваться на электроде и тем самым смещать потенциал нулевого заряда.



*Рис. 5.4.Адсорбция анионов хлора, брома и йода.*

Уменьшение максимума на электрокапиллярной кривой свидетельствует об адсорбции аниона.

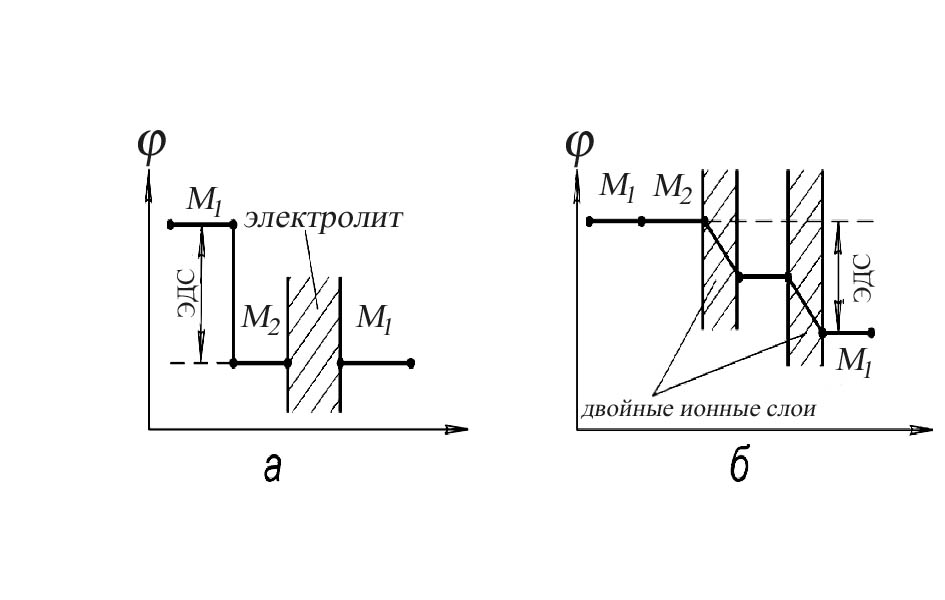
5. Измерение ёмкости двойного электрического слоя. Поскольку двойной электрический слой ничто иное, как конденсатор, то, определяя ёмкость двойного электрического слоя, можно определить потенциал нулевого заряда.

 (8.2)

В точке нулевого заряда должен наблюдаться минимум ёмкости двойного электрического слоя.

**Потенциал нулевого заряда и механизм возникновения ЭДС электрохимической цепи.**

Первой гипотезой, объясняющей механизм возникновения ЭДС, была гипотеза А. Вольта. Он предположил, что причиной возникновения ЭДС является контактная разность потенциалов между различными металлами, и на этой основе создал первый источник электрического тока. Согласно А.Вольта основной скачок потенциала имеет место между двумя металлами.



*Рис. 5.5. Природа возникновения ЭДС по А.Вольта (а) и по В.Нернсту (б).*

Согласно В.Нернсту причиной возникновения ЭДС является наличие двойного электрического слоя, в котором наблюдается падение потенциалов. Однако, это означает, что если использовать два электрода, каждый из которых будет находиться в точке нулевого заряда (*q* = 0), то ЭДС не должно быть. Однако это оказалось не так. Наиболее полное представление о механизме возникновения ЭДС в электрохимической цепи было дано А.Н. Фрумкиным, который показал, что ЭДС возникает, как вследствие контактной разности потенциалов, так и скачка потенциалов в двойном электрическом слое. Т.о. наличие двойного электрического слоя является одной из основных причин (но не единственной) возникновения электродвижущей силы в электрохимической системе.

**Модельные представления о строении двойного электрического слоя.**

1. Первой моделью двойного электрического слоя была модель, предложенная Г.Гельмгольцем (1853 г.). Он предположил, что двойной электрический слой представляет собой конденсатор, расстояние между обкладками которого, равно радиусу иона. Эта модель правильно предсказывала ёмкость двойного электрического слоя, объясняла форму электрокапиллярных кривых, но не могла объяснить зависимости ёмкости и пограничного натяжения от концентрации раствора, напряжения и температуры.

2. Теория Ж.Гюи (1910г) и Д.Чапмэна (1913г) (теория диффузного двойного слоя). Согласно этой теории нескомпенсированные заряды размываются вследствие теплового движения. Теория частично соответствует современным представлениям, однако получаемые с её помощью значения ёмкости отличается на 6–7 порядков величины.

3. Теория О.Штерна (1924г). Согласно этой теории двойной слой состоит из двух частей: плотной (толщиной *X1*) (внутренняя плоскость Г Гельмгольца, радиус специфически адсорбированного иона), и слоя толщиной *X2* (внешняя плоскость Г.Гельмгольца, радиус гидратированного иона). Общая толщина слоя *X2* приблизительно 3–4. В слое *X2* имеет место ориентация диполей растворителя, как под действием электрического поля растворителя, так и в результате специфического взаимодействия с металлом. За пределами внешней плоскости Г.Гельмгольца находится диффузная часть двойного слоя, обусловленная наличием различных зарядов вследствие теплового движения. Эта часть простирается до расстояний приблизительно в 10.

Электрическое поле существует только в двойном электрическом слое, но это электрическое поле чрезвычайной высокой напряжённости 10 7В/м.Такие напряжённости 10 7В/м. являются следствием очень малых размеров двойного электрического слоя. Однако существуют растворы, в которых размеры двойного слоя велики и могут измеряться в миллиметрах и даже в сантиметрах. Это растворы очень слабо проводящих жидкостей (масла, органические жидкости и т.д.).

## Лекция №6. Неравновесные электродные процессы. Законы Фарадея и скорость электрохимического процесса.

***Законы Фарадея. Выход по току. Применение закона Фарадея к расчету скорости обработки металлов.***

*Электрохимические реакции – это гетерогенные химические реакции, протекающие на границе раздела различных фаз, сопровождающиеся переносом зарядов через эту границу.*

Все электрохимические реакции при своей записи должны содержать в левой или правой части электроны, потому что происходит их перенос при протекании реакции.

Первое, что необходимо знать - это скорость реакции:

*Vm = d∆m/dt,* (6.1)

где*Vm***-** количество вещества, перешедшее через границу в единицу времени.

Обозначим через *N* число ионов, перешедших в раствор, а через *Q* - полный заряд иона, получающегося в результате реакции

*Ме  Ме +n+n**,* (6а)

где - элементарный заряд, заряд электрона. Тогда

*N = Q/ne*.(6.2)

Учитывая, что масса иона *а* равна атомной массе *М*, деленной на число Авогадро ***Na***, получим:

*∆m = aN =MQ/Na n*(6.3)

Произведение *Na* –это произведение двух фундаментальных постоянных (числа Авогадро и заряда электрона). Это произведение носит название константы Фарадея *F* = 96500 Кл/моль = 26,8 А·час/моль.

Тогда:

*∆m = Q = It,*  (2.4)

где *I* - ток, *t* - время, *Q* - количество электричества. Уравнение (2.4) представляет собой т.н. объединенный закон Фарадея.

Масса вещества, перешедшая в раствор (или выделившаяся на катоде) пропорциональна заряду, прошедшему через систему:

*∆m = CQ* (6.5)

*C = * (6.6)

Величина ***С*** носит название электрохимического эквивалента (размерность г/Кл; г/А час).

