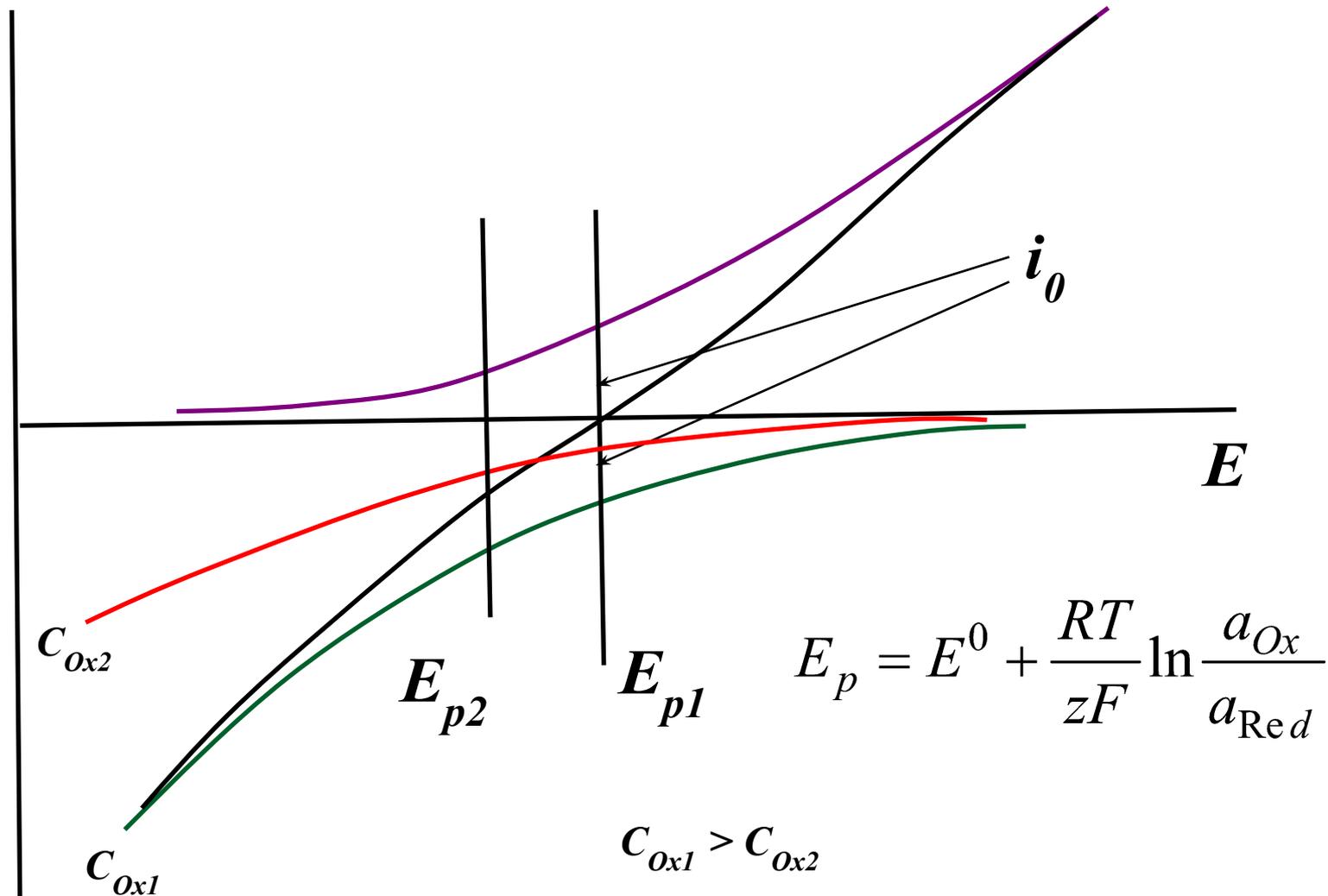


Графическое изображение частных и полных поляризационных кривых



Ток обмена

При $i_0 \rightarrow 0$ - идеально поляризуемый
электрод

При $i_0 \rightarrow \infty$ - идеально неполяризуемый
электрод

Поляризационное сопротивление

Допустим, что электрохимическая система незначительно отклоняется от состояния равновесия (**перенапряжение $\eta \rightarrow 0$**).

Разложим каждую экспоненту в уравнении ППК в ряд и ограничимся первыми двумя членами:

$$\exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) = 1 - \frac{\alpha z F \eta}{RT} \quad \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right) = 1 + \frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}$$

$$i = i_0 \left[\exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right) \right]$$

$$i_{\eta \rightarrow 0} = i^{\rightarrow} - i^{\leftarrow} = i_0 \frac{z F}{RT} \eta \quad \eta = \frac{RT}{z F i_0} i$$

$$R_{nз} = \frac{RT}{z F i_0}$$

Сопротивление переноса заряда или поляризационное сопротивление при электрохимическом перенапряжении

Уравнение Тафеля



Юлиус Тафель
1862 – 1918 г.

