

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕ-
ЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ДГТУ)**

Кафедра «Химические технологии нефтегазового комплекса»

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ
по дисциплине
«Термодинамика и кинетика электродных процессов»
для студентов магистратуры заочной формы обучения
по направлению 18.04.01**

**Ростов-на-Дону
2018**

1. Электродвижущая сила и электродные потенциалы

Скачки потенциалов на межфазных границах. Механизм возникновения электродного потенциала. Уравнение Нернста. Классификация электродов.

Электродвижущая сила.

При соприкосновении двух химически или физически разнородных материалов между ними возникает разность потенциалов. Наибольший интерес представляют контакты проводников: металл (1) - металл (2), металл - раствор соли металла, раствор электролита (1) - раствор электролита (2) и т. д. (рисунок 1.1). Изменение потенциала при переходе через границу происходит резко, поэтому говорят, что имеет место *скачок потенциала*.

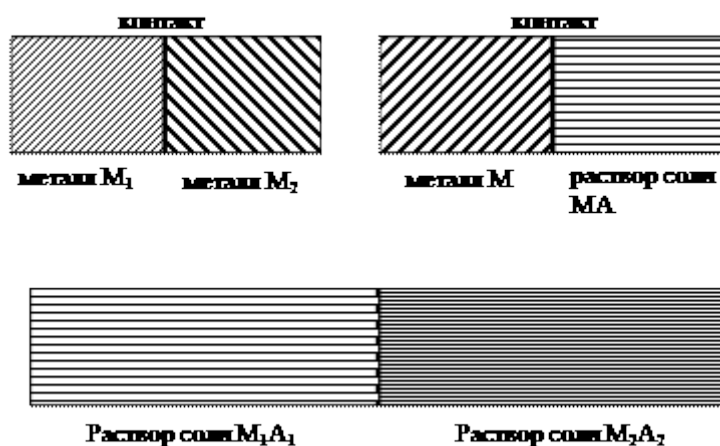


Рисунок 1.1 – Контакты различных проводников

Возникновение скачка потенциала вызывается различными причинами, зависящими от природы контактирующих материалов. Главной причиной является обмен заряженными частицами, в результате которого создается избыток носителей электричества данного знака по одну сторону и их недостаток по другую сторону границы раздела. Обмен заряженных частиц приводит к возникновению двойного электрического слоя. Двойной электрический слой подобен заряженному конденсатору с определенной разностью потенциалов между обкладками.

Иногда перенос заряженных частиц через границу раздела фаз невозможен (водный раствор электролита – воздух, водный раствор ПАВ – воздух и т. д.). В этом случае скачок потенциала возникает в результате адсорбции растворенных веществ на границе раздела, причем обе «обкладки» конденсатора находятся в этом случае в жидкой фазе.

Механизм возникновения электродного потенциала. При контакте металлической пластинки с водой расположенные на поверхности катионы металла гидратируются полярными молекулами воды (рисунок 1.2, а). Выделяющаяся при этом энергия гидратации $E_{\text{г}}$ идет на разрыв связи ионов с кристаллической решеткой металла $E_{\text{м}}$. Вследствие этого расположенные на поверхности катионы переходят в водную фазу. Металлическая пластинка при этом приобретает отрицательный заряд, а близлежащий слой воды – положительный. Таким образом, на границе раздела металл – вода возникает двойной электрический слой (рисунок 1.2, б).

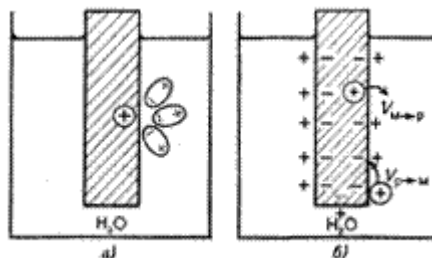


Рисунок 1.2 – Возникновение скачка потенциала на границе раздела металл – вода

Скачок потенциала, возникающий на границе раздела металл – раствор его соли, называется электродным потенциалом ф.

С возрастанием заряда скорость перехода $V_{\text{м} \rightarrow \text{ж}}$ ионов из металла в жидкость уменьшается. В то же время скорость обратного процесса $V_{\text{ж} \rightarrow \text{м}}$ возрастает. При определенном заряде металла устанавливается равновесие, которое характеризуется равенством скоростей прямого и обратного процесса

$V_{M \rightarrow Ж} = V_{Ж \rightarrow M}$. Устанавливающаяся при этом разность потенциалов в двойном электрическом слое зависит от природы металла, растворителя и температуры.

Более сложную картину наблюдают, когда металл контактирует не с чистой водой, а с раствором соли этого металла (рисунок 1.3). Например, в случае элемента Якоби - Даниэля цинковая пластинка погружена в раствор цинка сульфата, а медная - в раствор меди сульфата (рисунок 1.3, б). Возникновение электродного потенциала обусловлено обратимым переходом катионов M^{z+} из металла M в раствор его соли и обратно $M^{z+}_{металл} \leftrightarrow *M^{z+}_{раствор}$.

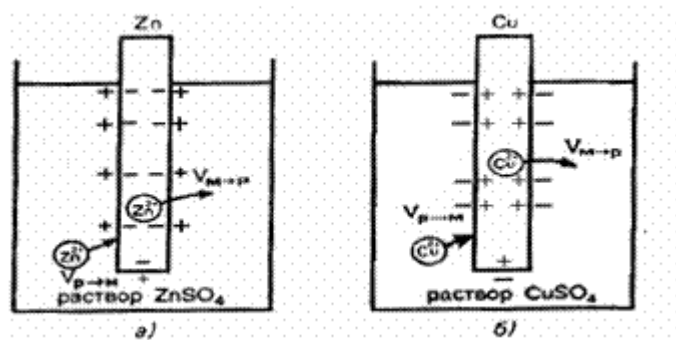


Рисунок 3 – Возникновение скачка потенциала на границе раздела металл-раствор его соли

Пусть $V_{M \rightarrow p}$ - скорость перехода ионов M^{z+} из металла в раствор, а $V_{p \rightarrow M}$ - скорость перехода тех же ионов из раствора на поверхность металла. В общем случае $V_{M \rightarrow p}$ и $V_{p \rightarrow M}$ не одинаковы. Они становятся равными, когда между жидкой и твердой фазами устанавливается равновесие.

Если в начальный момент скорость $V_{M \rightarrow p} > V_{p \rightarrow M}$, металл по отношению к раствору заряжается отрицательно, а близлежащий слой раствора – положительно. При этом по мере перехода ионов в раствор $V_{M \rightarrow p}$ уменьшается, а $V_{p \rightarrow M}$ возрастает. При определенном значении скачков потенциала в системе устанавливается равновесие ($V_{M \rightarrow p} = V_{p \rightarrow M}$). Направление самопроизвольного перехода ионов ($M \rightarrow p$ или $p \rightarrow M$) и равновесное соотношение скоростей перехода

ионов ($V_{m \rightarrow p}$ и $V_{p \rightarrow m}$) определяются энергией Гиббса этих процессов. Основную роль играет соотношение энергии сольватации иона металла молекулами растворителя E_c и энергии связи иона в кристаллической решетке металла E_m (энтальпийные составляющие энергии Гиббса). Если $E_c > E_m$, то самопроизвольно идет процесс $m \rightarrow p$. В таком случае металл в растворе собственной соли заряжается отрицательно. Наоборот, когда $E_m > E_c$, идет обратный процесс $p \rightarrow m$, т.е. металл в растворе собственной соли заряжается положительно. При точных расчетах энергии Гиббса и соответствующего электродного потенциала необходимо учитывать также энтропийную составляющую.

Таким образом, на основе 2-го закона термодинамики можно прогнозировать знак окислительно-восстановительного потенциала. Зависимость электродного потенциала от природы металла, активности его ионов в растворе и температуры количественно выражается уравнением, выведенным немецким физиком В. Нернстом (1864–1941).

Уравнение Нернста выводится на основе уравнения изотермы химической реакции, т.е. является одним из следствий 2-го начала термодинамики.

Принимая активность металла в твердом состоянии равной единице, получают уравнение Нернста для электродной реакции $M^{z+} + ze^- = M$ в виде:

$$\varphi_m = \varphi_m^0 + (RT/zF) \ln a(M^{z+}). \quad (1.1)$$

При активности ионов $a(M^{z+}) = 1$, из уравнения (1.1) следует $\varphi_m = \varphi_m^0$.

Стандартным электродным потенциалом φ_m^0 называют скачок потенциала на границе раздела металл – раствор его соли с активностью ионов M^{z+} равной 1.

Коэффициент активности разбавленных растворов близок к единице, и вместо активности можно использовать концентрацию. Уравнение Нернста в этом случае имеет вид:

$$\varphi_m = \varphi_m^0 + (RT/zF) \ln c(M^{z+}). \quad (1.2)$$

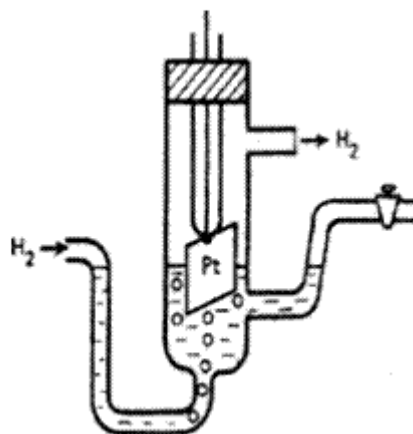
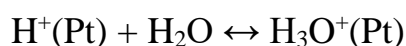


Рисунок 1.4 – Водородный электрод

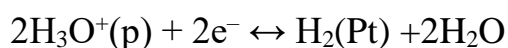
Водородный электрод. Водородный электрод (рисунок 1.4) представляет собой покрытую платиновой чернью платиновую пластинку, насыщенную газообразным водородом, которая опущена в водный раствор кислоты.

Водород, растворенный в платине, частично, под действием силовых полей атомов платины, диссоциирует на протоны и электроны: $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$.

В результате такая платиновая пластинка приобретает способность обмениваться с раствором ионами водорода:



Возникающий при этом потенциал зависит от активности ионов водорода в растворе и водорода в платине:



Активность водорода в платине пропорциональна давлению газообразного водорода.

Количественно эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{H}_2} = \varphi^\circ_{\text{H}_2} + (RT/2F) \ln a^2(\text{H}^+)/p(\text{H}_2),$$

где φ_{H_2} – потенциал водородного электрода, В; $\varphi^\circ_{\text{H}_2}$ – стандартный потенциал водородного электрода, В; T – абсолютная температура, К; R – газовая постоянная, равная 8,32 Дж/(моль·К), F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль; $a(\text{H}^+)$ – активность ионов водорода, моль/дм³; $p(\text{H}_2)$ – давление газообразного водорода, Па.

Стандартным водородным электродом называют водородный электрод, в котором давление газообразного водорода поддерживается равным 101 кПа, а активность ионов водорода в растворе равна 1.