Закон Фарадея является простым следствием атомарной природы вещества. Величие этого закона природы в том, что благодаря ему осуществляется связь между микромиром (заряд иона, единичный заряд) и макромиром (вес осадка на электроде, количество прореагировавшего вещества).

Отношение  носит название химического эквивалента.

Из сотношения (6.4) можно определитьскорость электрохимической обработки:

*Vm = Δm/t* ***= ,*** (6.7)

где ***Vm*–**массовая скорость обработки (размерность г/мин, мг/с и др.)

Объемную скорость обработки можно получить из (6.7) учитывая плотность металла:

**,** (6.8)

где ***Vv*–**объемная скорость обработки (размерность см3/мин, мм3/мин),  **-** плотность металла (г/см3). Линейную скорость обработки ***Vi*** можно получить если известна плотность тока ***i***

**,** (6.9)

 - плотность тока (А/м2; А/см2; А/дм2) (*S*–площадь обрабатываемой поверхности). Размерность ***Vi*–**см/с; мм/мин и.т.д.

Очевидно, что скорость электрохимической обработки прямо пропорциональна току или плотности тока. Использовать формулы (6.4)–(6.9) для расчёта скоростей электрохимической обработки возможно только в том случае, когда на электроде протекает только одна электрохимическая реакция. В том случае, когда это условие не соблюдается, вводится понятие *выхода по току*.

Выход по току (обозначим его ε) представляет собой долю заряда, пошедшую на данную электрохимическую реакцию. Измеряется в процентах или в долях единицы.

*ε = ∆mэкс /∆mтеор ·100%*, (6.10)

где *∆mэкс* полученное на практике количество прореагировавшего вещества (окисленного или восстановленного), *∆mтеор*–количество прореагировавшего вещества, рассчитанное по закону Фарадея.

Значение ε (ВТ) может быть как выше 100%, так и ниже. Последнее наблюдается тогда, когда на электроде протекает несколько электрохимических реакций и на исследуемую расходуется только часть заряда.

Выход по току выше 100% наблюдается, когда:

1) рассчитанная по закону Фарадея величина получена при большем значении ***n*** (числа перенесённых электронов), чем при протекании реакции;

2) наряду с электрохимической реакцией на поверхности электрода протекает химическая реакция, не требующая потребления тока;

3)при анодном растворении материал частично удаляется механическим путём (дезинтеграция–механическое разрушение металла).

Вместо выхода по току иногда используется понятие эффективной валентности *nэф*.

**** (6.11)

*nэф*  - это такое значение, которое будучи подставленным в закон Фарадея приводит к его выполнению. При ε (ВТ) <<1 ***n*** может достичь очень высоких значений, что означает, что только часть заряда тратится на исследуемую электрохимическую реакцию.

Электрохимической обработке часто подвергаются не чистые металлы, а их сплавы. В этом случае электрохимический эквивалент подсчитывается с использованием метода “сложения зарядов”:

C = (F xk nk/Mk) -1, (6.12)

где *l*–число компонентов в сплаве, а *xk, nk, Mk*–массовая доля, число переносимых электронов и атомная масса *k*–того компонента сплава.

Например, для сплава, содержащего 20% хрома и 80% железа величина *xFe* = 0,8, а *xCr* = 0,2, *MFe* и *MCr* равны 59 и 52 соответственно (атомные массы железа и хрома), *l* = 2 (число компонентов сплава), величины *nFe* и *nCr* определяются степенью окисления железа и хрома в продуктах растворения.

Часто в практике электрохимической обработки используются т.н. “практический электрохимический эквивалент”, представляющий собой произведение ***εC*.** Это произведение, будучи подставленным в выражения (6.7)–(6.9) даёт реальную скорость обработки. Например:

*Vi = * (6.13)

*Vv = * (6.14)

Vm =  (6.15)

Очевидно, что выражения (6.7)–(6.9) представляют собой частные случаи (6.13) –(6.15) при **ε** = 1 (100% выходе по току).

**Лекция №7. Кинетика электродных процессов. Диффузионное перенапряжение**

***Стадии гетерогенной реакции. Понятие лимитирующей стадии. Классификация перенапряжений. Распределение концентраций в пограничном слое. Стационарная диффузия в условиях естественной и вынужденной конвекции. Вращающийся дисковый электрод и его применение.***

Ранее был рассмотрен медно-цинковый гальванический элемент с напряжением U ≈ 1,1 В. Как изменится измеренное значение напряжения этого элемента, если его измерить приборами с разными входными сопротивлениями? При проведении измерений прибором с высоким входным сопротивлением (например, мостом постоянного тока или ламповым вольтметром) и вольтметром с низким входным сопротивлением мы получим разные значения напряжений. Если в системе протекает ток, то потенциал будет смещаться от равновесного значения (рис. 9.1). В.Нернстом было введено понятие *перенапряжения* (overpotential).



*Рис. 7.1. Изменение потенциала под током.*

Перенапряжение *η* определяется как разность между потенциалом под током *ϕ*(*i*) и равновесным потенциалом, который определяется по уравнению В. Нернста. Потенциал под током всегда будет отличаться от равновесного значения *ϕр*, причем чем больше будет величина проходящего тока, тем больше будет отличие (и наоборот).

Таким образом, можно записать:

, (7.1)

где  - перенапряжение.

Разница между потенциалом под током и потенциалом обесточенного электрода называется *поляризацией*.

Сам электрохимический процесс состоит из нескольких стадий, однако, как правило, только одна из стадий (самая медленная) определяет скорость реакции. Такая стадия носит название *лимитирующей*. Именно она определяет общую скорость электрохимического процесса.

Чтобы увеличить скорость процесса необходимо, прежде всего, воздействовать на лимитирующую стадию.

В электрохимических процессах лимитирующими могут быть следующие стадии**:**

1. Стадия перехода (переноса заряда).
2. Стадия химической реакции (которая предшествует или следует после стадий переноса заряда).
3. Стадия диффузии (конвективной диффузии)–подвод или отвод реагента (продуктов реакции) от (к) поверхности электрода.
4. Стадия кристаллизации (при электроосаждении или образовании кристаллических анодных пленок).
5. Стадия адсорбции.

Если какая-либо из этих стадий будет определять скорость всей (общей) реакции, то тогда перенапряжение будет определяться этой стадией. Поэтому для стадии 1 -это перенапряжение перехода (переноса заряда). Для стадии 2 -это перенапряжение реакции. Для стадии 3 -это перенапряжение диффузии. Соответственно перенапряжение кристаллизации и адсорбционное перенапряжение. Сумма перенапряжений реакции и диффузии (конвективной диффузии) носит название концентрационного перенапряжения.

Для каждого из видов перенапряжения характерны свои особенности, и их надо знать, чтобы иметь возможность воздействовать на лимитирующую стадию и тем самым управлять скоростью электрохимической реакции.

Первый вид перенапряжения, которое будет рассмотрено, это - перенапряжение, обусловленное разницей концентраций на поверхности электрода и в объёме раствора. Разница концентраций всегда приводит к наличию переноса массы (массопереноса).

Существуют три механизма массопереноса:

1. молекулярная диффузия; движущая сила этого процесса – разница (градиент) концентрации;
2. миграция (перенос в электрическом поле);
3. конвекция (перенос частиц в связи с движением раствора, его перемешиванием); в условиях отсутствия перемешивания перенос осуществляется посредством естественной конвекции, обусловленной градиентом плотности раствора.