Предложил уравнение для связи скорости электрохимической реакции и перенапряжения (1905 г.)

Уравнение Тафеля

Предположим, что система существенно отклоняется от E_p и $i^{\rightarrow} \gg i^{\leftarrow}$

Тогда $i = i^{\rightarrow}$ $Ox + e = Red$

$$i_K = i_0 \exp\left(-\frac{\alpha z F \eta_K}{RT}\right) \quad \ln i_K = \ln i_0 - \frac{\alpha z F \eta_K}{RT}$$

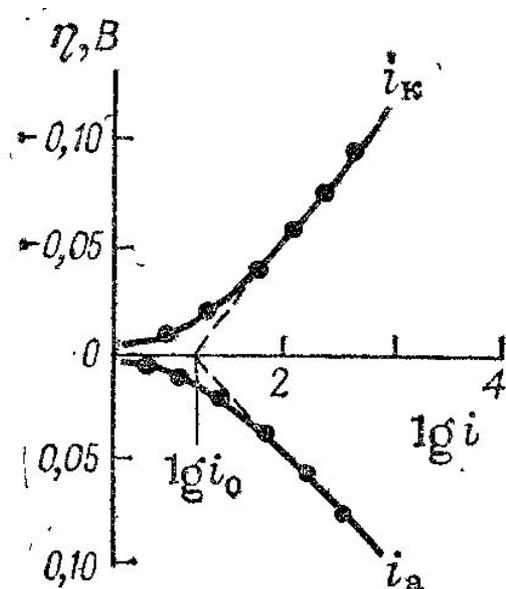
$$\eta_K = \frac{2,3RT}{\alpha z F} \lg i_0 - \frac{2,3RT}{\alpha z F} \lg i_K \quad \eta_K = a_K + b_K \lg |i_K|$$

$$i^{\rightarrow} \ll i^{\leftarrow} \quad \eta_a = -\frac{2,3RT}{(1-\alpha)zF} \lg i_0 + \frac{2,3RT}{(1-\alpha)zF} \lg i_a$$

$$\eta_a = a_a + b_a \lg i_a \quad \eta = a + b \lg |i|$$

Уравнение Тафеля

- Экстраполяция линейных участков, подчиняющихся уравнению Тафеля, на нулевое перенапряжение дает значение логарифма плотности тока обмена.
- По углам наклона линейных участков в координатах η – $\lg i$ определяют коэффициенты переноса



Линейные тафелевские участки кривых располагаются на некотором удалении от равновесного потенциала.

Вблизи E_p зависимости нелинейны, что объясняется одновременным протеканием реакции в обоих направлениях

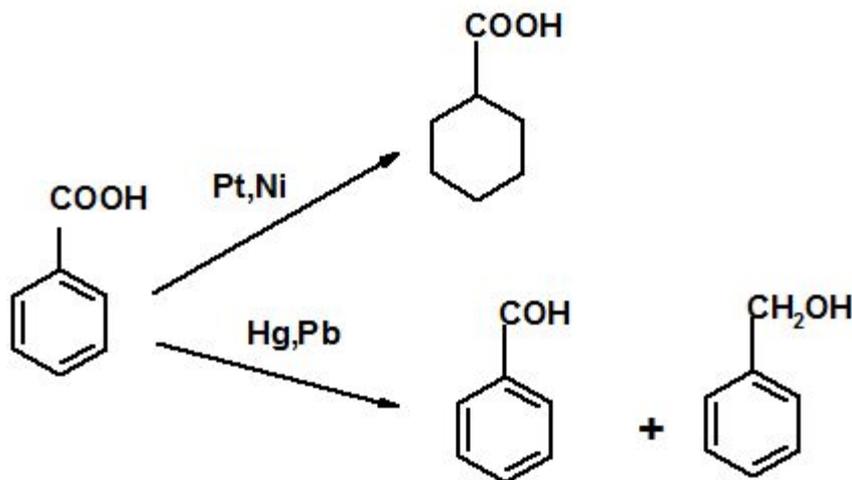
Зависимость перенапряжения от плотности тока на амальгамном электроде в растворе CdSO_4 (осаждение-окисление кадмия)

Токи обмена и коэффициенты переноса,
характеризующие процесс выделения водорода
при 298 К из 0,5 М H_2SO_4

Металл	$\lg i_0$	α
Pt	-0,8	0,45
Pd	-3,1	0,46
Ni	-4,6	0,50
Zn	-10,5	0,49
Cd	-11,6	0,48
Hg	-12,6	0,51

Влияние природы электрода на процессы электрохимического восстановления некоторых органических соединений

На катодах с низким водородным перенапряжением (Pt, Pd, Ni) преимущественно восстанавливаются изолированные ненасыщенные связи в органических соединениях жирного ряда и двойные связи в бензольном кольце



Полярные группы – карбонильная и карбоксильная – восстанавливаются на катодах с высоким перенапряжением выделения водорода (Cd, Hg, Pb) и не затрагиваются на катодах с низким перенапряжением водорода

Перенапряжение диффузии

Диффузионным перенапряжением η_D называют перенапряжение, связанное с заторможенностью стадии диффузионного подвода реагентов из раствора к электроду (или отвода от него продуктов реакции).

