

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

А.В. Введенский, Н.Б. Морозова,
Е.В. Бобринская

**КИНЕТИКА
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Часть 1. Стадия переноса заряда

Учебное пособие для вузов

Воронеж
Издательский дом ВГУ
2017

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	6
I. ПОЛЯРИЗАЦИЯ. ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ.....	9
1.1. Электрохимическая цепь в режиме ХИТ	9
1.2. Электрохимическая цепь в режиме электролизера	13
1.3. Поляризация, перенапряжение (уточнение понятий)	16
1.4. Знак поляризации и перенапряжения	18
1.5. Причины появления перенапряжения	18
1.6. Общие замечания по проведению электрохимического эксперимента при изучении кинетики	19
II. ЭЛЕМЕНТЫ КИНЕТИКИ ГОМОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ.....	21
2.1. Скорость химической реакции	21
2.2. Соотношения Бренстеда-Поляни-Семенова	25
2.3. Соотношение Аррениуса для скорости химической реакции.....	29
2.4. Гомогенная химическая реакция в приповерхностном слое.....	30
III. ОБЩИЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ ВЫРАЖЕНИЙ ДЛЯ СКОРОСТИ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИИ, УЧИТЫВАЮЩИЙ СТАДИИ АДСОРБЦИИ/ДЕСОРБЦИИ	31
3.1. Поиск относительных избытков $\Gamma_A(t)$ и $\Gamma_B(t)$. Иерархия последовательных приближений	33
3.1.1. Первый уровень упрощений.....	35
3.1.2. Второй уровень упрощений.....	36
3.1.3. Третий уровень упрощений.....	36
3.1.4. Четвертый уровень упрощений.....	38
3.1.5. Пятый уровень упрощений	39
IV. ГЕТЕРОГЕННАЯ ОДНОСТАДИЙНАЯ ОХ, RED-РЕАКЦИЯ	41
4.1. Соотношения Бренстеда-Поляни-Семенова-Фрумкина (разные формы представления)	42
4.2. Два основных подхода к поиску неопределенных констант.....	44

Введение

К электрохимическим относятся все химические процессы с участием заряженных частиц. Такие процессы могут быть не только гетерогенными, но и гомогенными; последние мы сразу исключаем из рассмотрения, ибо они обычно квазиравновесны. Если гетерогенные электрохимические процессы протекают на границе разделов проводников I и II рода, обычно металл/раствор электролита, их называют электродными. В электродных процессах непосредственное участие принимают электроны, являющиеся основным переносчиком электрического тока в металлах. В полупроводниках к ним присоединяются и т.н. «дырки», но особенности электродных процессов на полупроводниковых электродах в данном курсе рассматриваться не будут.

Наш курс посвящен именно электродным процессам в металлах.

Многообразие электродных процессов. Области применения.

Практически любую кинетически обратимую окислительно-восстановительную реакцию можно осуществить в электрохимическом реакторе (ячейке), разбив брутто-процесс химического превращения на два пространственно разделенных – анодный и катодный. Этим, в сущности, определяется многообразие электродных реакций.

а) Они протекают как в первичных химических источниках тока (ХИТ), так и в аккумуляторах, представляющих вторичные ХИТ.

б) Электродные реакции лежат в основе технологий нанесения защитных и декоративных гальванопокрытий – хромирования, меднения, никелирования, кадмирования и пр.

в) На электролизе растворов и расплавов солей базируется производство Al, Mn, Cr, Mg, Na, K, Li, Ca, Be, Ti, Cu, Ag, Pb, Sn и иных металлов, а также газов: Cl₂, Br₂, F₂, O₂ и H₂.

г) Бурно развивается электрохимический синтез неорганических веществ – хлоратов, перхлоратов, оксидов металлов, а также препаративный электросинтез множества органических соединений.

д) Весьма эффективными оказались электрохимические способы очистки промышленных стоков и газовых выбросов.

е) Непрерывно расширяются возможности электроанализа.

ж) Широко используются электрохимические методы обработки металла (электрополировка, формообразование и др.).

з) Заманчивые перспективы таит возможность прямого преобразования химической энергии в электрическую в т.н. топливных элементах; уже выпущено более 1 млн. электромобилей.

Среди нежелательных электродных процессов, прежде всего, отметим коррозию. Ежегодные прямые и косвенные потери от коррозии достигают в промышленно развитых странах 8-10% НВП, исчисляясь миллиардами долларов.

Специфика электродных процессов

Помимо участия в электродных процессах электрона, их роднит то обстоятельство, что практически все они многостадийны. Наряду с собственно электронным переносом, зачастую также протекающим в несколько одноэлектронных стадий, электродные процессы всегда включают в себя стадии подвода реагентов и отвод продуктов реакции, гомогенные либо гетерогенные химические реакции, адсорбцию, а зачастую и фазовые превращения исходных и конечных веществ.