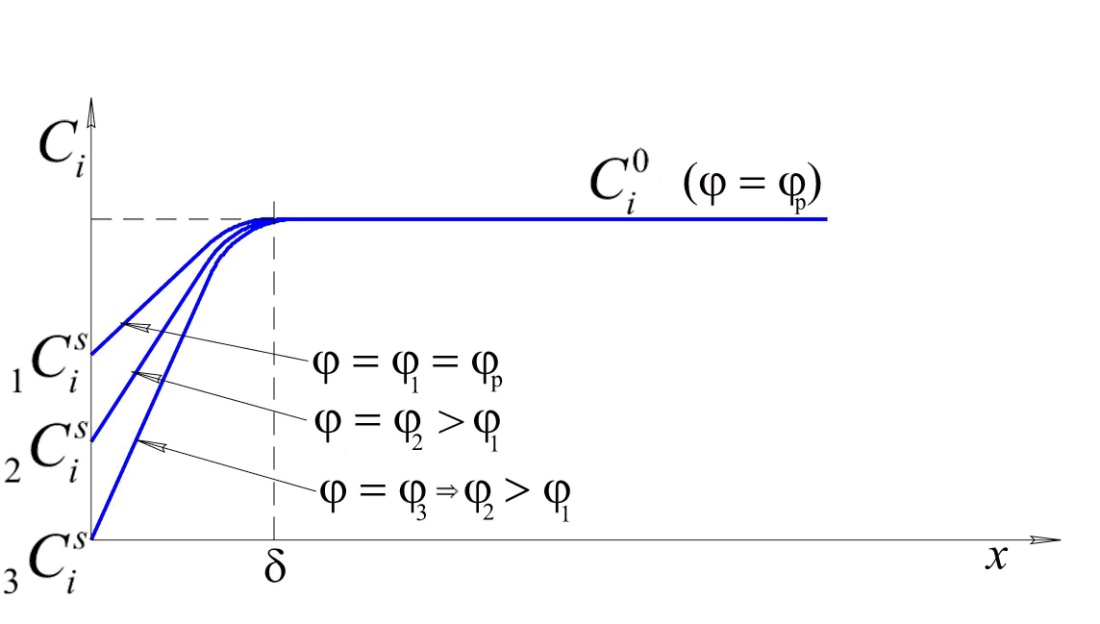
В случае наличия градиента концентрации возникает поток диффузии *jD*, обусловленный разницей концентрации:

 (первый закон Фика) (7.2)

Подставляя в уравнение для закона Фарадея это соотношение, покажем, что в том случае, когда скорость электрохимической реакции определяется диффузией (т.е. лимитирующей стадией суммарного электрохимического процесса является диффузия), мы можем написать:

 (7.3)

Уравнение (7.3) - основное уравнение диффузионной кинетики, т.е. такого электрохимического процесса, который определяется скоростью диффузии. При этом все его стадии предполагаются равновесными, а неравновесной является только диффузионная стадия. В этом случае должен существовать некоторый слой толщиной , в котором будет наблюдаться разность концентраций (см. рис. 7.1). Поверхностная концентрация будет изменяться при изменении потенциала, потому что будет увеличиваться скорость окисления (восстановления) при росте потенциала.



*Рис. 7.1 Распределение концентрации у поверхности электрода,-объёмная концентрация компонента электролита, который восстанавливается или окисляется на поверхности электрода. -поверхностная концентрация того же компонента, зависящего от приложенного потенциала*

Для этой концентрации по уравнению Нернста может быть рассчитан равновесный потенциал. В отсутствие тока никаких изменений концентрации происходить не будет. При появлении тока в процессе электроосаждения непосредственно на поверхности концентрация снизится, потому что часть ионов перейдёт в металлическую фазу. Область, в которой будет наблюдаться это изменение, обозначается буквой и носит название диффузионного пограничного слоя. Этот процесс будет происходить при .

Очевидно, что:

1. всегда будет существовать некий слой, величиной ,который называется диффузионным пограничным слоем, внутри которого концентрация будет отличаться от объёмной;
2. градиент концентрации будет тем выше, чем в большей степени потенциал будет отличаться от равновесного или, чем большую плотность тока мы будем пропускать через ячейку;
3. должно существовать предельное состояние, при котором, как видно из рис. 10.1, поверхностная концентрация (концентрация на поверхности ) станет равной нулю.

Понятие о диффузионном слое впервые было введено В.Нернстом. Учитывая вышеизложенное и уравнение (7.3), можно записать:

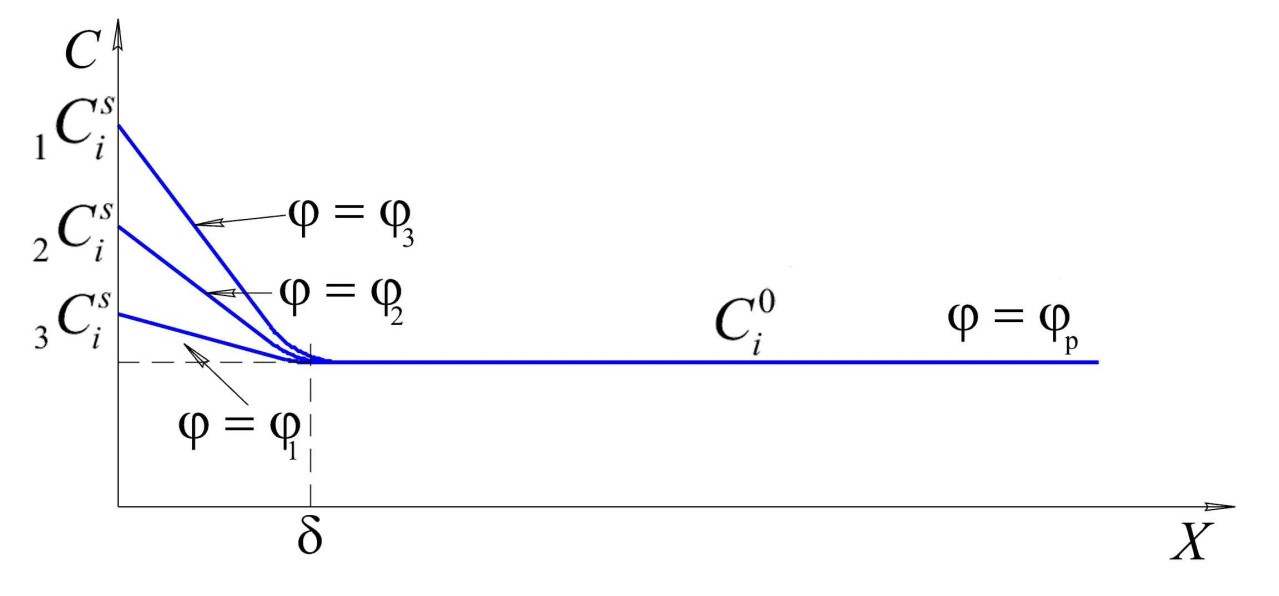
 (7.4)

или в предельном случае при , получим:

 (7.5)

Из уравнения (7.4) и (7.5) следует, что величина диффузионного тока (плотности тока) обратно пропорциональна толщине диффузионного слоя. В общем случае толщина диффузионного слоя зависит от температуры и вязкости раствора, от скорости его перемешивания и от координаты на поверхности электрода, т.е. его толщина может быть различной для разных точек поверхности электрода.