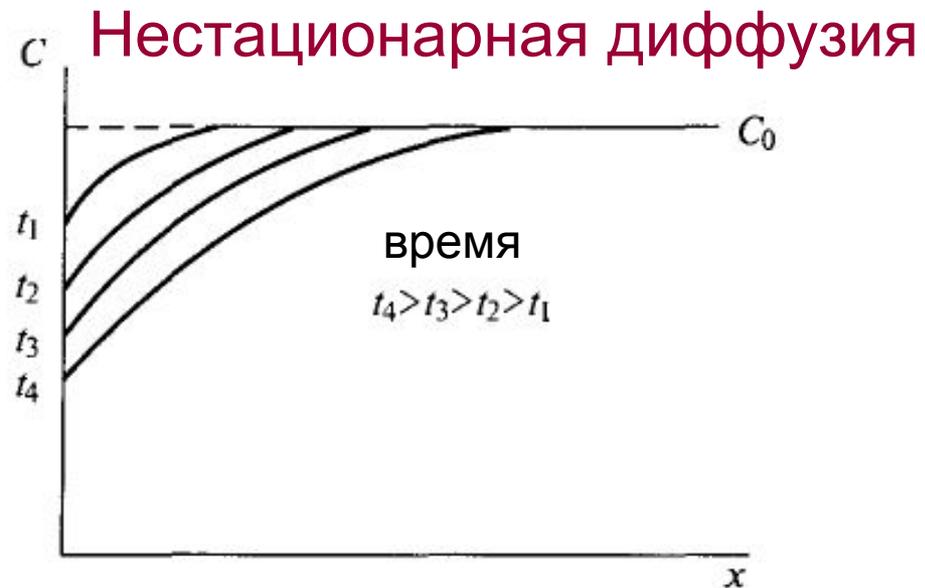
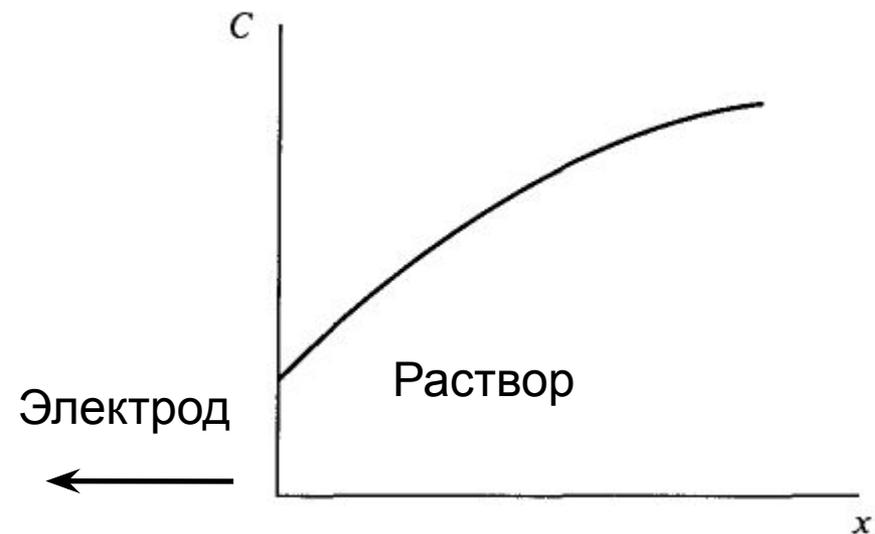
Когда на электроде происходит электрохимическая реакция, например,



то вблизи его поверхности в растворе должен иметь место градиент концентрации (в данном случае ионов серебра), связанный с плотностью тока этого процесса:

$$j_D = -D \frac{dc}{dx} \quad i = -zFD \frac{dc}{dx}$$

Изменение концентрации реагирующих частиц вблизи поверхности электрода



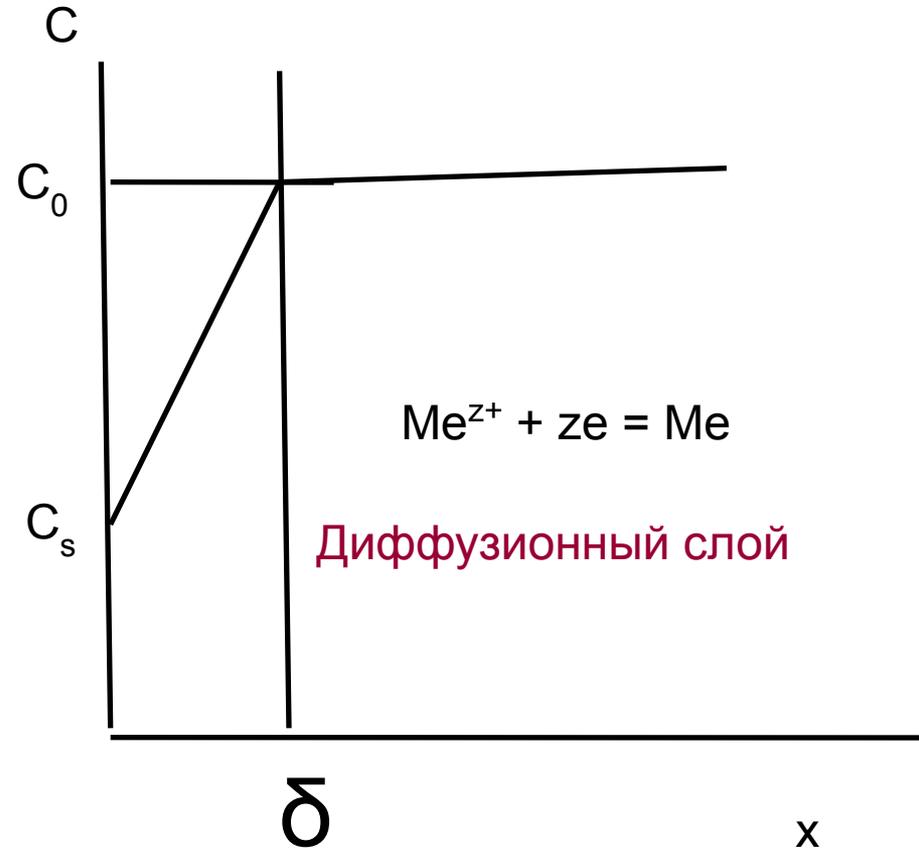
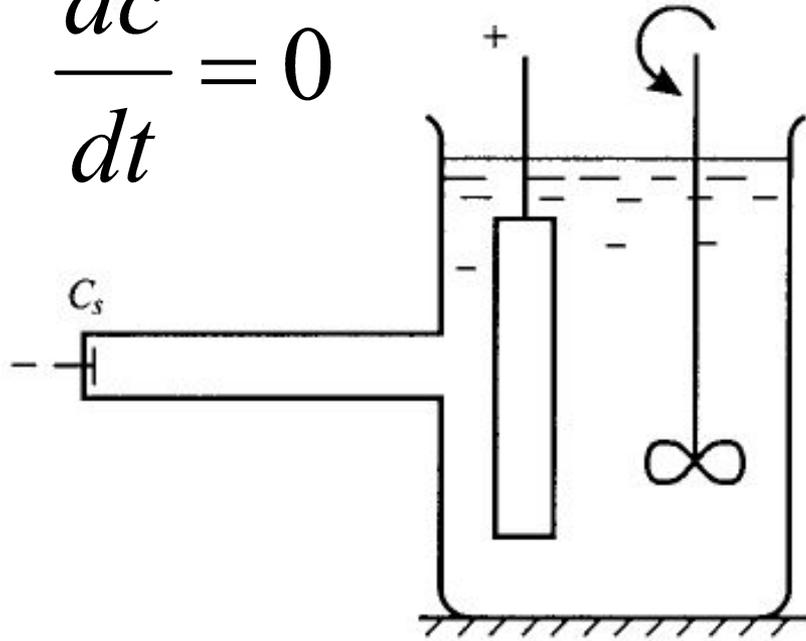
Распространение диффузионного
слоя во времени в сторону раствора

Второй закон Фика \Rightarrow
$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}$$

Диффузионный слой

Стационарная диффузия

$$\frac{dc}{dt} = 0$$



Понятие о диффузионном слое, имеющем постоянный градиент концентрации ввел Нернст (не путать с диффузным слоем Гуи-Чепмена)

Диффузионный слой

- При естественной конвекции в водных растворах $\delta=0.03-0.05$ см и зависит от плотности и вязкости раствора, а также его геометрии.
- При перемешивании величина δ уменьшается до 0.001 см и меньше.