Потенциал стандартного водородного электрода условно принят за нуль:

$$\varphi^{\circ}\text{H}_2 = 0$$

При всех других активностях ионов водорода при условии, что $p(\text{H}_2) = 101$ кПа уравнение Нернста для водородного электрода принимает следующий вид: $\varphi_{\text{H}_2} = (RT/F) \ln a(\text{H}^+)$, или с учетом, что $-\lg a(\text{H}^+) = \text{pH}$

$$\varphi_{\text{H}_2} = -2,303(RT/F) \text{pH}. \quad (1.3)$$

Стандартный водородный электрод используется как электрод, относительно которого измерены потенциалы всех остальных электродов. Водородный электрод в качестве индикаторного применяют для определения pH среды в соответствии с уравнением (1.3).

Для измерения электродных потенциалов собирают гальваническую цепь, состоящую из исследуемого электрода и стандартного водородного электрода.

Стандартный электродный потенциал численно равен электродвижущей силе со знаком «+» или «-» гальванического элемента, составленного из стандартного водородного и стандартного данного электродов.

Измеренные стандартные электродные (окислительно-восстановительные) потенциалы располагают в ряд в порядке убывания их числовых значений.

Последовательность металлов, расположенных в порядке убывания (возрастания) значений их электродных потенциалов, называют электрохимическим рядом напряжений.

Рядом напряжений широко пользуются для предсказания направления окислительно-восстановительных реакций, учитывая, что между свободной энергией Гиббса G и электродвижущей силой E существует взаимосвязь:

$$\Delta G = -nEF, \quad (1.4)$$

где n – число эквивалентов вещества участвующих в электрохимическом процессе, F – число Фарадея.

Химическая реакция протекает самопроизвольно, если значение электродвижущей силы E° , вычисленное как разность окислительно-восстановительных потенциалов катодного и анодного процессов, положительно.

Наиболее активные металлы располагаются в начале ряда напряжений. Восстановительная активность элементарных металлов возрастает в направлении начала ряда, а окислительная способность их гидратированных ионов при этом падает. Поэтому металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, способны вытеснять водород из кислот. Металлы, стоящие в ряду напряжений до магния, могут вытеснять водород не только из кислот, но и из воды.

Металлы способны вытеснять из растворов солей другие металлы, стоящие после них в ряду напряжений. Однако это имеет место только для металлов, расположенных в ряду напряжений после магния, так как активные металлы вытесняют водород из любых водных растворов.

В зависимости от свойств веществ, участвующих в электродных процессах, все электроды можно разделить на несколько типов.

Электроды первого рода. К этому типу электродов относятся все металлические электроды и водородный электрод. Условные обозначения таких электродов:

Металлические электроды: $Me|Me^{z+}$, например, $Cu|Cu^{2+}$

Водородный электрод: $(Pt) H_2|H^+$.

Вертикальная черта символизирует поверхность раздела фаз. Общим для этих электродов является то, что в равновесии на электроде участвуют нейтральные атомы (или молекулы) и один вид катионов. Такие электроды являются обратимыми относительно катионов.

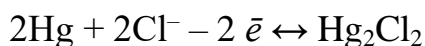
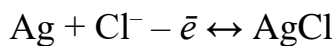
Электроды второго рода. Такие электроды состоят из трех фаз: металл покрыт слоем труднорастворимой соли этого металла, а в растворе, куда он опущен, находятся те же анионы, которые входят в состав труднорастворимой соли.

Например:

Хлорсеребряный электрод: $\text{Ag}, \text{AgCl}|\text{KCl}$

Каломельный электрод: $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{KCl}$.

Между твердой фазой и раствором возникают следующие равновесия:



В отличие от электродов первого рода здесь в равновесиях участвуют анионы, т.е. электроды второго рода обратимы относительно анионов. Величина потенциала этих электродов зависит от концентрации анионов:

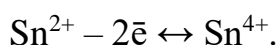
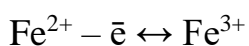
$$\varphi_{\text{Ag}, \text{AgCl}, \text{KCl}} = \varphi^{\circ}_{\text{Ag}, \text{AgCl}, \text{KCl}} - 0,059 \lg c_{\text{Cl}^-} \quad (1.5)$$

Эти электроды в лабораторной практике обычно используют в качестве электродов сравнения. Водородный электрод довольно сложен в изготовлении, и им трудно пользоваться при стандартных условиях. Поэтому практически удобнее измерять потенциалы различных электродов по отношению к хлорсеребряному или каломельному электроду. Их потенциалы по отношению к водородному электроду известны. Так, если применять насыщенные растворы хлорида калия, потенциал хлорсеребряного электрода при 25°C равен 0,22В, а каломельного 0,24В.

Окислительно-восстановительные электроды. Эти электроды представляют собой пластинку или проволоку из благородного металла (чаще всего платины), погруженную в раствор, содержащий ионы одного элемента в разной степени окисления.

Например: $\text{Pt}/\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}; \text{Pt}/\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$.

На поверхности платины происходит обмен электронами между ионами и устанавливаются равновесия:



Платина в этих равновесиях не участвует и играет роль переносчика электронов. Величина потенциала может быть рассчитана по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Sn}^{+4}, \text{Sn}^{+2}} = \varphi^{\circ}_{\text{Sn}^{+4}, \text{Sn}^{+2}} + (0,059/z) \lg (c_{\text{ок.}}/c_{\text{восст.}}) \quad (1.6)$$

В этом уравнении $\varphi_{\text{Sn}^{+4}, \text{Sn}^{+2}}$ - окислительно-восстановительный потенциал; $\varphi^{\circ}_{\text{Sn}^{+4}, \text{Sn}^{+2}}$ - стандартный окислительно-восстановительный потенциал; z - число электронов, участвующих в электродной реакции (для данной системы $z = 2$); $c_{\text{ок.}}$ и $c_{\text{восст.}}$ - концентрация ионов в высшей и низшей степени окисления.

Из уравнения следует,

– что стандартный окислительно-восстановительный потенциал - это потенциал электрода при $c_{\text{ок.}} = c_{\text{восст.}} = 1$.

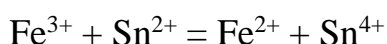
Величина стандартного окислительно-восстановительного потенциала характеризует свойства окислителей и восстановителей, а именно:

– чем выше величина φ° , тем более сильным окислителем являются ионы в высшей степени окисления;

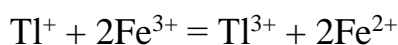
– чем ниже величина φ° , тем более сильным восстановителем являются ионы в низшей степени окисления.

Сравнивая значения φ° , можно сделать вывод, что ион MnO_4^- является более сильным окислителем, чем Fe^{3+} , в то же время Sn^{2+} - более сильный восстановитель, чем Fe^{2+} . Располагая величинами φ° , можно предсказать, какие окислительно-восстановительные реакции могут протекать самопроизвольно.

Так, реакция:

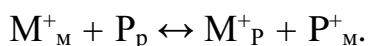


может протекать самопроизвольно. Реакция:



в прямом направлении протекать не может.

Ионообменный электрод представляет собой мембрану, в которой находятся ионы, способные обмениваться с ионами, содержащимися в растворе. Предположим, что мембрана содержит ионы M^{+} , а в растворе есть ионы P^{+} . В результате ионообменного процесса устанавливается равновесие:

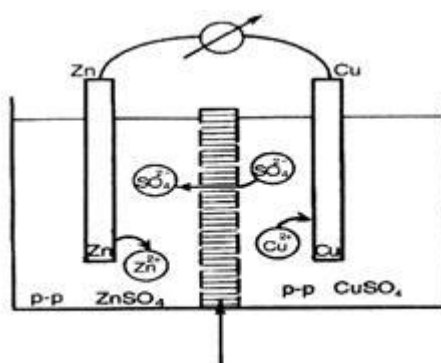


Индекс «М» указывает, что соответствующий ион находится в мембране, а «Р» указывает на содержание в растворе. В результате установления

равновесия на поверхности раздела мембрана-раствор возникает двойной электрический слой и определенный скачок потенциала. Величина потенциала зависит от концентрации соответствующих ионов в растворе. Важнейшим среди электродов данного типа является стеклянный электрод. Он представляет собой тонкостенную колбочку из специального стекла с впаянной в нее серебряной проволочкой. Электрод заполнен насыщенным раствором хлорида серебра в соляной кислоте 0,1 моль/дм³. На поверхности электрода устанавливается потенциал, величина которого пропорциональна pH раствора, электрод используется в паре с электродом сравнения, например, с хлорсеребряным электродом.

В настоящее время существует множество ионообменных электродов, каждый из которых избирательно реагирует на концентрацию в растворе определенного вида ионов (катионы металлов, анионы Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻ и др.). Такие электроды называются ионоселективными.

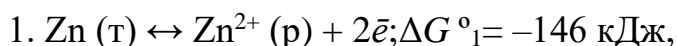
Гальванический элемент представляет собой электрохимическую систему, состоящую из двух электродов (любого типа), погруженных в растворы электролитов (обычно это растворы солей металлов, из которых выполнены электроды), соединенных с помощью солевого мостика - стеклянной трубки, заполненной раствором хлорида калия. Солевой мостик препятствует смешиванию растворов, проводит электрический ток.



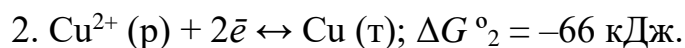
проводящий мостик

Рисунок 1.5– Гальванический элемент Якоби – Даниэля

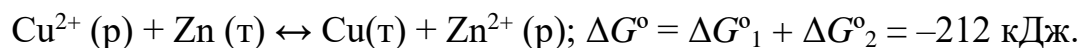
Работу химического источника тока удобно рассмотреть на примере элемента Якоби - Даниэля. Этот элемент (рисунок 1.5) представляет собой сосуд, разделенной пористой перегородкой на две части. В одной части сосуда содержится раствор цинка сульфата $c(\text{ZnSO}_4) = 1$ моль/л, в который опущена цинковая пластинка. В другой части - раствор меди сульфата $c(\text{CuSO}_4) = 1$ моль/л и соответственно медная пластинка. При замыкании полюсов элемента проводником (внешняя цепь) электроны переходят по нему с цинковой пластинки на медную. Этот процесс сопровождается переходом ионов цинка с цинкового электрода в раствор. В результате растворения цинковой пластинки увеличивается концентрация раствора цинка сульфата. На медном электроде наблюдается уменьшение концентрации меди сульфата вследствие перехода анионов SO_4^{2-} в первую часть и осаждения катионов Cu^{2+} на медной пластинке. Эти процессы можно рассматривать как результат окислительно-восстановительной реакции. На цинковом электроде протекает полуреакция окисления:



а на медном – полуреакция восстановления:



Следовательно, электрический ток обусловлен суммарной окислительно-восстановительной реакцией:



Особенность осуществления окислительно-восстановительной реакции в гальваническом элементе состоит в том, что электроны от восстановителя (Zn) к окислителю (Cu^{2+}) переносятся по внешней цепи и могут совершать электрическую работу $W_{\text{эл}}$.