В том случае, если происходит анодное растворение металла, поверхностная концентрация будет более высокой, чем объёмная концентрация, поскольку ионы не будут успевать отводиться от поверхности (рис. 7.2).



**1**

****

*Рис. 7.2 Распределение концентраций в диффузионном слое при растворении электрода (увеличение поверхностной концентрации при увеличении потенциала).*

Согласно уравнению (7.5) предельное значение плотности тока связано с установлением на поверхности таких условий, когда достигается предельное значение поверхностной концентрации ионов. При электроосаждении это нулевая концентрация. При анодном растворении это очень часто концентрация насыщения, определяемая достижением произведения растворимости.

Учитывая, что перенапряжение (*η*) есть не что иное, как:

, (7.6)

где - равновесный потенциал, а отношение к можно представить, исходя из:

 (7.7)

в то время как:

 (7.8)

тогда, используя уравнения (7.7) и (7.8) можно записать, что:

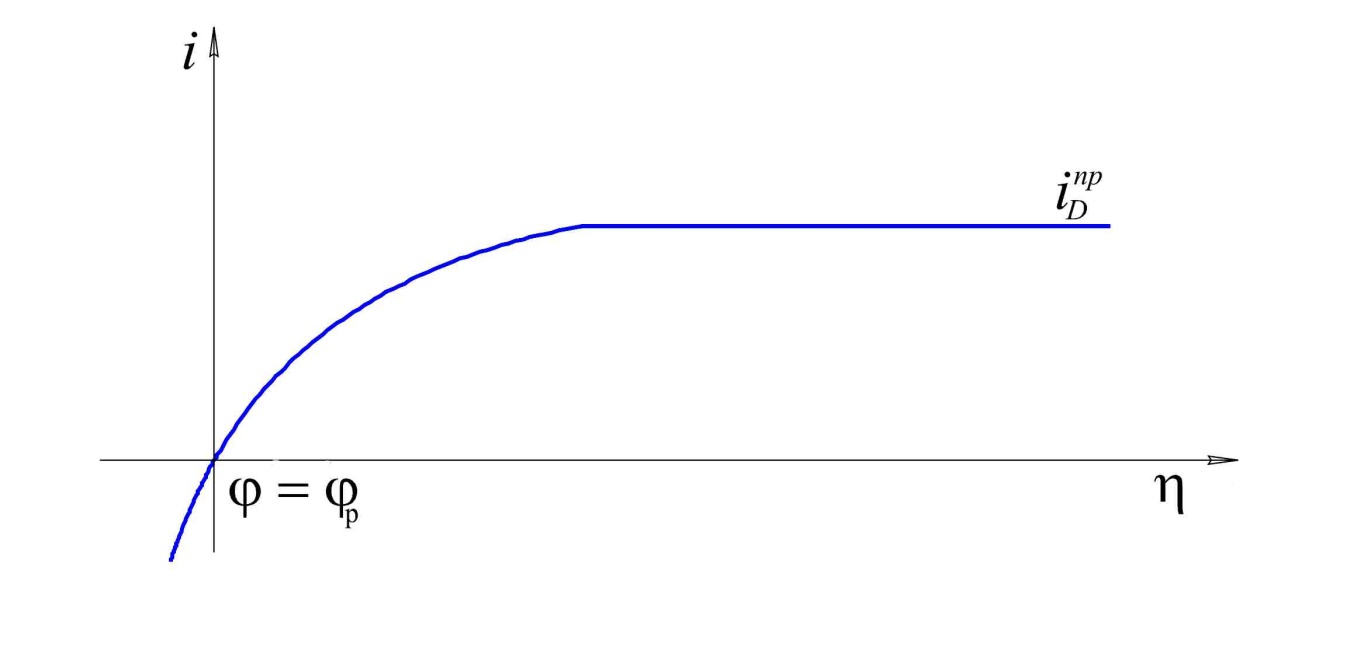
, (7.9)

откуда, следует, что

 (7.10)

Мы получили взаимосвязь между перенапряжением и плотностью диффузионного тока, т.е. форму поляризационной кривой в условиях замедленности стадии массопереноса (рис. 7.3).

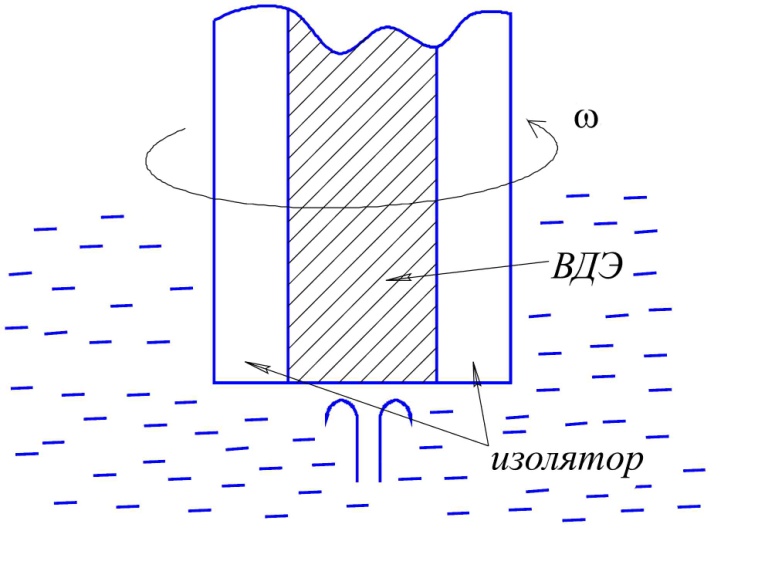
Эта зависимость имеет вид:



*Рис. 10.3 Поляризационная кривая при замедленности стадии массопереноса (-предель­ный диффузионный ток (предельная плотность диффузионного тока))*

Величина  при достижении предельного тока (перенапряжения) стремится к бесконечности. Это видно из (10.14): при  выражение в скобках становится равным 0**,** а *η* → ∞. Согласно В.Нернсту величина не может быть рассчитана, а используется как некая фиктивная величина. Известно только то, что она зависит от скорости перемешивания, уменьшаясь с увеличением последней. Следовательно, и предельный ток диффузии должен зависеть от скорости перемешивания.

В настоящее время существует ряд гидродинамических систем, для, которых величина предельного тока (предельной плотности тока) может быть рассчитана. Такой системой является вращающийся дисковый электрод, который представляет собой торец цилиндра, помещённого в электролит, боковая поверхность которого покрыта изолятором. Этот электрод вращается в жидкости с определённой угловой скоростью  (рис. 7.4).



*Рис. 7.4 Схема вращающегося дискового электрода*

Теория вращения дискового электрода была разработана В.Г. Левичем. Величина диффузионного тока по В.Г. Левичу определяется следующим уравнением:

, (7.11)

где  - коэффициент диффузии;  - кинематическая вязкость раствора;  - угловая частота вращения диска.