Электроды, геометрические размеры которых меньше δ называются микроэлектродами

Пределный диффузионный ТОК

Для стационарной диффузии:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_0 - c_s}{\delta} \quad i = -zFD \frac{dc}{dx}$$

$$i = -zFD \frac{c_0 - c_s}{\delta}$$

$$i_{пред} = -zFD \frac{c_0}{\delta}$$

Диффузионное перенапряжение

Равновесный потенциал

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln c$$

Потенциал под током

$$E_i = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_s$$

Перенапряжение

$$\eta = E_i - E_p = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_s}{c}$$

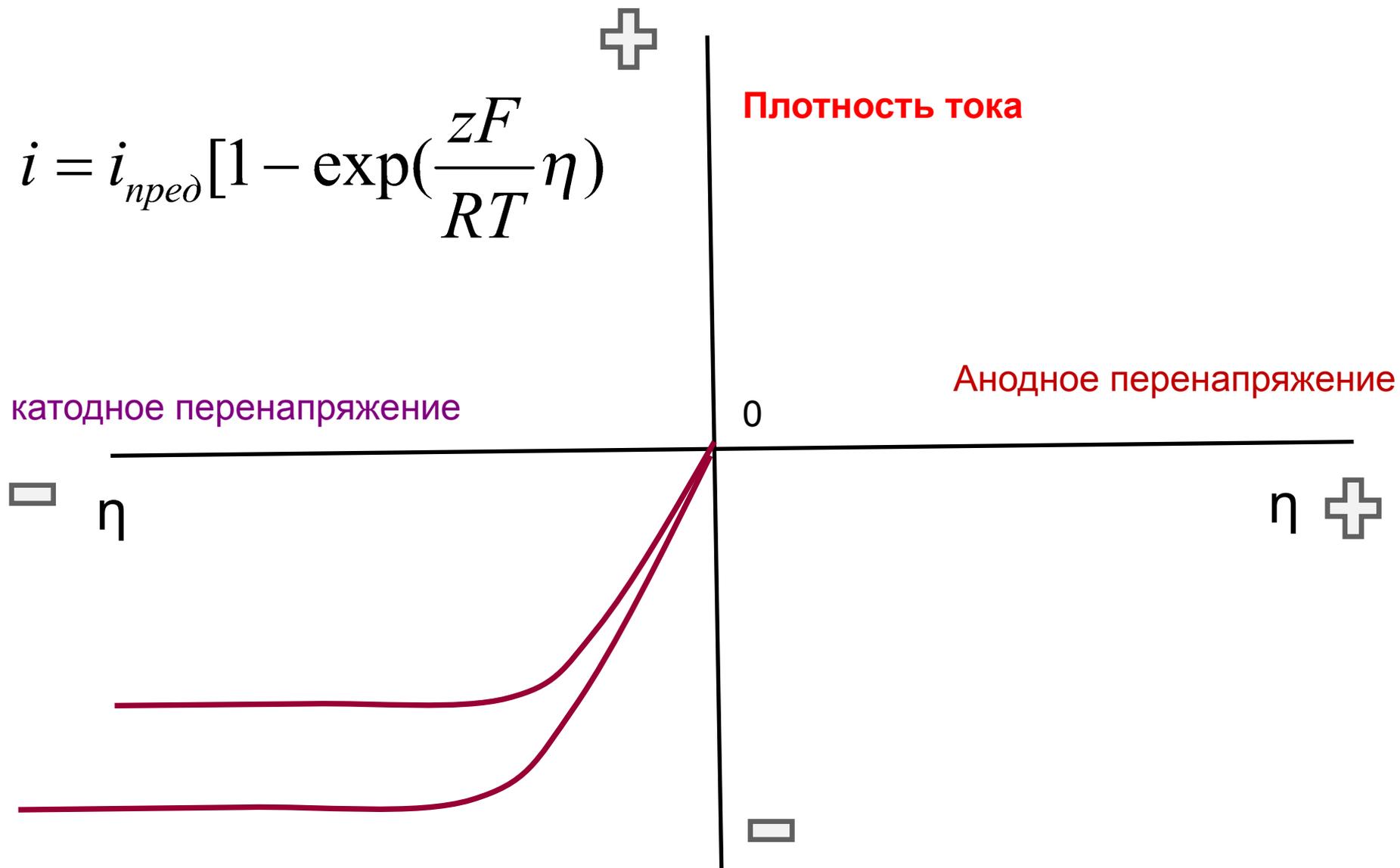
$$i = -zFD \frac{c_0 - c_s}{\delta}$$

$$i_{nped} = -zFD \frac{c_0}{\delta}$$

$$\frac{i}{i_{nped}} = \frac{c_0 - c_s}{c_0} = 1 - \frac{c_s}{c_0} \quad \frac{c_s}{c_0} = 1 - \frac{i}{i_{nped}}$$