Раствор в приэлектродном пространстве цинкового электрода обогащается ионами цинка, а медного электрода обедняется ионами меди. Вследствие этого сульфат-ионы перемещаются через пористую перегородку из раствора сульфата меди в раствор сульфата цинка (внутренняя цепь). Возникает замкнутый контур электрического тока.

В процессе работы гальванического элемента раствор ZnSO_4 обогащается ионами Zn^{2+} , а раствор CuSO_4 ионами SO_4^{2-} (убыль Cu^{2+}). Это обуславливает затруднение перехода в раствор ионов Zn^{2+} из-за отталкивания одноименными ионами. Оседание же Cu^{2+} на катоде будет тормозиться притяжением отрицательных ионов SO_4^{2-} . В результате произойдет сдвиг электронных потенциалов в сторону нуля (так называемая концентрационная поляризация). Предотвратить это явление позволяет выравнивание концентраций ионов Zn^{2+} и SO_4^{2-} за счет миграции их через пористую перегородку или по трубочке, заполненной электролитом (электролитическому ключу). В гальванических элементах других типов может иметь место водородная поляризация вследствие выделения водорода.

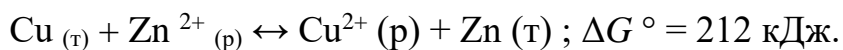
Например, в элементе Вольта: $(-)\text{Zn} \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{Cu}(+)$ медный электрод в результате катодного процесса $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$ покрывается тонким слоем водорода, препятствующим разряду ионов H^+ , отчего $E(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu})$ смещается в отрицательную сторону. Водородная поляризация устраняется введением веществ деполяризаторов (MnO_2 , O_2 , Ag_2O и т.д.).

Направление тока в цепи определяется направлением окислительно-восстановительной реакции, которое можно прогнозировать на основе 2-го начала термодинамики по изменению энергии Гиббса ΔG° .

Для элемента Якоби - Даниэля $\Delta G^\circ = -212$ кДж. Поскольку приращение энергии Гиббса реакции имеет отрицательный знак, восстановление ионов меди цинком идет самопроизвольно, цинковая пластинка является анодом, а медная пластинка – катодом источника тока. Приращение энергии Гиббса реакции позволяет рассчитать максимальную электрическую работу $W_{\text{эл}}$, которую можно получить с помощью данного источника. При растворении 1 моль Zn эта работа составит:

$$W_{\text{эл}} = \Delta G^\circ = -212 \text{ кДж.}$$

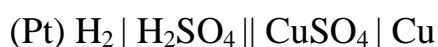
Элемент Якоби - Даниэля является примером обратимой гальванической цепи, так как при пропускании электрического тока от внешнего источника направление электрохимической реакции меняется на обратное:



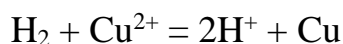
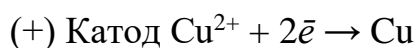
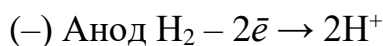
Приращение энергии Гиббса в этом процессе имеет положительный знак и протекание реакции окисления меди обуславливается работой внешнего источника.

Аналогично элементу Якоби - Даниэля на основе законов термодинамики можно рассматривать самые различные химические источники тока и прогнозировать их работу. Рассмотрим примеры других гальванических элементов.

Пример 1.



Процессы, протекающие в этом элементе:

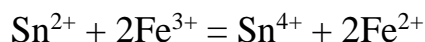
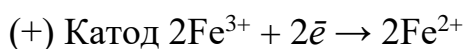
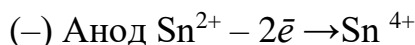


Токообразующая реакция: $\text{H}_2 + \text{CuSO}_4 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}$

Пример 2.



Процессы, протекающие в этом элементе:



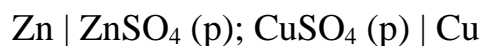
Токообразующая реакция: $\text{SnSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{FeSO}_4$

При записи гальванических цепей и уравнений реакций, протекающих в них, необходимо соблюдать правила, рекомендованные ИЮПАК (1953).

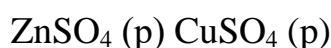
1. Гальванический элемент представляет собой электрохимическую систему, производящую работу, а не потребляющую ее, поэтому ЭДС элемента целесообразно считать положительной величиной.

2. ЭДС элемента рассчитывают, вычитая из числового значения потенциала правого электрода (катода) числовое значение потенциала левого электрода (анода) (правило «правого плюса»). Поэтому схему элемента записывают так, чтобы левый электрод был отрицательным (протекает процесс окисления), а правый - положительным (протекает процесс восстановления).

3. Границу раздела между проводником I рода и проводником II рода обозначают одной чертой. Например, для границы металл - раствор:



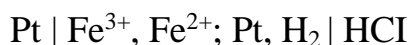
4. Границу раздела между двумя проводниками II рода изображают пунктирной чертой. Например, для растворов электролитов:



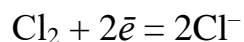
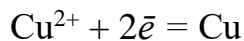
5. Если на границе раздела двух проводников II рода используют электролитный мостик для элиминирования диффузионного потенциала, его обозначают двумя чертами:



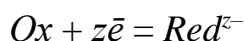
6. Компоненты одной фазы записывают через запятую:



7. Уравнение электродной реакции записывают так, чтобы слева располагались вещества в окисленной (*Ox*) форме, а справа - в восстановленной (*Red*) форме:



В общем виде окислительно-восстановительную реакцию записывают так:



Исходя из принятых правил, гальванический элемент Якоби - Даниэля можно записать следующим образом: $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 (\text{p}) \cdots \text{CuSO}_4 (\text{p}) \mid \text{Cu}$

Электродвижущая сила гальванической цепи равна алгебраической сумме скачков потенциалов на всех границах раздела фаз равновесной электрохимической системы.

В замкнутом гальваническом элементе Якоби – Даниэля имеются четыре границы фаз: границы $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 (\text{p})$ и $\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 (\text{p})$; граница $\text{Zn} \mid \text{Cu}$; граница $\text{ZnSO}_4 (\text{p}) \mid \text{CuSO}_4 (\text{p})$.

Электродвижущую силу элемента рассчитывают соответственно как алгебраическую сумму четырех слагаемых:

$$E = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}} + \varphi_{\text{к}} + \varphi_{\text{Д}}.$$

где φ_{Cu} , φ_{Zn} - скачки потенциала, возникающие на границе фаз проводник I рода | проводник II рода, называют электродными потенциалами и в общем случае обозначают $\varphi_{\text{м}}$; $\varphi_{\text{к}}$ – скачок потенциала, возникающий на границе раздела двух проводников I рода, называют контактным потенциалом; $\varphi_{\text{Д}}$ - скачок потенциала, возникающий на границе раздела двух проводников II рода, - диффузионным потенциалом.

Контактный потенциал на границе раздела металлов $\text{Cu} \mid \text{Zn}$ составляет $\varphi_{\text{к}}=0,033$ В. Это значение в общем случае определяется разностью работ выхода соприкасающихся металлов.

Для устранения влияния контактного потенциала на измерение ЭДС электрохимическую цепь собирают таким образом, чтобы она заканчивалась металлами одной и той же природы. В элементе Якоби - Даниэля с этой целью к цинковому электроду присоединяют медный провод или к медному цинковый:



Собранную таким образом гальваническую цепь называют правильно разомкнутой. Обычно, специально не оговаривая, предполагают, что оба вывода (полюса) элемента сделаны из одного и того же металла.

Диффузионный потенциал $\varphi_{\text{Д}}$ возникает вследствие различий в скоростях диффузии катионов и анионов. Так, например, в цепи:

раствор HCl раствор KCl

$c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л}$ $c(\text{KCl}) = 0,1 \text{ моль/л}$

коэффициент диффузии иона водорода больше коэффициента диффузии иона хлора $D(\text{H}^+) > D(\text{Cl}^-)$, а коэффициенты диффузии ионов калия и хлора приблизительно одинаковые: $D(\text{K}^+) \approx D(\text{Cl}^-)$. В результате диффузионный поток HCl создает в пограничном слое раствора хлорида калия избыток положительных зарядов, а в пограничном растворе соляной кислоты избыток отрицательных зарядов. Диффузионный потенциал для рассматриваемой границы раздела фаз $\varphi_D = 0,0028 \text{ В}$. Диффузионный потенциал не является равновесным, но в обычных условиях остается приблизительно постоянным в течение длительного периода. Для устранения влияния диффузионного потенциала на ЭДС элемента используют солевой мостик. Между проводниками II рода гальванического элемента помещается промежуточный концентрированный раствор электролита. Электролит подбирается так, чтобы коэффициенты диффузии катионов и анионов были близки (чаще всего KCl, NH_4NO_3).

Электродвижущей силой (э.д.с.) E называется разность электродных потенциалов в разомкнутом гальваническом элементе. Э.д.с. всегда является величиной положительной.

Чтобы рассчитать величину э.д.с., необходимо вычислить по уравнению Нернста потенциалы обоих электродов и вычесть из потенциала положительного электрода величину более отрицательного потенциала: $E = \varphi_+ - \varphi_-$.

2. Термодинамика заряженной границы

Адсорбционные явления и методы изучения двойного электрического слоя.

Потенциал нулевого заряда. Механизм возникновения ЭДС электрохимической цепи. Строение двойного электрического слоя.

Переход электрона из металла 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. Вся “драма”, называемая электродным процессом, разыгрывается на этой границе.

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*. 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.

Поскольку в растворе находятся заряженные частицы, в объёме раствора за пределами слоя X_1 (рисунок 2.1), 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.

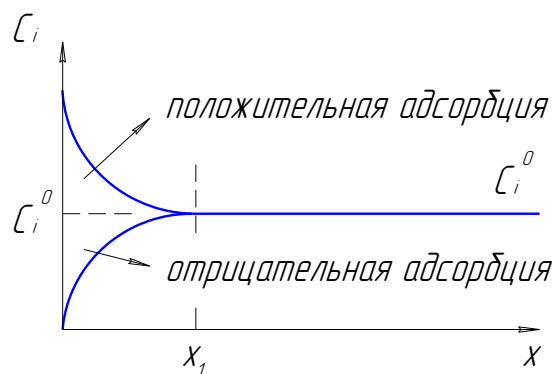


Рисунок 2.1 – Положительная и отрицательная адсорбция на границе раздела

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 XX века.

Метод применяется на электродах с очень большой (развитой) поверхностью. На этих электродах видимая и истинная поверхность сильно различаются. Истинная поверхность в $10^3 - 10^4$ 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.

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 рисунке 2.2. Потенциал, при котором какой-либо заряд на поверхности отсутствует, называется потенциалом нулевого заряда.