Очевидно, что:

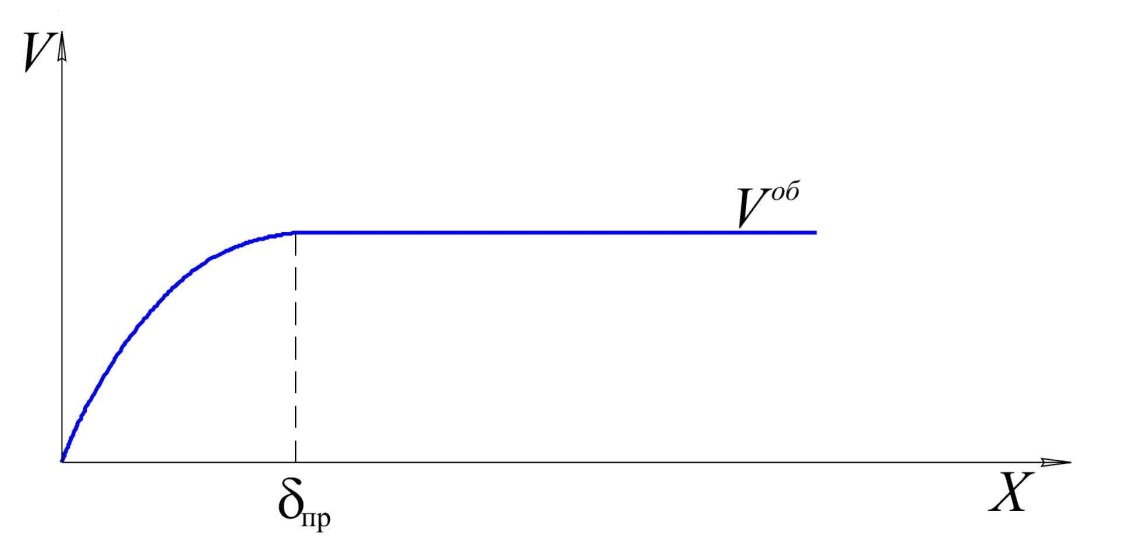
 (7.12)

Из уравнения (7.12) видно, что для вращающегося дискового электрода:

1. величина предельного диффузионного тока может быть рассчитана;
2. она пропорциональна квадратному корню из частоты вращения ω;
3. она пропорциональна концентрации электрохимически активного иона;
4. на основании (7.12) может быть рассчитана величина *К* в уравнении (7.7) и (7.8)
5. при известной вязкости и концентрации может быть рассчитан коэффициент диффузии;  не зависит от размеров диска; такие поверхности носят название *равнодоступных* в диффузионном отношении поверхностей.

С помощью вращающегося дискового электрода можно определить составляющие тока, которые не зависят от диффузии, т.е. изучать кинетику электрохимических реакций.

В общем случае толщина диффузионного слоя зависит от размеров электрода, поскольку толщина диффузионного пограничного слоя зависит от толщины гидродинамического пограничного слоя, который иногда называют слоем Прандтля. Гидродинамический пограничный слой–это такой слой, в котором происходит изменение скорости течения жидкости от нулевой (непосредственно на поверхности тела) до постоянной в объёме электролита (см. рис 7.5).

****

*Рис. 7.5 Изменение скорости течения жидкости по мере приближения к твёрдому телу, где (-гидродинамический пограничный слой, x–расстояние от поверхности электрода)*

В обычных жидкостях

 (7.13)

Уравнение (7.13) соблюдается в тех случаях, когда безразмерный критерий (число Шмидта) Sc =  ~ 103.

Именно такие величины *Sc* наблюдаются в обычных жидкостях, и в этих условиях выполняется соотношение (7.13).

Если число Шмидта ~ 1, то

, (7.14)

т.е. диффузионный пограничный слой численно равен гидродинамическому пограничному слою. Таким образом, в обычных жидкостях наблюдается следующая структура пограничных слоев:

1. гидродинамический пограничный слой;
2. диффузионный пограничный слой;
3. диффузная часть двойного слоя;
4. плотная часть двойного слоя.

Известно, что течение жидкости может быть, как ламинарным, так и турбулентным. В последнем случае в жидкости всегда наблюдаются флуктуации скорости течения, а, следовательно, флуктуации диффузионного пограничного слоя .

Совершенно очевидно, что в таком случае предельный ток будет колебаться вокруг некоторого среднего значения, что связано с колебаниями толщины .



*Рис. 7.6 Поляризационные кривые при ламинарном (а) и турбулентном (б) течении раствора в условиях замедленности стадии массопереноса*

Как видно из рис. 7.6 на предельном токе наблюдаются пульсации плотности тока, что связано с пульсацией δ.

**Лекция №8. Кинетика электродных процессов. Теория замедленного разряда.**

Стадия массопереноса присуща любым гетерогенным реакциям, но в электрохимических процессах происходит еще и переход заряженных частиц через границу раздела. Если эта стадия является лимитирующей, то соответствующее этому процессу перенапряжение называется перенапряжением перехода (перенапряжение разряда - ионизации). В этом случае замедленной является собственно электрохимическая стадия.

Долгое время считалось, что скорость переноса заряда (электрона) не может быть замедленной, поскольку ее скорость всегда существенно выше, чем скорость любой другой стадии всего процесса. Только в 1930г. М.Фольмер (Германия) и Т.Эрдей-Груз (Венгрия) сформулировали теорию замедленного разряда, позволяющую объяснить такую возможность. В 1933г. эта теория была усовершенствована А.Н.Фрумкиным, который учёл влияние электрического поля двойного слоя на перенос заряженных частиц.

Рассмотрим электрохимическую реакцию восстановления:

 (8а)

Общий ток (плотность тока, скорость реакции) будет определяться уравнением (8.1)

 (8.1)

При равновесном потенциале , следовательно:

 (8.2)

Этот ток (плотность тока)  носит название тока обмена (точнее, плотности тока обмена). Это одна из важнейших характеристик электрохимической реакции. Чем выше плотность тока обмена, тем с большей скоростью происходит как прямая реакция (восстановление) так и обратная (окисление), т.е. быстро восстанавливается равновесие. Реакции с высокими плотностями тока обмена называются обратимыми в отличие от реакции с низкими плотностями тока обмена, которые называются необратимыми.

При лимитирующей стадии разряда–ионизации (реакция 8а) нарушается само электродное равновесие и уравнение Нернста, которое справедливо для равновесных процессов, не может быть использовано для расчёта электродных потенциалов.

М.Фольмер и Т.Эрдей–Груз показали, что в этом случае величина плотности тока (скорости реакции) определяется следующим соотношением:

, (8.3)

где и - константы скорости прямой и обратной реакции, соответственно катодной (восстановления) и анодной (окисления), и - концентрации восстановленной формы и окисленной формы,  - коэффициент переноса.

Для обычных реакций , однако, этот коэффициент зависит от перенапряжения и при высоких или низких значениях этого параметра он может принимать значения от 0 до 1. Учитывая, что в состоянии равновесия:

 (8.4)

и, что:

 (8.5)

получим из (8.3):

 (8.6)

Из уравнения (8.6) следует, что скорость электрохимической реакции прямо пропорциональна плотности тока обмена и разнице двух экспоненциальных членов, содержащих перенапряжение. То есть, скорость электрохимической реакции определяется: плотностью тока обмена, перенапряжением и коэффициентом переноса. Соотношение (8.6) справедливо, если и не зависят от плотности тока или потенциала, т.е. в отсутствие замедленности стадии массопереноса.

Возможны частные случаи.

1. . В этом случае:

 (8.7)

или

 (8.8)

Уравнение (8.7) следует из уравнения (8.6) при малых перенапряжениях. В этом случае соответствующая экспоненциальная зависимость примерно может быть заменена линейной, типа (8.7) из которой следует (8.8).