Как правило, все стадии электродного процесса осуществляются последовательно, поэтому затруднения любой из них тормозят процесс в целом. Природа наиболее медленной, т.н. «лимитирующей» стадии заранее обычно неизвестна. Кроме того, она сложным, а зачастую непредсказуемым

образом зависит от условий проведения электродной реакции: концентраций реагентов, температуры и давления, рН среды, потенциала электрода. Поэтому для управления электродным процессом следует выявить не только лимитирующую стадию, но и найти закономерности, которым она подчиняется, т.е. *установить кинетику*. Совокупность различных элементарных стадий электродного процесса, их последовательность, дает кинетическую схему реакции (иначе – механизм), которая сама может меняться в зависимости от внешних условий.

Раздел электрохимической науки, нацеленный на выявление природы лимитирующей стадии электродной реакции и установления ее детальной кинетической схемы (механизма) называется *кинетикой электродных процессов*.

Наряду с электрохимической термодинамикой, теорией растворов электролитов и теорией строения заряженных межфазных границ, кинетика электродных процессов представляет важнейший раздел электрохимической науки и всех ее практических приложений.

I. ПОЛЯРИЗАЦИЯ. ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ

Одним из центральных понятий кинетики электродных процессов является *поляризация* электрода. Чтобы понять, что это такое, составим правильно разомкнутую электрохимическую цепь из металлов M_1 и M_2 , находящихся в контакте с электролитом L:



Напряжение $U(0)$ на концах этой разомкнутой цепи можно выразить, как известно, двояким образом:

- через сумму физически неизмеряемых гальвани-потенциалов на границе раздела фаз:

$$U(0) = \Delta g_{M_1|L}(0) + \Delta g_{L|M_2}(0) + \Delta g_{M_2|M_1}(0);$$

- через разность относительных электродных потенциалов положительного правого электрода (катода) и отрицательного левого – (анода):

$$U(0) = E_K(0) - E_A(0).$$

Каждый из электродных потенциалов легко измеряется относительно какого-либо электрода сравнения.

Выведем систему из равновесного состояния. Этого можно достичь разными способами, проще всего – пропустив между катодом и анодом постоянный электрический ток силой I . Сделать это можно двояким способом:

- замкнув цепь на омическое сопротивление R , фактически превратив ее в ХИТ;

- подключив к источнику внешнего напряжения $U_{\text{внш}}$.

Рассмотрим оба варианта отдельно.

1.1. Электрохимическая цепь в режиме ХИТ

Соответствующая схема изображена на рис. 1.1.

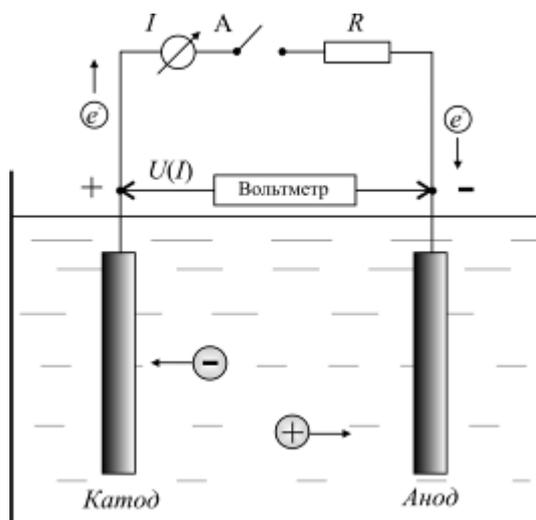


Рис. 1.1.

Казалось бы, величина тока должна определяться хорошо известным законом Ома:

$$I = \frac{U(0)}{R + r}.$$

Здесь r – полное омическое сопротивление между анодом и катодом. Из-за этого измеренная вольтметром разность потенциалов $U(I)$ между анодом и катодом, как и следовало ожидать, меньше исходного напряжения цепи:

$$U(I) = IR = U(0) - Ir < U(0).$$

Здесь, однако, начинается самое важное! Различие между $U(I)$ и $U(0)$ оказалось заметно большим, чем можно было бы ожидать, трактуя r как просто омическое сопротивление раствора r_L ; ситуация отражена на рис. 1.2. Картина такова, как словно бы после замыкания цепи в ней возникает, помимо r_L , некое дополнительное сопротивление P , исчезающее при выключении тока, а потому не являющееся омическим, что было отмечено еще в 40-х годах XIX века российскими учеными Э.Х. Ленцем и А.С. Савельевым. Данное дополнительное сопротивление P названо ими «поляризационным». Поскольку опытная зависимость $U(I)$ оказалась сугубо нелинейной, то ясно, что $P = P(I)$.