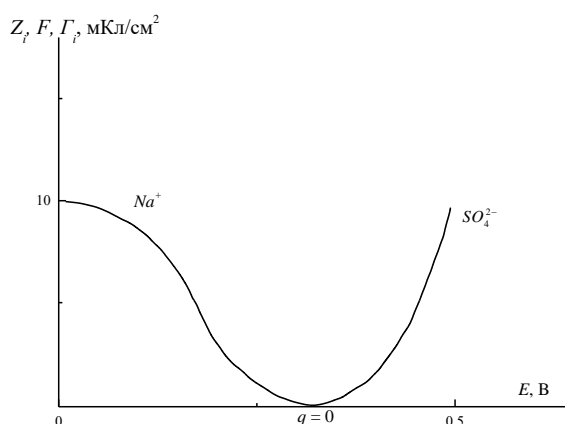


Рисунок 2.2 – Адсорбция ионов натрия и SO_4^{2-} в зависимости от потенциала ($q=0$ соответствует потенциалу нулевого заряда, $Z_i F \Gamma_i$ –поверхностный избыток)

3. Метод кварцевого кристаллического микробаланса. Позволяет определить избыточный вес, измеряемый в нанogramмах. 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:

$$d\sigma = -qd\varphi, \quad (2.1)$$

где σ - поверхностное натяжение, q - заряд электрода.

Наличие зарядов приводит к совершению работы, необходимой для увеличения поверхности электрода, т.е. σ . В максимуме отношение $\frac{d\sigma}{d\varphi} = 0$, поэтому потенциал нулевого заряда соответствует максимуму на электрокапиллярной кривой в данной среде.

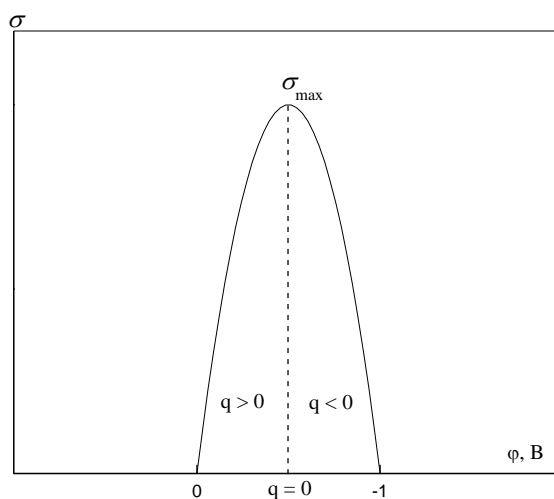


Рисунок 2.3 – Электрокапиллярная кривая

На рисунке 2.4 показано, что анионы хлора, брома и йода могут специфически адсорбироваться на электроде и тем самым смещать потенциал нулевого заряда.

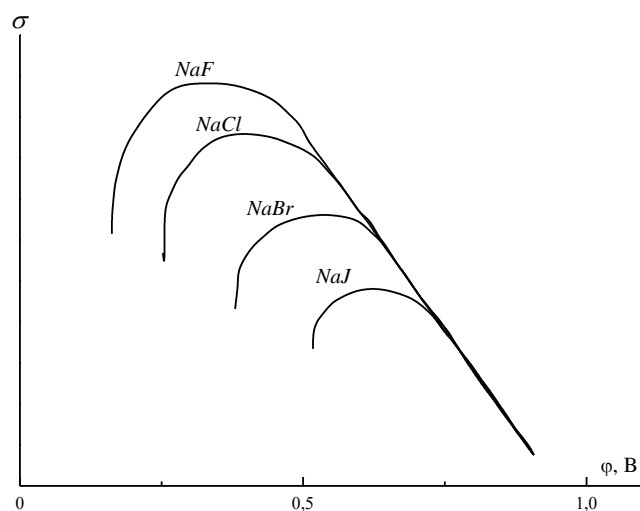


Рисунок 2.4 – Адсорбция анионов хлора, брома и йода

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.

$$C = \frac{dF}{d\varphi} \quad (2.2)$$

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

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.

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.

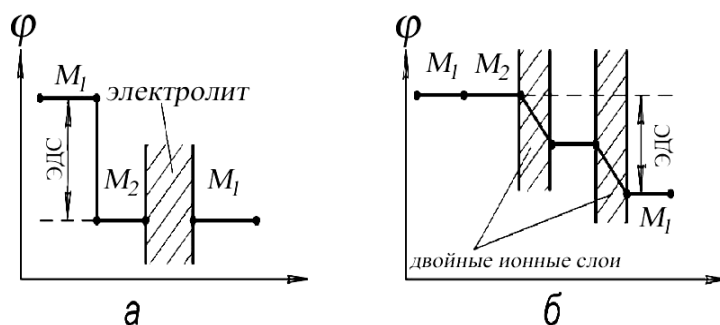


Рисунок 2.5 – Природа возникновения ЭДС по А.Вольта (а) и по В.Нернсту (б)

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. Таким образом 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 отличаются на 6 – 7 порядков величины.

3. Теория О. Штерна (1924г). Согласно этой теории двойной слой состоит из двух частей: плотной (толщиной X_1) (внутренняя плоскость Г Гельмгольца, радиус специфически адсорбированного иона), и слоя толщиной X_2

(внешняя плоскость Г. Гельмгольца, радиус гидратированного иона). Общая толщина слоя X_2 приблизительно $3 - 4 \text{ \AA}$. В слое X_2 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 \AA .

Электрическое поле существует только в двойном электрическом слое, но это электрическое поле чрезвычайной высокой напряжённости $\approx 10^7 \text{ В/м}$. Такие напряжённости $\approx 10^7 \text{ В/м}$ 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.).

3. Неравновесные электродные явления

Методы измерения потенциала под током. Стадии электрохимической реакции. Понятие лимитирующей стадии. Классификация перенапряжений.

Ранее был рассмотрен медно-цинковый гальванический элемент с напряжением $U \approx 1,1 \text{ В}$. 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 (рисунок 3.1). В. Нернстом было введено понятие *перенапряжения* (overpotential). Перенапряжение η определяется как разность между потенциалом под током $\phi(i)$ и равновесным потенциалом, который

определяется по уравнению В. Нернста. Потенциал под током всегда будет отличаться от равновесного значения φ_p , причем чем больше будет величина проходящего тока, тем больше будет отличие (и наоборот).

Таким образом, можно записать:

$$\eta = \varphi(i) - \varphi_p, \quad (3.1)$$

где η - перенапряжение.

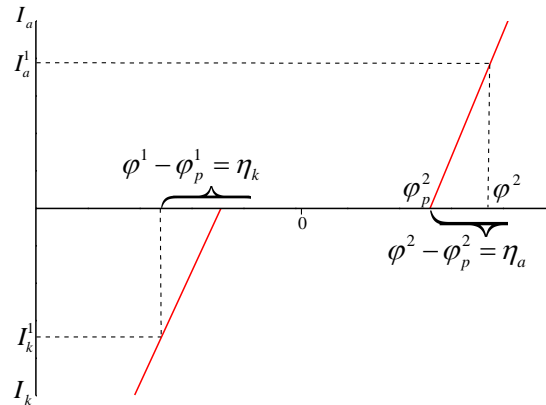


Рисунок 3.1 – Изменение потенциала под током

Разница между потенциалом под током и потенциалом обесточенного электрода называется *поляризацией*. Зависимость тока (плотности тока) от потенциала или перенапряжения называется поляризационной зависимостью. Обычно эта зависимость нелинейна (рисунок 3.2).

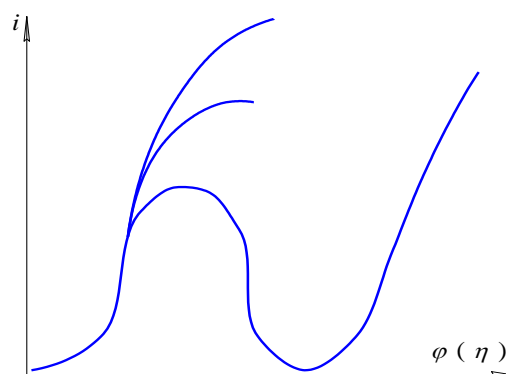


Рисунок 3.2 – Различные формы поляризационных кривых

Для того чтобы измерить потенциал (перенапряжение) необходимо измерить потенциал под током или ток при определённом потенциале. Приборы, которые позволяют осуществить подобные измерения, называются потенциостатами (гальваностатами). При использовании потенциостатического метода измерений задаётся потенциал электрода относительно стандартного электрода сравнения и измеряется ток (плотность тока) рабочего (исследуемого) электрода. Такой метод называется потенциостатическим. Возможен и другой метод, при котором задается ток (плотность тока), а измеряется потенциал. Такой метод называется гальваностатическим. В том случае, когда потенциал или ток электрода изменяются с определённой скоростью, метод измерений носит название потенциодинамического (гальванодинамического) метода.

Подобные измерения важны потому, что в одних и тех же условиях гальваностатический (гальванодинамический) и потенциостатический (потенциодинамический) методы могут давать разные результаты.

Например: в случае поляризационной кривой, изображенной на рисунке 3.3 одной величине тока i_l соответствуют, как минимум, три значения получаемых потенциалов.

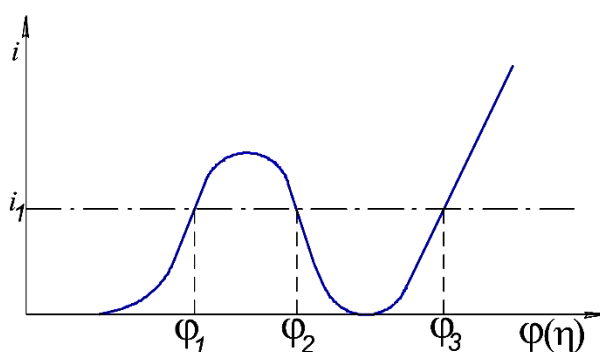


Рисунок 3.3 – Возможность получения различных значений потенциалов при гальваностатическом методе измерения зависимости плотности тока от потенциала

Совершенно очевидно, что в этих условиях приемлемым методом является только потенциостатический или потенциодинамический метод. Очевидно также, что и потенциостатический и гальваностатический методы можно использовать только при применении трёхэлектродной ячейки. Один из электродов при этом является рабочим (анодом или катодом), а другой – электродом сравнения (водородный, хлорсеребряный, каломельный и др.). Третьим же электродом является вспомогательный электрод, обеспечивающий прохождение тока через ячейку. При этом разница потенциалов под током между рабочим электродом и электродом сравнения измеряется прибором с высоким входным сопротивлением (высокоомным вольтметром). Это означает, что ток в цепи рабочего электрода и электродов сравнения пренебрежимо мал по сравнению с током между рабочим электродом и вспомогательным. Меняя ток или потенциал между рабочим электродом и электродом сравнения (вспомогательным электродом) и измеряя ток (потенциал), можно получить зависимость плотности тока от перенапряжения, т.е. зависимость скорости электродной реакции и соответственно скорости, например, электрохимической обработки от потенциала.

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.

4. Диффузионная кинетика

Распределение концентраций в пограничном слое. Стационарная диффузия в условиях естественной и вынужденной конвекции. Вращающийся дисковый электрод и его применение.

Ранее было показано, что электрохимическая ячейка или электрохимическая цепь может работать либо как электролизёр, либо как источник тока.