Из уравнения (8.7) и (8.8) следует, что при малых перенапряжениях поляризационная характеристика при замедленности стадии переноса заряда линейна, а величина

 (8.9)

носит название сопротивления стадии разряда - ионизации. Как видно, оно тем меньше, чем выше плотность тока обмена. При плотности тока обмена  мы имеем, так называемый, идеально неполяризуемый электрод, но только за счёт стадии разряда - ионизации. При  электрод будет идеально поляризуемым. Потенциал такого электрода может быть смещён от равновесного значения чрезвычайно малым током.

Электроды сравнения обычно изготавливаются таким образом, чтобы при изменении плотности тока потенциал не изменялся, не отличался от своего равновесного значения, иными словами, они изготавливаются на основе систем с большими плотностями тока обмена.

На рисунке 8.1 показаны схематически системы с большими плотностями тока обмена (1) и малыми (2).

2.  В этом случае можно пренебречь скоростью обратной электрохимической реакцией, и записать:

 (8.10)

Из (8.10) получаем:

, (8.11)

  
*Рис. 8.1 Зависимость между плотностью тока и перенапряжением для идеально неполяризуемого (1) и идеально поляризуемого (2) электродов*

откуда следует, что:

 (8.12)

Если ввести обозначения, что , а , получим, что:

 (8.13)

Уравнения типа (8.13) называются уравнениями Тафеля. И.Тафель впервые в 1905г экспериментально получил зависимость (8.13) для реакции выделения водорода.

Как видно, подобная зависимость может быть следствием замедленности стадии переноса заряда. Константа *b* показывает насколько нужно сместить потенциал электрода, чтобы увеличить скорость реакции на порядок. Одновременно, зная коэффициент *a*, можно определить плотность тока обмена. Из уравнения (8.13) следует, что при замедленности стадии переноса заряда зависимость плотности тока от перенапряжения будет линейной в полулогарифмических координатах . Обычно поляризационные кривые строятся именно таким образом.



*Рис. 8.2 Поляризационные кривые для стадии разряда ионизации в полулогарифмических координатах*

Из рис. 8.2 видно, что плотность тока обмена можно получить экстраполяцией анодной и катодной тафелевских кривых при равновесном потенциале . Из этого же графика видно, что скорость реакции при заданном перенапряжении будет тем больше, чем меньше наклон поляризационной кривой относительно оси перенапряжения. В пределе может быть достигнута предельная скорость процесса, не зависящая от перенапряжения. Это связано с изменением коэффициента переноса .



*Рис. 8.3 Поляризационная кривая в широком интервале перенапряжения. I - область безбарьерного разряда, II -область обычного разряда, III -область безактивационного разряда.*

Таким образом, существует три типа электродных процессов, медленной стадией которых является стадия разряда: безборьерные (α=1), обычные  и безактивационные (α=0).

Как видно из рис. 8.3, область безактивационного разряда–ионизации наблюдается при очень высоких плотностях тока. Экспериментально такие процессы не были зарегистрированы. Однако регистрация процессов с низкими значениями α была зафиксирована в экспериментах, что косвенно подтверждает возможность существования и безактивационных процессов.

В последнем случае изменением перенапряжения нельзя увеличить скорость реакции. Представление поляризационных зависимостей в форме, показанной на рис. 8.2 и рис. 8.3, на которых функцией является lg *i*, а аргументом перенапряжение не является общепринятым. Часто можно использовать обратную зависимость, при которой функцией является перенапряжение, а аргументом lg *i*. Как правило, выбор подобных зависимостей определяется тем, что задаётся в эксперименте: плотность тока или перенапряжение, т.е какой метод используется: потенциостатический (потенциодинамический) или гальваностатический (гальванодинамический).

**Лекция №9. Кинетика электрохимического восстановления и окисления**

**Реакция выделения водорода (водородный электрод).**

Таблица 9.1. Токи обмена для разряда ионов *H*+ на различных электродах в водных растворах *HCl* или *H*2*SO*4

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Электрод |  | Электрод |  |
| *Hg*  *In* *Zn*  *Bi*  *Ga* (ж) | 7⋅10-13  8⋅10-12  5⋅10-11  1⋅10-10  3⋅10-10 | *Ag*  *Cu*  *Au*  *Fe*  *Pt* | 1⋅10-8  1,5⋅10-7  3⋅10-7  3⋅10-6  0,1 |

Реакция катодного выделения водорода является многостадийной и механизм её протекания различный на различных электродах. Для нее могут наблюдаться следующие механизмы:

1. электрохимическая десорбция (реакция Я.Гейровского) наблюдается на ртути, индии, таллии, висмуте, кадмии и др.

 (9а)

 (9б)

В щелочных растворах реакция (14.б) может протекать с участием молекул воды.

 (9в)

Как следует из механизма (9а) и (9в) медленной является электрохимическая стадия получения адсорбированного водорода, стадии (9б) и (9в) равновесные. Как видно из данных сопоставления с плотностями тока обмена, механизм *А* приводит в основном к существенной необратимости реакции выделения водорода (низкие плотности тока обмена).

1. (вольфрам, молибден, ниобий, тантал).

 (9г)

 (9д)

то есть замедленной является последующая электрохимическая стадия.

1. удаление адсорбированного водорода может происходить путём рекомбинации при медленной стадии разряда.

 (9е)

 (9ж)

1. замедленной является гетерогенная химическая стадия рекомбинации адсорбированного водорода (анодно активированные металлы платиновой группы).

 (9з)

 (9и)

**Растворение железа в щелочных растворах (Б.Н.Кабанов, Д.И.Лейкис, Р.Х. Бурштэйн, А.М.Фрумкин).**

 (9к)

 (9л)

 (9м)

 (9н)

Очевидно, что в рассмотренной последовательности реакций замедленной является стадия переноса второго электрона с образованием адсорбционного оксида железа (9л). А стадия последней химической реакции является быстрой.

## Лекция №10. Анодное растворение и электрохимическая коррозия металлов.

***Основные положения кинетической теории коррозии. Коррозия технических металлов и методы защиты от коррозии. Пассивность металлов.***

В тех случаях, когда металл является анодом, возможно протекание нескольких типов реакций:

1. анодное растворение металла:

; (10а)

2. окисление компонентов воды (растворителя) с выделением кислорода; при этом металл не растворяется, например:

 ; (10б)

1. окисление компонентов раствора, например хлорид-иона:

. (10в)

Во всех трёх случаях на аноде происходит окисление, но в случае 1 компоненты металла переходят в раствор, то есть осуществляется *анодное растворение*, а в случае 2 и 3 имеет место окисление компонентов раствора без изменения состояния твёрдой фазы. Реакция (10а) может протекать с участием воды с образованием оксида:

. (10г)

В этом случае на поверхности металла образуется нерастворимая оксидная плёнка. Иными словами металл может быть растворимым анодом, а может быть нерастворимым в зависимости от электрохимических условий и состава раствора, то есть, изменяя состав раствора и электрохимические условия, можно управлять этим процессом. В некоторых случаях целесообразно достигать условий, при которых анод нерастворим, в других же, например, при травлении металлов и полупроводников или электрохимической размерной обработке, необходимо создание условий для растворения анода.