$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{nped}} \right) \quad i = i_{nped} \left[1 - \exp \left(-\frac{zF}{RT} \eta \right) \right]$$

$$i = i_{пред} \left[1 - \exp\left(-\frac{zF}{RT} \eta\right) \right]$$



Вывод уравнения полярографической волны

$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{nped}}\right)$$

$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{1 - \frac{i}{i_{nped.Ox}}}{1 + \frac{i}{i_{nped.Red}}}\right) = \frac{RT}{zF} \left[\ln\left(\frac{i_{nped.Ox} - i}{i_{nped.Red} + i}\right) + \ln \frac{i_{nped.Red}}{i_{nped.Ox}} \right]$$

$$i_{nped.Red} = -zFD_{Red} \frac{C_{Red}}{\delta_{Red}} \quad i_{nped.Ox} = -zFD_{Ox} \frac{C_{Ox}}{\delta_{Ox}}$$

$$\eta = \frac{RT}{zF} \left(\ln \frac{i_{nped.Ox} - i}{i_{nped.Red} + i} + \ln \frac{D_{Red} \delta_{Ox}}{D_{Ox} \delta_{Red}} - \ln \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \right)$$

$$E_i = E_p + \eta = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}} + \frac{RT}{zF} \left(\ln \frac{i_{nped.Ox} - i}{i_{nped.Red} + i} + \ln \frac{D_{Red} \delta_{Ox}}{D_{Ox} \delta_{Red}} - \ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \right)$$

Уравнение полярографической волны:

$$E_i = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{D_{Red} \delta_{Ox}}{D_{Ox} \delta_{Red}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_{nped.Ox} - i}{i_{nped.Red} + i}$$



$E_{1/2}$

$$E_i = E_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_{nped.Ox} - i}{i_{nped.Red} + i}$$

Уравнение полярографической волны:

$$E_i = E_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_{\text{пред.Оx}} - i}{i_{\text{пред.Red}} + i}$$

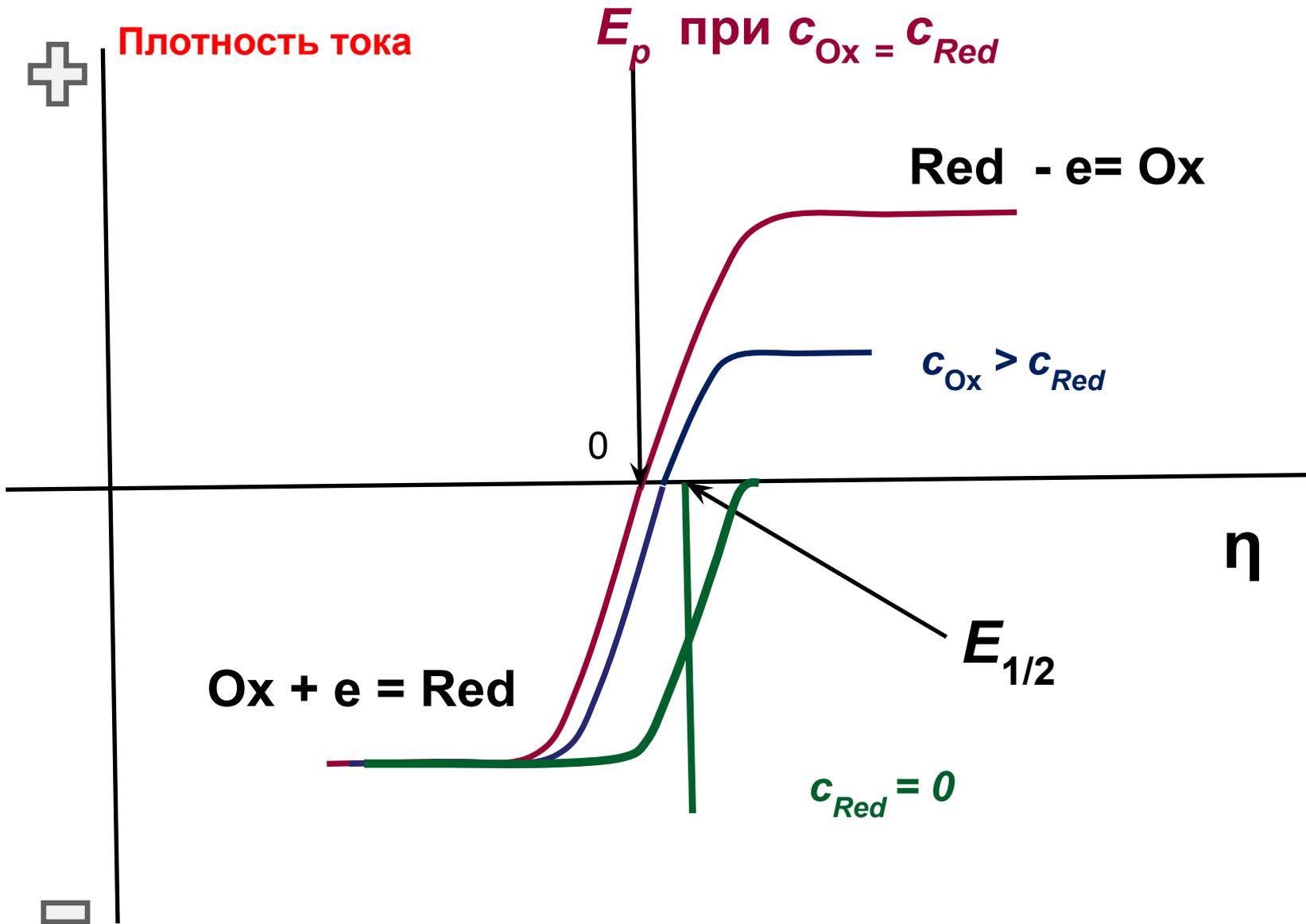
1) Значения $E_{1/2}$ близки к E^0 , т.к. $D_{\text{Ox}} \approx D_{\text{Red}}$