В первом случае электрическая энергия, поступающая от внешнего источника тока, затрачивается на проведение каких - либо электрохимических реакций. Благодаря ним могут осуществляться электрохимическая размерная обработка металлов, электроосаждение слоёв на поверхности какого - либо изделия, электрохимический синтез каких - либо материалов, электролитическое получение газов (водорода, кислорода, хлора и других).

Во втором случае происходит использование электрохимических реакций с целью получения электрического тока, т.е. электрохимические реакции,

происходящие на границе электрод – электролит могут использоваться как генераторы электроэнергии (батареи, аккумуляторы, топливные элементы).

Под током общее напряжение ячейки всегда отличается от напряжения в отсутствие тока, т.е.:

$$U_I \neq U_{I=0} \quad (4.1)$$

В первом случае, т.е. когда электрохимическая ячейка работает как электролизёр:

$$(U_I)_{\text{э}} > U_{I=0} \quad (4.2)$$

Во втором случае (ячейка является источником тока):

$$(U_I)_{\text{ит}} < U_{I=0} \quad (4.3)$$

То есть реализуемая мощность источника тока всегда меньше его теоретической мощности:

$$(IU_I)_{\text{ит}} < UI_{I=0} \quad (4.4)$$

Для случая, когда система работает как электролизёр, можно записать:

$$(IU_I)_{\text{э}} > UI_{I=0} \quad (4.5)$$

Таким образом, всегда есть дополнительное падение напряжения, необходимое для того, чтобы можно было осуществить реакцию с конечной скоростью. И это дополнительное падение напряжения тем больше, чем больше величина плотности тока на электроде, и связана она, как ясно из вышеприведённого, с перенапряжением.

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 j_D , обусловленный разницей концентрации:

$$j_D = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{первый закон Фика}) \quad (4.6)$$

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:

$$i_D = -nF(j_D)_{x=0} = nFD \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (4.7)$$

Уравнение (10.7) - 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 δ , в котором будет наблюдаться разность концентраций (см. рисунок 4.1). Поверхностная концентрация C_i^s будет изменяться при изменении потенциала, потому что будет увеличиваться скорость окисления (восстановления) при росте потенциала.

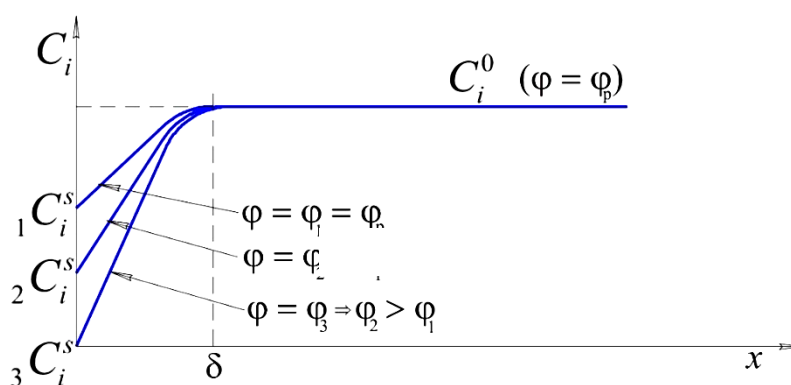


Рисунок 4.1 – Распределение концентрации у поверхности электрода.

C_i^0 -объёмная концентрация компонента электролита, который восстанавливается или

окиляется на поверхности электрода; C_i^s -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 δ и носит название диффузионного пограничного слоя. Этот процесс будет происходить при $\varphi = \varphi_1 \neq \varphi_p$.

Очевидно, что:

1. всегда будет существовать некий слой, величиной δ , 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 рисунке 4.1, поверхностная концентрация (концентрация на поверхности C_i^s) станет равной нулю.

Понятие о диффузионном слое впервые было введено В.Нернстом. Учитывая вышеизложенное и уравнение (4.7), можно записать:

$$i_D = nFD_i \frac{C_i^0 - C_i^s}{\delta} \quad (4.8)$$

или в предельном случае при $C_i^s = 0$, получим:

$$i_D^{np} = nFD_i \frac{C_i^0}{\delta} \quad (4.9)$$

Из уравнения (4.8) и (4.9) 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 (рисунок 4.2).

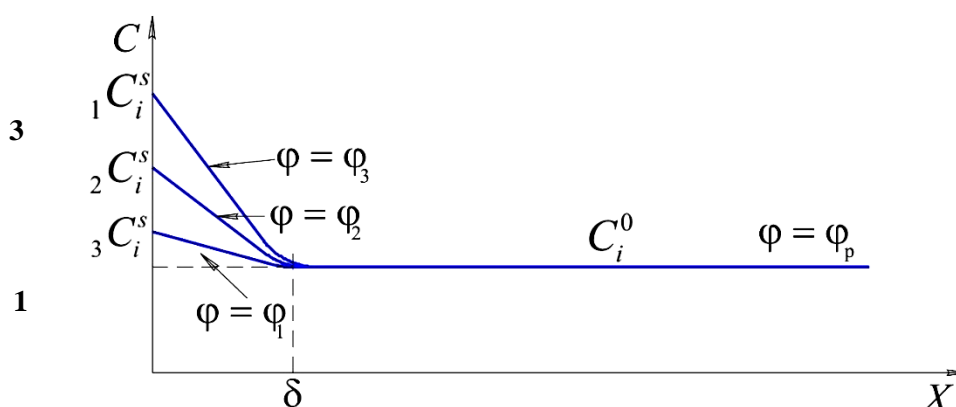


Рисунок 4.2 – Распределение концентраций в диффузионном слое при растворении электрода (увеличение поверхностной концентрации при увеличении потенциала)

Согласно уравнению (4.9) 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.

Форма поляризационной кривой при наличии стадии массопереноса.

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

$$\eta = \varphi(i) - \varphi_p = \left(\varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln C_i^s \right) - \left(\varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln C_i^0 \right) = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_i^s}{C_i^0}, \quad (4.10)$$

где φ_p - равновесный потенциал, а отношение C_i^s к C_i^0 можно представить, исходя из:

$$i_D^{np} = KC_i^0 \quad (4.11)$$

в то время как:

$$i_D = K(C_i^S - C_i^0) \quad (4.12)$$

тогда, используя уравнения (4.11) и (4.12) можно записать, что:

$$\frac{C_i^S}{C_i^0} = \left(1 - \frac{i_D}{i_D^{i\delta}}\right), \quad (4.13)$$

откуда, следует, что

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i_D}{i_D^{i\delta}}\right) \quad (4.14)$$

Мы получили взаимосвязь между перенапряжением и плотностью диффузионного тока, т.е. форму поляризационной кривой в условиях замедленности стадии массопереноса (рисунок 4.3).

Эта зависимость имеет вид:

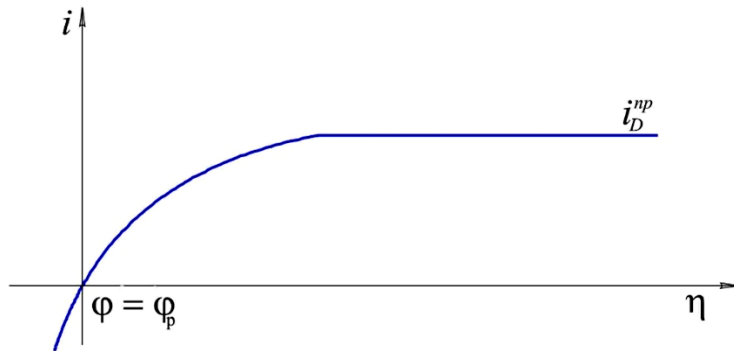


Рисунок 4.3 – Поляризационная кривая при замедленности стадии массопереноса (i_D^{np} -предельный диффузионный ток (предельная плотность диффузионного тока))

Величина η при достижении предельного тока (перенапряжения) стремится к бесконечности. Это видно из (4.14): при $i_D = i_D^{np}$ выражение в скобках становится равным 0, а $\eta \rightarrow \infty$. Согласно В. Нернсту величина δ 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 ω (рисунок 4.4).

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

$$i_D = 0.62nFD_i^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}(C_i^0 - C_i^S), \quad (4.15)$$

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

Очевидно, что:

$$i_D^{np} = 0.62nFD_i^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C_i^0 \quad (4.16)$$

Из уравнения (4.16) видно, что для вращающегося дискового электрода:

1. величина предельного диффузионного тока может быть рассчитана;
2. она пропорциональна квадратному корню из частоты вращения ω (рис. 10.5);
3. она пропорциональна концентрации электрохимически активного иона;
4. на основании (4.16) может быть рассчитана величина K в уравнении (4.11) и (4.12)
5. при известной вязкости и концентрации может быть рассчитан коэффициент диффузии; i^{np} не зависит от размеров диска; такие поверхности носят название *равнодоступных* в диффузионном отношении поверхностей.

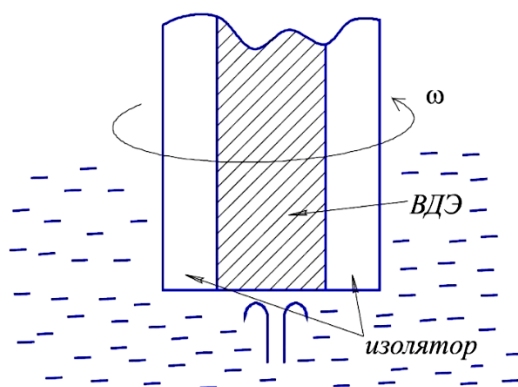


Рисунок 4.4 – Схема вращающегося дискового электрода

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

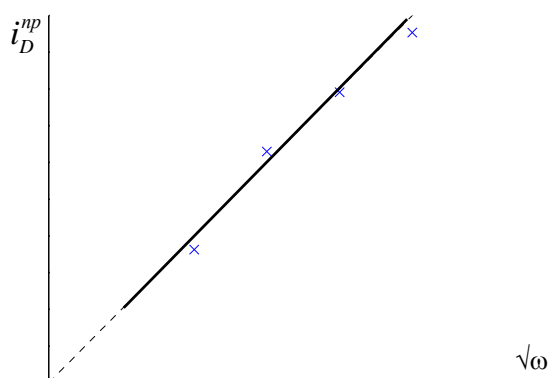


Рисунок 4.5 – Зависимость предельного диффузного тока от частоты вращения

Если бы можно было достичь бесконечно большой скорости вращения, то тогда появилась бы возможность полностью ликвидировать концентрационные ограничения. Чисто математически эту проблему можно решить, построив зависимость обратных величин плотности тока от $\sqrt{\omega}$ и экстраполируя ток (плотность тока) на бесконечно большую скорость вращения.

Вращающийся дисковый электрод не является единственной системой с равнодоступной поверхностью. Другими такими системами являются: электрод в ячейке с механическим перемешиванием, расположенный непосред-

ственно под мешалкой, электрод в окрестности точки набегания, расположенный на поверхности обтекаемого шара, диска, вращающийся цилиндрический электрод и др.

В общем случае толщина диффузионного слоя зависит от размеров электрода, поскольку толщина диффузионного пограничного слоя δ 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. рисунок 4.6).