Очень интересен случай, когда для одного и того же металла, в одних и тех же электролитах при определённых условиях металл не растворяется, а при других происходит его интенсивное анодное растворение. Иными словами, в электрохимических системах процессом растворения анода или его пассивацией можно управлять.

Очень важным процессом, широко распространённым в природе явлением, является процесс взаимодействия металла с компонентами окружающей среды. Этот процесс приводит к самопроизвольному разрушению металла, которое называется *коррозией*. Коррозия в общем случае является электрохимическим процессом, а, следовательно, методы борьбы с коррозией должны быть, в том числе и электрохимическими.

Первой теорией коррозии была теория, разработанная известным итальянским физиком Де ла Ривом. Согласно этой теории определяющую роль в процессе коррозии металла играют примеси, поскольку было замечено, что технические металлы, содержащие большое количество примесей, существенно в большей степени подвергаются коррозии, чем абсолютно чистый металл.

В дальнейшем мы рассмотрим роль легирующих компонентов и примесей в процессе коррозии и покажем, что при их наличии коррозия действительно усиливается, но наличие примесей не является основной причиной и движущей силой коррозии. В настоящее время общепринятой является кинетическая теория коррозии, объясняющая коррозионные процессы кинетическими закономерностями растворения металлов (окисления) и восстановления компонентов растворителя (окислителя).

**Кинетическая теория коррозии.**

Рассмотрим схематически семейство поляризационных кривых, включающих растворение металла и восстановление окислителя (рис. 10.1).

Пусть кривая 1 - это поляризационная кривая для системы металл - ионы металла; -это равновесный потенциал для этой реакции. Кривая 2–это поляризационная кривая для реакции разряда - ионизации водорода:



-это равновесный потенциал для этой реакции.



*Рис. 10.1 Схема образования потенциала саморастворения.*

Очевидно, что обязательно должен существовать некий потенциал , при котором по абсолютной величине плотность катодного тока будет равна плотности анодного тока:

 (10.1)

т.е. катодный ток (плотность тока) восстановления водорода будет равен анодному току (плотности тока) растворения металла.

Потенциал, при котором достигается условие (10.1) носит название *стационарного потенциала*. Величины  и  можно рассматривать как плотности тока обмена. Существенная разница заключается в том, что плотность тока обмена является скоростью процессов одной реакции, протекающей в разных направлениях, т.е. в катодном направлении и в анодном направлении, а в данном случае рассматриваемая плотность тока является плотностью тока двух различных реакций окисления и восстановления.

Если в качестве реакции 1 использовать, например, реакцию растворения цинка, а в качестве реакции 2 - реакцию выделения водорода, тогда суммируя реакции (10д) и (10е) получим (10ж), которая представляет собой реакцию растворения цинка в кислоте с выделением водорода.

 (10д)

 (10е)

 (10ж)

Реакция (10ж) является химической, а реакции (10д) и (10е) - электрохимические. Таким образом, видно, что химическая реакция саморастворения цинка в кислоте является суммой сопряжённых реакций растворения металла (10д) (протекает в прямом направлении) и восстановления (10е) (в обратном направлении). В общем случае число сопряжённых процессов может быть очень большим и при стационарном потенциале:

, (102)

то есть сумма скоростей всех анодных реакций равна сумме скоростей всех катодных реакций. Между стационарным потенциалом и равновесным имеется существенная разница.

1. Равновесный потенциал отвечает равенству скоростей окисления и восстановления одного и того же вещества (например: железа, цинка, меди и т.д.), а стационарный потенциал равенству суммарных скоростей катодных и анодных реакций различных систем.
2. При равновесном потенциале состав фаз постоянен, при стационарном потенциале химический состав изменяется, поэтому стационарный потенциал может изменяться во времени, т.е., по существу, стационарным не является, более правильное его название–*потенциал обесточенного электрода*.
3. Равновесный потенциал не зависит от состояния поверхности и является табличной величиной. Стационарный потенциал зависит от многих факторов, в том числе и от состояния поверхности, поэтому он очень трудно воспроизводится.

Другое название - потенциал коррозии, а  - ток (плотность тока) коррозии. Как уже указывалось, коррозия - процесс взаимодействия металла с элементами окружающей среды. Согласно кинетической теории коррозии скорость коррозии определяется плотностью тока анодного растворения металла в реакции, сопряжённой реакции катодного восстановления окислителя.

Определить скорость коррозии можно по коррозионной диаграмме, на которой представлены поляризационные кривые растворения метала и восстановления окислителя.



*Рис. 10.2 Коррозионная диаграмма.*

Рассмотрим коррозионную диаграмму, включающую растворение металла и выделение газообразного водорода (рис. 10.2). Совершенно очевидно, что в точке, которую обозначим , будет достигнуто равенство скоростей анодного растворения металла и восстановления окислителя (в данном случае водорода). Таким образом, приравняв эти две скорости друг к другу, а также зная зависимость плотности тока анодного растворения металла и зависимость плотности тока катодного восстановления окислителя от потенциала, можно определить скорость коррозии. Она определяет скорость растворения металла. Кинетическая теория коррозии, в основе которой лежит постулат (доказанный экспериментально) о том, что коррозия представляет собой сопряжённый процесс электрохимического растворения металла и катодного восстановления окислителя, позволяет рассчитывать скорость и потенциал коррозии, и следовательно, управлять этими процессами.

**Коррозия при кислородной деполяризации.**

Наиболее широко распространённой является коррозия в присутствии растворённого кислорода. Реакция восстановления кислорода имеет вид:

 (10з)

Величина концентрации растворённого кислорода в воде . Поскольку эта концентрация очень низка, на поляризационной кривой для реакции (10з) всегда будет наблюдаться предельный диффузионный ток восстановления кислорода.

Рассмотрим коррозионную диаграмму для этого случая. Кривая катодного восстановления кислорода имеет несколько областей (рис. 103):

область ***А*–**зависимость скорости реакции восстановления растворенного кислорода от потенциала;

область ***В***–предельный диффузионный ток восстановления кислорода (зависящий от скорости перемешивания (потока электролита));

область ***С***–наблюдается при более высоких катодных потенциалах и соответствует реакции восстановления  до газообразного водорода.



*Рис. 10.3 Коррозионные диаграммы для коррозии с кислородной деполяризацией.*

Можно себе представить, что для различных металлов будут реализовываться различные поляризационные кривые (зависимости скорости анодного растворения от потенциала , , ). Равенство скоростей для металла I даст ток коррозии . Совершенно очевидно, что это будет коррозия с водородной деполяризацией, поскольку область ***С***–это область вос­ста­новления водорода. Несомненно, что коррозия для металлов II и III будет происходить с кис­ло­родной деполяризацией и подчиняться различным закономерностям. Коррозия для металла II будет существенно зависеть от скорости перемешивания, поскольку область ***В*–**это предельный диффузионный ток восстановления кислорода, зависящий от скорости перемешивания.

Плотность тока коррозии для металла III будет:

1. меньше плотности тока коррозии с кислородной деполяризацией в области предельного диффузионного тока;
2. она не будет зависеть от скорости перемешивания.

Коррозия для металла II и III называется коррозией с кислородной деполяризацией, поскольку катодным процессом восстановления является восстановление растворенного кислорода (10з). Общее условие коррозии можно выразить следующим образом:

, (10.3)

где - равновесный потенциал восстановления окислителя, а  - равновесный потенциал металла.