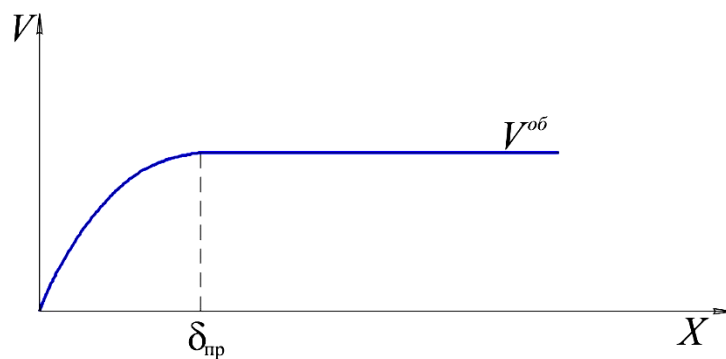


Рисунок 4.6 – Изменение скорости течения жидкости по мере приближения к твёрдому телу, где ($\delta_{пр}$ -гидродинамический пограничный слой, x – расстояние от поверхности электрода)

В обычных жидкостях

$$\delta \approx 0.1\delta_{пр} \quad (4.18)$$

Уравнение (4.18) соблюдается в тех случаях, когда безразмерный критерий (число Шмидта) $Sc = \frac{\nu}{D} \sim 10^3$.

Именно такие величины Sc наблюдаются в обычных жидкостях, и в этих условиях выполняется соотношение (10.18).

Если число Шмидта ~ 1 , то

$$\delta \approx \delta_{пр}, \quad (4.19)$$

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 δ .

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

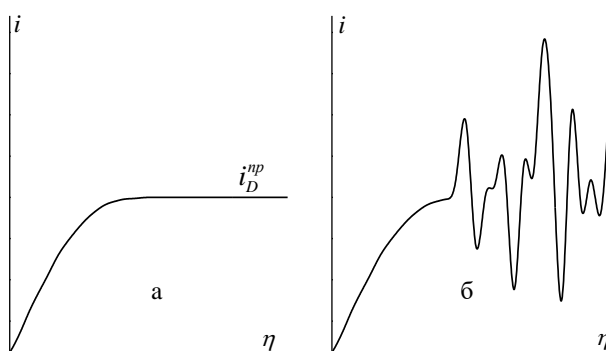


Рисунок 4.7 – Поляризационные кривые при ламинарном (а) и турбулентном (б) течении раствора в условиях замедленности стадии массопереноса

Как видно из рисунка 4.7 на предельном токе наблюдаются пульсации плотности тока, что связано с пульсацией δ .

Диффузионная кинетика является основой следующих практических приложений:

1. определение концентрации веществ в растворе (электроаналитическая химия); поскольку предельный ток прямо пропорционален концентрации,

то это используется для определения концентрации электроактивных соединений в растворе;

2. определение скорости течения и распределения скоростей (поскольку i_D^{np} зависит от скорости течения).

3. исследование турбулентности;

4. хемотроника (создание датчиков, например, в сейсмологии). По колебаниям предельного тока можно судить о землетрясениях, взрывах и т.д.:

5. наличие предельного тока в электрохимической системе имеет огромное значение для электрохимической технологии, потому что качественные осадки в гальванотехнике могут получаться только при плотностях токов ниже предельных, а при анодном растворении в условиях предельных токов наблюдается электрополирование.

Теория диффузионной кинетики (кинетика - это наука о скорости химических реакций) позволяет управлять скоростями электрохимических процессов, определяемых скоростью диффузии (конвективной диффузии) с целью уменьшения поляризации электродов и увеличения КПД электрохимических устройств.

5. Электрохимическая кинетика

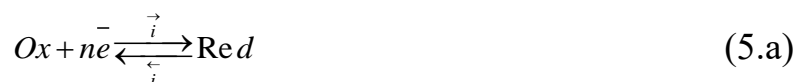
Теория замедленного разряда. Электрохимическое перенапряжение. Уравнение Тафеля. Безбарьерный и безактивационный разряд.

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:



Общий ток (плотность тока, скорость реакции) будет определяться уравнением (5.1)

$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i} \quad (5.1)$$

При равновесном потенциале $i = 0$, следовательно:

$$\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0 \quad (5.2)$$

Этот ток (плотность тока) i_0 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 5.a) 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:

$$i = k_+ C_R e^{\frac{\alpha n F}{RT} \varphi} - k_- C_O e^{-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \varphi}, \quad (5.3)$$

где k_+ и k_- - константы скорости прямой и обратной реакции, соответственно катодной (восстановления) и анодной (окисления), C_R и C_0 - концентрации восстановленной формы и окисленной формы, α - коэффициент переноса.

Для обычных реакций $\alpha = 0.5$, 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:

$$k_+ C_R e^{\frac{\alpha n F}{RT} \varphi_p} - k_- C_0 e^{-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \varphi_p} = i_0 \quad (5.4)$$

и, что:

$$\eta = \varphi - \varphi_p \quad (5.5)$$

получим из (5.3):

$$i = i_0 \left[e^{\frac{\alpha n F}{RT} \eta} - e^{\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta} \right] \quad (5.6)$$

Из уравнения (5.6) 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 (5.6) справедливо, если C_0 и C_R не зависят от плотности тока или потенциала, т.е. в отсутствие замедленности стадии массопереноса.

Свойства уравнения теории замедленного разряда.

1. $|\eta| \ll \frac{RT}{F}$. В этом случае:

$$i \approx i_0 \frac{nF}{RT} \eta \quad (5.7)$$

или

$$\eta = \frac{RT}{nF} \frac{i}{i_0} \quad (5.8)$$

Уравнение (5.7) следует из уравнения (5.6) при малых перенапряжениях. В этом случае соответствующая экспоненциальная зависимость примерно может быть заменена линейной, типа (5.7) из которой следует (5.8).

Из уравнения (5.7) и (5.8) следует, что при малых перенапряжениях поляризационная характеристика при замедленности стадии переноса заряда линейна, а величина

$$\theta = \frac{RT}{i_0 n F} \quad (5.9)$$

носит название сопротивления стадии разряда - ионизации. Как видно, оно тем меньше, чем выше плотность тока обмена. При плотности тока обмена $i_0 \rightarrow \infty$ мы имеем, так называемый, идеально неполяризуемый электрод, но только за счёт стадии разряда - ионизации. При $i_0 \rightarrow 0$ 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 5.1 показаны схематически системы с большими плотностями тока обмена (1) и малыми (2).

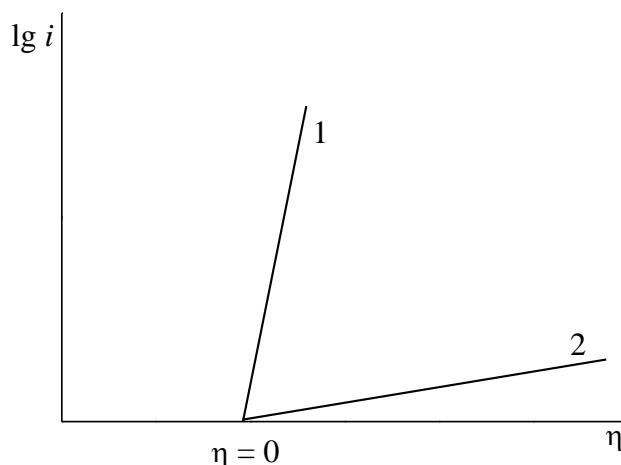


Рисунок 5.1 – Зависимость между плотностью тока и перенапряжением для идеально неполяризуемого (1) и идеально поляризуемого (2) электродов

2. $|\eta| \gg \frac{RT}{F}$ В этом случае можно пренебречь скоростью обратной электрохимической реакцией, и записать:

$$i \approx i_0 e^{\frac{\alpha n F}{RT} \eta} = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \quad (5.10)$$

Из (5.10) получаем:

$$\ln i = \ln i_0 + \frac{\alpha n F}{RT} \eta, \quad (5.11)$$

откуда следует, что:

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i \quad (5.12)$$

Если ввести обозначения, что $a = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0$, а $b = \frac{2.3RT}{\alpha n F}$, получим, что:

$$\eta = a + b \lg i \quad (5.13)$$

Уравнения типа (5.13) называются уравнениями Тафеля. И. Тафель впервые в 1905г экспериментально получил зависимость (5.13) 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 (5.13) следует, что при замедленности стадии переноса заряда зависимость плотности тока от перенапряжения будет линейной в полупологарифмических координатах $(\eta - \lg i)$. Обычно поляризационные кривые строятся именно таким образом.

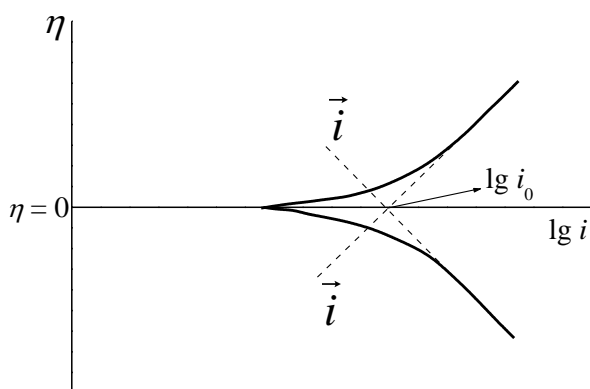


Рисунок 5.2 – Поляризационные кривые для стадии разряда ионизации
в полулогарифмических координатах

Из рисунка 5.2 видно, что плотность тока обмена можно получить экстраполяцией анодной и катодной тафелевских кривых при равновесном потенциале ($\eta = 0$). 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 α .

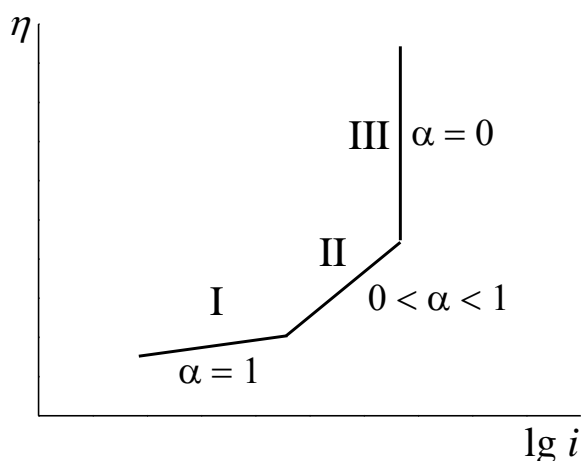


Рисунок 5.3 – Поляризационная кривая в широком интервале перенапряжения.

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: безбарьерные ($\alpha=1$), обычные ($0 < \alpha < 1$) и безактивационные ($\alpha=0$).

Как видно из рисунка 5.3, 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 рисунках 5.2 и 5.3, 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).