Кинетическая теория коррозии позволяет не только объяснить достигаемую скорость кор­розии, но и управлять ею, что показано выше в случае с кислородной деполяризацией.

**Роль локальных элементов в возникновении коррозии и достижении её скорости.**

Теория локальных элементов, разработанная Де ла Ривом, утверждала, что скорость коррозии зависит от наличия гальванических элементов на поверхности.

Предположим, что металлический цинк содержит примесь меди и .Очевидно (см. рис. 10.4), что цинк будет переходить в раствор, а на меди будет выделять­ся водород. Скорость его выделения на цинке будет существенно меньше, чем на меди, т.е. на поверхности металла возникает гальванический элемент и начинает протекать локаль­ный ток, при этом электроны будут переноситься от цинка к меди. Потенциал цинка будет смещаться в анодную область, усиливая его растворение, а потенциал меди в катодную, ускоряя выделение водорода на ней.



*Рис. 10.4 Образование локальных элементов на поверхности корродирующего металла.*

Это можно показать схематически с помощью коррозионной диаграммы.



*Рис. 10.5 Коррозионная диаграмма при наличии локального элемента. 1–кривая анодного рас­творения металла. 2–кривая выделения водорода на основном металле. 3–это поляризационная кривая восстановления водорода на примеси.*

Ток и потенциал коррозии для этого случая будут соответствовать  и . Ток коррозии на примеси будет существенно ниже, поскольку меньше площадь поверхности примеси, а, следовательно, перенапряжение восстановления водорода на примеси будет существенно ниже.

Очевидно, что ток локального элемента будет существенно выше, чем ток коррозии, а стационарный потенциал локального элемента существенно сместится в сторону анодных потенциалов.

Локальный ток элемента будет несколько ниже, поскольку будет наблюдаться некоторое омическое падение напряжения (*IR*, рис. 10.5) внутри обрабатываемого локального элемента. .

Мы видим, что при наличии локальных элементов, т.е. наличии примеси в металле, скорость коррозии всегда будет повышаться по сравнению с чистым металлом. Но наличие локального элемента не является причиной возникновения коррозии. Коррозия технических металлов всегда будет выше, чем коррозия чистых металлов, но и для них она не будет нуле­вой. Наличие локального элемента в технических металлах является причиной увеличения скорости коррозии, но не является причиной её возникновения.

**Методы защиты от коррозии.**

Кинетическая теория коррозии позволяет предложить электрохимические методы умень­шения скорости коррозии. Все методы борьбы с коррозией можно разделить на два типа:

1. неэлектрохимические методы; к этим методам относятся все методы, обеспечивающие защиту поверхности металла от воздействия окружающей среды (краска, нанесение специальных плёнок, эмалирование поверхности и др.);
2. электрохимические методы предполагают следующие методы снижения коррозии:
3. катодная защита–в этом случае защищаемый металл делается катодом, при этом скорость его коррозии резко снижается;
4. протекторная защита–защищаемый металл соединяется с другим металлом (протек­тором), который в ряду напряжений расположен левее (например, магний), при этом протектор будет растворяться (будет анодом, а основная конструкция–катодом);
5. анодная защита–защищаемая конструкция делается анодом, но ему задается потенциал в области пассивности (см. ниже), при котором скорость растворения резко снижается;
6. ингибиторы коррозии (вещества снижающие скорость коррозии).

К электрохимическим методам защиты от коррозии следует отнести также электрохимическое осаждение на поверхности металла более благородных металлов, которые в меньшей степени подвергаются коррозии, например: никелирование, хромирование, цинкование и др.

Катодная защита основана на искусственном уменьшении потенциала защищаемого изделия, при котором скорость коррозии может снижаться в несколько десятков раз. Это может достигаться с помощью станций катодной защиты, т.е. подключение защища­е­мо­го изделия таким образом к источнику тока, что защищаемые изделия становятся катодом, а анодом (подвергающимся растворению) служит какой–либо металлический лом. Методы анодной защиты будут рассмотрены в следующем разделе.

**Пассивность металлов.**

Форма поляризационной кривой, при которой увеличение анодного потенциала всегда увеличивает скорость электрохимической реакции, наблюдается не всегда. В некоторых, достаточно распространённых случаях, при достижении определённого потенциала наблюдается существенное снижение скорости анодной реакции. Такой потенциал называется *Фладе-потенциалом* или потенциалом пассивации. Рассмотрим поляризационные кривые, представленные на рис. 10.6.

Поляризационная кривая типа 1 характеризуется тем, что при достижении *Фладе-потенциала* *ϕ*F наблюдается резкое (в несколько десятков раз) снижение скорости электрохимической реакции. В этой области (при потенциалах, превышающих *ϕ*F, рис. 10.6) металл пассивен.



*Рис. 15.7 Поляризационные кривые и коррозионные диаграммы при наличии анодной пассивности металла.1–поляризационная кривая пассивирующегося металла; 2–выделение водорода на металле; 3–выделение водорода на благородном металле; 4–восстановление кислорода или, какого–либо другого окислителя; 5–транспассивное растворение метала.*

Как правило, достижение пассивности связано с образованием оксидных плёнок (*MeO*n), которые и защищают поверхность металла от взаимодействия с окружающей средой. При рассмотрении различных вариантов в поведении системы можно выделить несколько случаев:

* восстановление водорода происходит с низким перенапряжением так, что потенциал коррозии соответствует активному растворению металла (кривая 2, высокая скорость коррозии );
* при низком перенапряжении выделения водорода коррозионный потенциал может сместиться в область анодной пассивности, при этом происходит резкое смещение скорости коррозии (кривая 3, скорость коррозии );
* любой другой окислитель также при определённой его концентрации может давать коррозионный потенциал в области пассивности металла (кривая 4, скорость коррозии ).

Таким образом, если коррозионный потенциал находится в области пассивности металла, наблюдается резкое снижение скорости коррозии. Однако, это возможно только в определён­ной области потенциалов, соответствующей пассивности. Дальнейшее увеличение анодного потенциала может привести к увеличению скорости коррозии и переходу в так, называемое транспассивное растворение (растворение за областью пассивности, кривая 5).

Пассивация широко применяется в технике. Так, например, концентрированную азотную кислоту можно перевозить в железной таре, потому что достигаемый при этом коррозионный потенциал находится в области пассивности металла, и скорость коррозии чрезвычайно мала. Наличие области пассивации позволяет осуществить анодную защиту металлов от кор­розии. При этом защищаемым изделиям задается такой потенциал, который позволяет поддерживать изделия в области пассивности, т.е. резко снизить скорость коррозии.

# Литература

*Стромберг А.Г.* Физическая химия. Учебник для вузов / А.Г.Стромберг, Д.П. Семченко // М.: Высшая школа, 2006г.

*Физическая химия* в 2 кн. Книга 2 Электрохимия / под ред. К.С. Краснова // М.: Высшая школа, 2001г.

*Дамаскин Б. Б.* Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина // М.: Химия, КолосС, 2006г.

*Дамаскин Б.Б.* Введение в электрохимическую кинетику / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий – М.: Высшая школа, 1983.

*Салем Р.Р.* Теория двойного слоя – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003.

*Лукомский, Ю.Я.*Физико-химические основы электрохимии / Ю. Я. Лукомский, Ю. Д. Гамбург. - Долгопрудный: Интеллект, 2008.

*Семенова, И.В.*Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006.