6. Фазовое перенапряжение

*Перенапряжение при лимитирующей стадии образования
двумерных и трёхмерных зародышей.*

Электродные процессы с образованием новой фазы (выделением твёрдых металлов и других соединений, образование газообразных продуктов и др.) чрезвычайно распространены, многообразны и широко используются. К ним относятся, например; электроосаждение металла:



выделение газообразных продуктов:



анодное образование малорастворимых оксидов, гидроокисей или солей металлов.

М. Фольмер и Т. Эрдей–Груз в 1931г. выдвинули предположение, что на идеально твёрдой поверхности замедленной может быть стадия образования кристаллических зародышей (двумерных или трёхмерных). Под двумерными зародышами понимают образования, имеющие толщину одного атомного слоя.

Предполагалось, что двумерный зародыш, разрастаясь, заполняет всю поверхность. Затем, на образованном слое возникает новый двумерный зародыш и т.д. М. Фольмер и Т. Эрдей–Груз показали, что зависимость тока от перенапряжения при замедленности образования новых зародышей имеет вид:

$$\lg I = k_1 - \frac{k_2}{\eta^*}, \quad (6.1)$$

где η^* -перенапряжение образования двумерного зародыша, k_1 и k_2 -константы.

В 1955г. болгарские исследователи Е. Бudevский и Р. Кашиев показали, что при электроосаждении серебра на монокристаллической грани серебра выполняется (6.1).

М. Фольмером и Т. Эрдей–Грузом было показано также, что если лимитирующей стадией является стадия образования трёхмерных зародышей, то зависимость тока от перенапряжения определяется уравнением:

$$\lg I = k_3 - \frac{k_4}{(\eta^*)^2}, \quad (6.2)$$

где η^* -перенапряжение образования трёхмерного зародыша.

Р. Кашиев с сотрудниками показали, что такая зависимость наблюдается при электроосаждении серебра на монокристалле платины.

Зависимости наблюдаются на идеальных в физическом отношении поверхностях. Это вовсе не означает, что эти зависимости имеют чисто теоретический интерес. Развитие электроники в последнее время требует перехода к повышенным точностям методов обработки и получения совершенных (без-дислокационных) поверхностей. Это также становится очень важным в условиях микро- и нано- обработки, т.е. когда характерные размеры обрабатываемых поверхностей измеряются микрометрами и нанометрами. Иными словами, поляризация при образовании двумерных и трёхмерных зародышей может иметь очень большое значение в современных высоких технологиях.

Перенапряжение поверхностной диффузии при электроосаждении металлов. Для поликристаллических поверхностей полученные закономерности не играют существенной роли, однако в этом случае большое значение может иметь поверхностная диффузия.

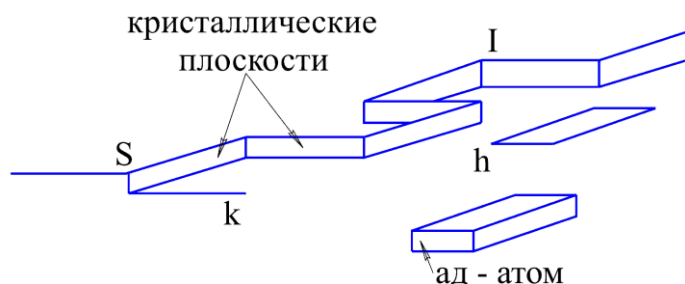


Рисунок 6.1 – Схематическое изображение различных поверхностных состояний поликристалла. S – ступени атомной высоты; k – кинки; I – рёберные вакансии; h – дырки

Образовавшийся в результате электрохимической реакции поверхностный атом металла (называемый ад - атомом) должен быть встроен в кристаллическую решетку металла (рисунок 6.1), и скорость этого процесса может быть ограничена поверхностной диффузией ад – атома.

Д. Бокрисом было показано, что в этих условиях зависимость скорости реакции от перенапряжения может быть описана уравнением:

$$i = i_0^* \left(e^{\frac{\alpha^* n F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1 - \alpha^*) n F}{RT} \eta} \right), \quad (6.3)$$

где $\alpha^* = \frac{\alpha + 1}{2}$, а

$$i_0^* = \frac{i_0}{x_0} \sqrt{\frac{n F D_i C}{i_0}}. \quad (6.4)$$

α^* и i_0^* эффективный коэффициент переноса и эффективная плотность тока для замедленности стадии поверхностной диффузии соответственно, а $2x_0$ – расстояние между двумя параллельными ступенями. Другими словами, зависимость плотности тока от потенциала при поверхностной диффузии очень напоминает поляризационную в условиях замедленного разряда. Поэтому только на основании стационарных поляризационных измерений невозможно

ответить на вопрос, определяется ли процесс электроосаждения поверхностной диффузией или замедленным разрядом.

В некоторых случаях замедленную поверхностную диффузию можно обнаружить хронопотенциометрически, т.е. по изменению потенциала во времени при постоянном токе. При медленной поверхностной диффузии должна наблюдаться линейная зависимость между величинами $\lg(\eta_{\infty} - \eta)$ и t (η_{∞} - стационарное перенапряжение при заданном токе, η - текущее перенапряжение в момент времени t).

Перенапряжение образования пузырьков газа и связь размеров пузырьков с потенциалом. Часто электрохимические процессы происходят с образованием пузырьков газов на электродах. На этот процесс также тратится энергия, а, следовательно, перенапряжение может быть связано с их образованием. Однако оно, как правило, невелико и составляет приблизительно 50...70 мВ. Поэтому эта стадия, например, для катодного выделения водорода может оказаться лимитирующей лишь на катодах с очень низким водородным перенапряжением (например, на платинированной платине или платиновой черни).

Величина пузырьков связана с потенциалом электрода, поскольку размеры отрывающихся пузырьков определяются краевым углом смачивания, а поскольку последний зависит от потенциала, размеры пузырьков должны быть максимальны вблизи потенциала нулевого заряда.

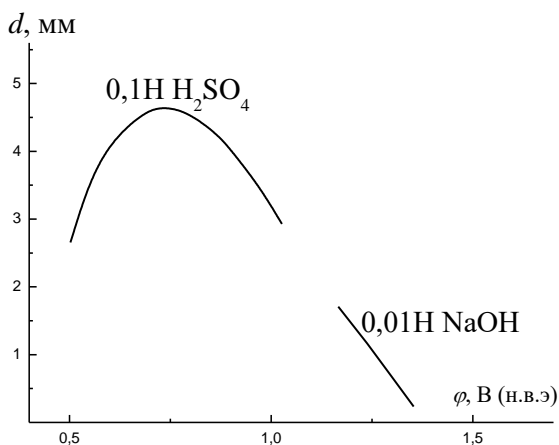


Рисунок 6.2 – Зависимость диаметра отрывающихся пузырьков от потенциала ртутного электрода в растворах H₂SO₄ и NaOH (по данным А.Н. Фрумкина и Б.Н. Кабанова)

На этом принципе (см. рисунок 6.2) основана электрофлотация, т.е. метод разделения жидкой и твёрдой фаз при выделении электролизных газов. Регулирование размеров пузырьков осуществляется изменением потенциала электрода.

Предельные токи при электроосаждении. Эффект М.А.Лошкарёва.

Электроосаждение металлов обычно осуществляется при плотностях тока существенно меньших предельной плотности тока диффузии i_{np} ($i_{oc} = \frac{1}{2}i_{np}$). Однако при электроосаждении могут наблюдаться предельные токи, не связанные с диффузией. В отличие от токов безактивационного процесса которые существенно выше i_{np} эти токи на несколько порядков величины ниже предельных диффузионных токов. Этот эффект (называемый эффектом М.А. Лошкарёва, впервые его описавшего) связан с адсорбцией органических веществ на поверхности электрода. Объясняется наличие таких предельных токов замедленностью проникновения осаждаемых частиц через адсорбированный слой. В этом случае величина i_{np} не зависит не только от потенциала (перенапряжения) но также и от перемешивания в отличие от предельных диффузионных токов. М.А. Лошкарёвым было показано, что такие предельные токи определяются уравнением:

$$i_{np} = kC_0 \exp(-a\theta^m), \quad (6.5)$$

где θ -степень заполнения адсорбированным веществом ($\theta < 1$), $m > 1$, k и $a = \text{const}$.

Как видно, из соотношения (6.5) величина таких предельных токов определяется только концентрацией электроактивного компонента и степенью заполнения поверхности адсорбированным веществом.

7. Реакционное перенапряжение

Электрохимические процессы в условиях медленной гомогенной химической реакции. Кинетические и каталитические токи электрохимических процессов. Критерии определения природы лимитирующей стадии.

Теория двойного слоя, диффузионная кинетика (физико-химическая гидродинамика, ионный массоперенос), теория стадии разряда - ионизации, а также закономерности образования новой фазы являются той основой, на которой базируется современная электрохимическая кинетика. Однако даже электродные процессы, при которых наблюдается сочетание диффузионной стадии и стадии разряда-ионизации относятся к числу простых электрохимических процессов. Так, например, в наиболее изученном процессе реакции выделения водорода одной из замедленных стадий может быть не электрохимическая реакция или конвективная диффузия, а химическая реакция.

Ниже будут рассмотрены общие закономерности электродных процессов, в которых замедленной является стадия химической реакции. Вариантов может быть несколько:

1. замедленность гетерогенной химической реакции, при которой медленной является последующая после электрохимической стадии химическая;
2. замедленной является предшествующая электрохимическому процессу стадия химической реакции;
3. предшествующая электрохимической стадии, стадия гомогенной химической реакции;
4. последующая после электрохимической стадии, стадия гомогенной химической реакции является замедленной;

К этой же категории процессов относятся кинетические и каталитические токи, определяющие скорость общего электродного процесса.

Следует подчеркнуть, что все остальные стадии будут при этом равновесными, т.е. потенциал электрода может быть рассчитан с использованием

уравнения Нернста, но значение поверхностной концентрации будет отличаться от равновесного значения, характерного для объёма раствора, и будет определяться скоростью соответствующей химической реакции.

Есть общее, что объединяет диффузионные и электродные процессы с замедленной химической реакцией. Это градиент концентраций между поверхностью электрода и объёмом раствора. Поэтому поляризация (перенапряжение) такого рода обычно называется концентрационной поляризацией или перенапряжением. Таким образом, концентрационная поляризация (перенапряжение) обусловлена тем, что на поверхности раздела и в объёме раствора концентрация электроактивного компонента различна, но природа этого различия неодинакова.

В случае диффузионного перенапряжения разница концентраций определяется малой скоростью диффузии (конвективной диффузии), в другом случае замедленностью скорости химической реакции, предшествующей или следующей после электрохимической:



Медленной стадией в реакции (7.a) является предшествующая электрохимическому процессу химическая реакция. То, что она медленная следует из самой формальной записи реакции (7.a) (стрелка только в одну сторону, что свидетельствует о том, что эта реакция является практически необратимой). Возможен также и второй вариант:



Из сопоставления реакций (7.a) и (7.б) следует, что закономерности катодного процесса с замедленной предшествующей химической реакцией должны полностью соответствовать закономерностям анодного процесса с замедленностью последующей химической реакции. Это следует из симметричности уравнений (7.a) и (7.б). К этим же процессам относятся и каталитические процессы, описываемые уравнениями (7.в):



В реакции (7.в) вещество B является катализатором и малая скорость его образования из вещества R будет определять общую скорость реакции. Во всех этих случаях величина потенциала может быть рассчитана по уравнению Нернста.

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[R]} \quad (7.1)$$

С целью получения обобщённой зависимости для замедленной химической реакции, определяющей общую скорость электродного процесса, рассмотрим следующую химическую реакцию:



Это электрохимическая реакция восстановления окислителя Ox , за которой следует химическая реакция превращения восстановителя R в вещество B ; p - порядок реакции.

Порядок реакции - это степень влияния концентрации на скорость реакции. Например: для всех диффузионных процессов характерна линейная зависимость скорости реакции от концентрации $V = k(C_0 - C_s) \approx kC_0$ при $c_s \approx 0$. Очевидно, что в этом случае порядок реакции $p = 1$. В тех случаях, когда отсутствует зависимость скорости реакции от концентрации порядок реакции $p = 0$.

В общем случае порядок реакции не обязательно должен быть целочисленным. Обозначим скорость прямой реакции превращения R в B , как \vec{V} , а скорость обратной реакции \overleftarrow{V} . Из уравнения (7.б) следует, что:

$$\vec{V} \ll \overleftarrow{V} \quad (7.2)$$

Поскольку именно реакция превращения R в B является лимитирующей стадией и определяет общую скорость реакции, можно записать:

$$V = \vec{V} - \overleftarrow{V} = kC_R^p - \overleftarrow{V} \quad (7.3)$$

Обозначим через $\overline{C_R}$ равновесную концентрацию вещества R . В условиях равновесия:

$$\vec{V} = \vec{V} = V_0 = k(\bar{C}_R)^p \quad (7.4)$$

Если имеет место избыток вещества B , то есть обратная реакция (13.е) является быстрой, то можно записать:

$$V = k(C_R)^p - k(\bar{C}_R)^p = V_0 \left[\left(\frac{C_R}{\bar{C}_R} \right)^p - 1 \right] \quad (7.5)$$

Чтобы перейти от скорости химической реакции к плотности тока, необходимо воспользоваться диффузионным уравнением, отражающим баланс вещества R .

$$\frac{dC_R}{dt} = \frac{i}{nF} - V \quad (7.6)$$

В стационарных условиях:

$$\frac{dC_R}{dt} = 0 \quad (7.7)$$

откуда

$$i - nFV = 0 \Rightarrow i = nFV, \quad (7.8)$$

тогда:

$$i = nFV = i_0 \left[\left(\frac{C_R}{\bar{C}_R} \right)^p - 1 \right], \quad (7.9)$$

$$i_0 = nFV \quad (7.10)$$

где i_0 -плотность тока обмена при замедленной химической реакции.

Поскольку при замедленной химической реакции для потенциала мы можем использовать уравнение Нернста, запишем:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R}{\bar{C}_R} \quad (7.11)$$

Подставив C_R из (7.9) в (7.11), получаем:

$$\eta = \frac{RT}{pnF} \ln \left(1 + \frac{i}{i_0} \right) \quad (7.12)$$

Уравнение (7.12) представляет собой выражение для поляризационной кривой при замедленности скорости химической реакции.

Рассмотрим свойства уравнения (7.12).

А. При малых катодных перенапряжениях примем, что $\frac{i}{i_0} \ll 1$ и, заменяя логарифм численным отношением, получим:

$$\eta = \frac{RT}{pnF} \cdot \frac{i}{i_0} \quad (7.13)$$

То есть при малых катодных перенапряжениях наблюдается линейная зависимость плотности тока от перенапряжения, а наклон этой зависимости будет определяться скоростью электрохимической реакции и порядком реакции p (см. уравнение (7.13)).

Б. При больших катодных перенапряжениях считая, что $\frac{i}{i_0} \gg 1$ получим:

$$\eta = -\frac{RT}{pnF} \ln i_0 + \frac{RT}{pnF} \lg i \quad (7.14)$$

Уравнение (7.14) - это аналог тафелевской зависимости, в котором роль коэффициента переноса α играет порядок реакции;

В. При больших анодных перенапряжениях, плотность тока не может превысить плотность тока обмена, то есть $i_a \rightarrow i_0 \Rightarrow \eta_a \rightarrow \infty$. Фактически это объясняет следующую зависимость плотности тока от перенапряжения (рисунок 7.1).

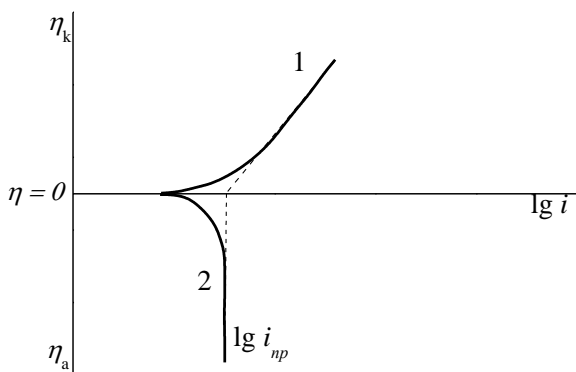


Рисунок 7.1 – Поляризационная кривая при замедленности химической реакции:
катодная (1) и анодная (2) ветви.

При протекании же катодного процесса с медленной предшествующей химической реакцией, должен наблюдаться предельный кинетический ток i_{np} , а при протекании анодного процесса должна наблюдаться тафелевская зависимость и наоборот.

Уравнения (7.13) и (7.14) справедливы, если степень заполнения поверхности веществом R мала. Уравнение Нернста выполняется, если адсорбция вещества на электроде пропорциональна его активности в объёме раствора. Если же степень заполнения $\theta \rightarrow 1$, то при катодном процессе с последующей замедленной химической стадией (соответственно для анодного с предшествующей замедленной стадией) должен наблюдаться предельный кинетический ток. Величина его определяется уравнением изотермы адсорбции вещества R .

Уравнение (7.14) впервые было получено И. Тафелем при рассмотрении медленной стадии рекомбинации атомов водорода в реакции его выделения. Поэтому теория Тафеля называется рекомбинационной теорией.

Электрические процессы в условиях медленной гомогенной химической реакции. Понимание и описание подобных процессов является более сложной задачей по сравнению с описанной выше, поскольку наряду с учетом скорости химической реакции необходимо рассмотрение диффузии.

Первой количественной теорией медленной гомогенной химической реакции была модель Р. Брдички и К. Визнера (1947 г., концепция т.н. реакционного слоя).

Рассмотрим реакцию:



Предполагается, что замедленной является предшествующая гомогенная реакция с константами скорости прямого k_1 и обратного k_2 процессов.

Предполагается, что существует градиент концентрации вещества A (вследствие замедленной химической реакции), а на поверхности присутствует некий слой толщиной δ_p , в котором поверхностная концентрация ве-

щества A постоянная. При $\delta_p' > x > \delta_p$ наблюдается изменение концентрации вещества A . Слой толщиной δ_p называется реакционным слоем. Среднее время жизни частицы Ox в реакционном слое равно:

$$t_{cp} = \frac{1}{k_2} \quad (7.15)$$

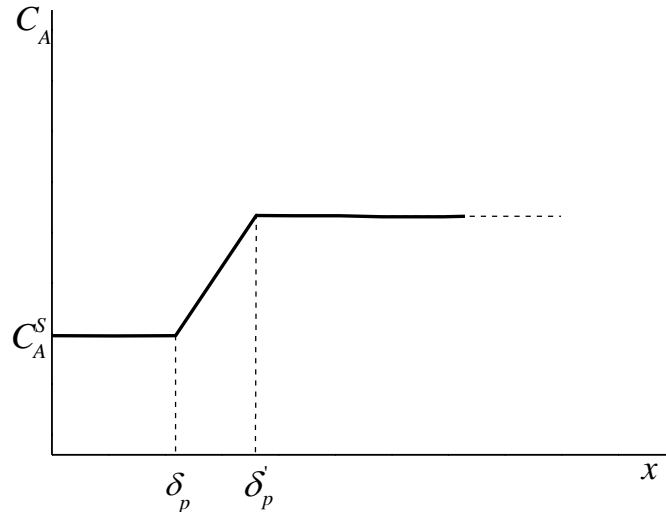


Рисунок 7.2 – Концентрационный профиль при замедленности предшествующей гомогенной химической реакции (концепция реакционного слоя).

$$i = nFk_1C_A^S \sqrt{\frac{DK_p}{k_1}} = nFC_A^S \sqrt{dk_1k_p}, \quad (7.16)$$

Зависимость перенапряжения от плотности тока имеет вид

$$\eta = -\frac{2RT}{(p+1)nF} \ln i_0 + \frac{2RT}{(p+1)nF} \ln i, \quad (7.17)$$

где:

$$i_0 = \frac{i_p}{\sqrt{D}}. \quad (7.18)$$

Критерии определения природы лимитирующей стадии. Из рассмотренных выше особенностей протекания электрохимических реакций в зависимости от перенапряжения и плотности тока, можно выделить следующие критерии определения природы лимитирующей стадии:

1. зависимость скорости реакции от перемешивания (скорости вращения дискового электрода, цилиндрического и др.); наличие соответствующей зависимости однозначно указывают на замедленность стадии массопереноса.

2. определение наклонов поляризационных кривых;

3. определение коэффициента переноса α и его зависимости от плотности тока (потенциала);

4. определение числа электронов суммарной электрохимической реакции;

5. определение конечных продуктов реакции;

6. определение плотности тока обмена и его зависимости от концентрации вещества;

7. прямое определение промежуточных продуктов реакции;

8. определение порядка реакции.

Определение этих параметров (частично или полностью) позволяет определить природу лимитирующей стадии, а также механизм реакции.

Список рекомендуемых источников

1. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – СПб.: Лань, 2015 (http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=58166)
2. Миомандр, Ф. Электрохимия / Ф. Миомандр, С. Садки. – М.: технология, 2008 (<https://www.twirpx.com/file/1935474/>)
3. Лукомский, Ю.Я. Физико-химические основы электрохимии / Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург. – Долгопрудный: Изд. дом «Интеллект», 2008 (<https://www.twirpx.com/file/349115/>)
4. Афанасьев, Б.Н. Физическая химия / Б.Н. Афанасьев, Ю.П. Акулова. – СПб.: Лань, 2012 (http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=4312)
5. Макаров, А.Г. Теоретические и практические основы физической химии / А.Г. Макаров, М.О. Сигида, Д.А. Раздобрев. – Оренбург: ОГУ, 2015 (<http://iprbookshop.ru/52335>)

Содержание

1. Электродвижущая сила и электродные потенциалы	2
2. Термодинамика заряженной границы	17
3. Неравновесные электродные явления	23
4. Диффузионная кинетика	27
5. Электрохимическая кинетика	37
6. Фазовое перенапряжение	43
7. Реакционное перенапряжение	48
Список рекомендуемых источников	56