2) При $c_{\text{red}} = 0$

$$E_i = E_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_{\text{пред.Оx}} - i}{i}$$

В этом случае потенциал полуволны соответствует плотности тока когда:

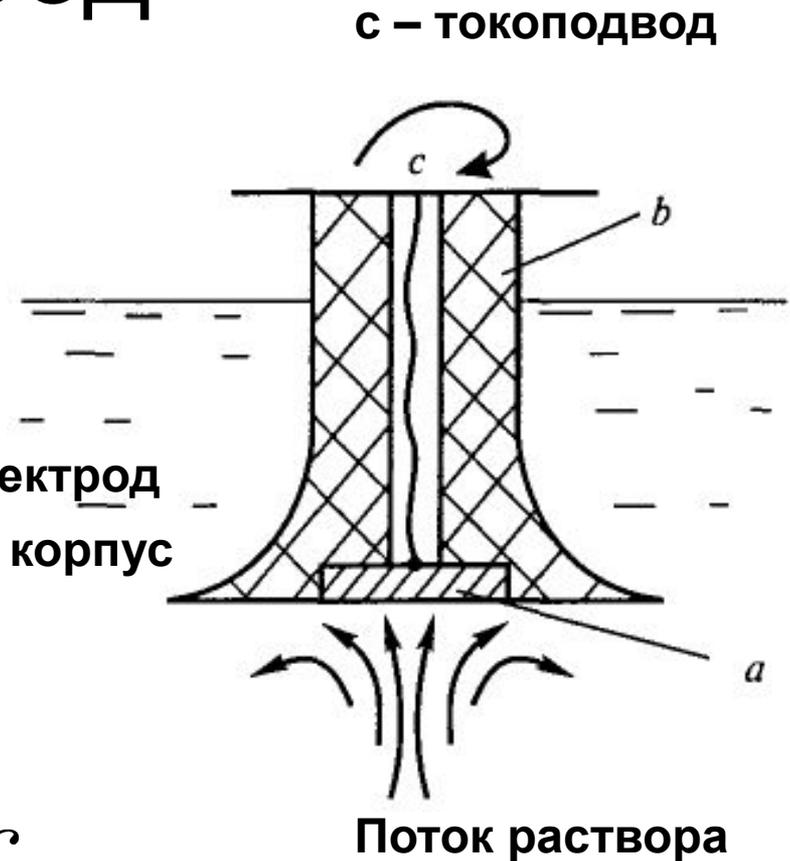
$$\frac{i_{\text{пред.Оx}} - i}{i} = 1 \quad i = \frac{i_{\text{пред.Оx}}}{2}$$



Вращающийся дисковый электрод

Позволяет строго контролировать толщину диффузионного слоя и, следовательно величину диффузионных потоков на электрод и от электрода

а – рабочий электрод
б – изолирующий корпус



Уравнение Левича:

$$i = 0,62zFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}c$$

Угловая скорость вращения электрода

Кинематическая вязкость раствора

Три уравнения диффузионной электрохимической кинетики

$$i = -zFD \frac{dc}{dx}$$

$$\eta = \frac{RT}{zF} \lg \frac{c_{Ox}^s c_{Red}}{c_{Red}^s c_{Ox}}$$

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2 c}{dx^2}$$

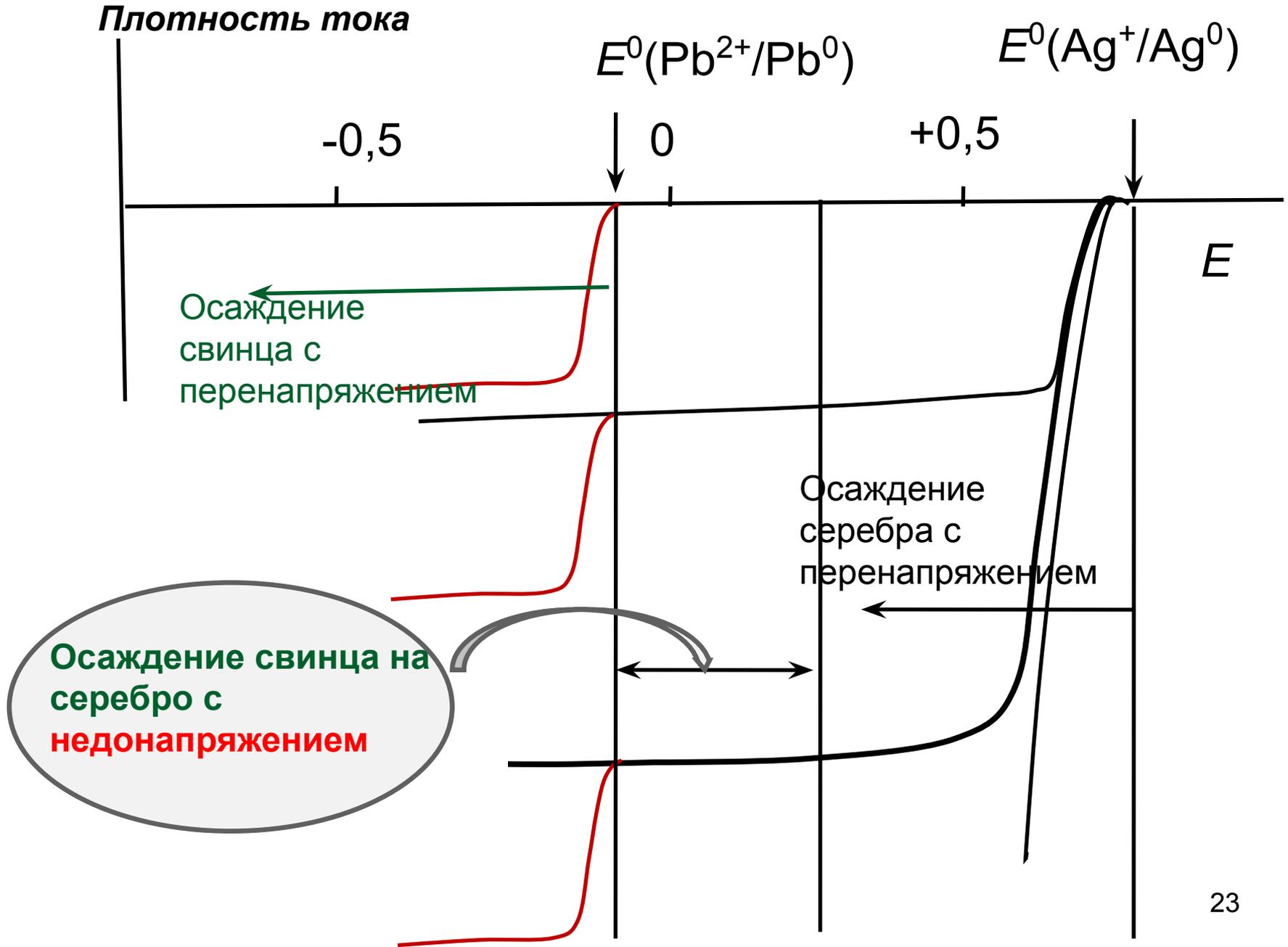
Совместное и индивидуальное электрохимическое осаждение металлов

Имеется раствор, содержащий $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и AgNO_3

- 1) Как электрохимически выделить индивидуальные металлы: Pb и Ag?
- 2) Как провести совместное осаждение Pb и Ag? Получить твердые растворы определенного состава?



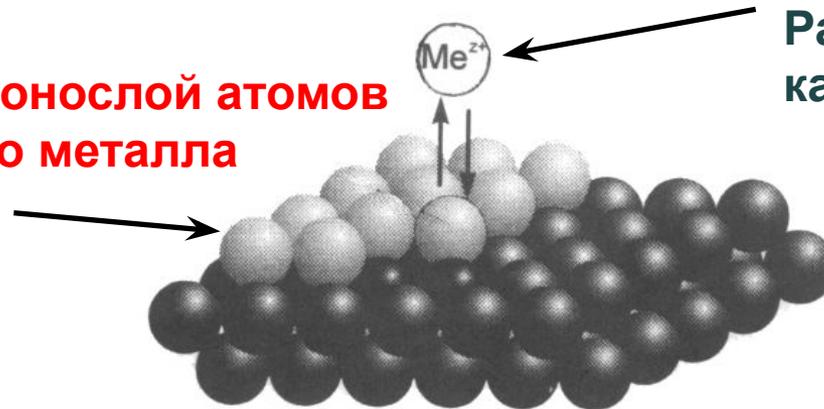
Поляризационные кривые осаждения



Осаждение с недонапряжением

- 1) Металл, стоящий в ряду напряжений левее осаждается на металл, стоящий в ряду напряжений правее (менее благородный на более благородный)
- 2) Осаждение происходит в виде отдельных адсорбированных атомов, которые затем превращаются в двумерные кластеры. Вблизи равновесного потенциала формируется монослой. Трехмерные зародыши (3D) не формируются.

Формирующийся монослой атомов менее благородного металла

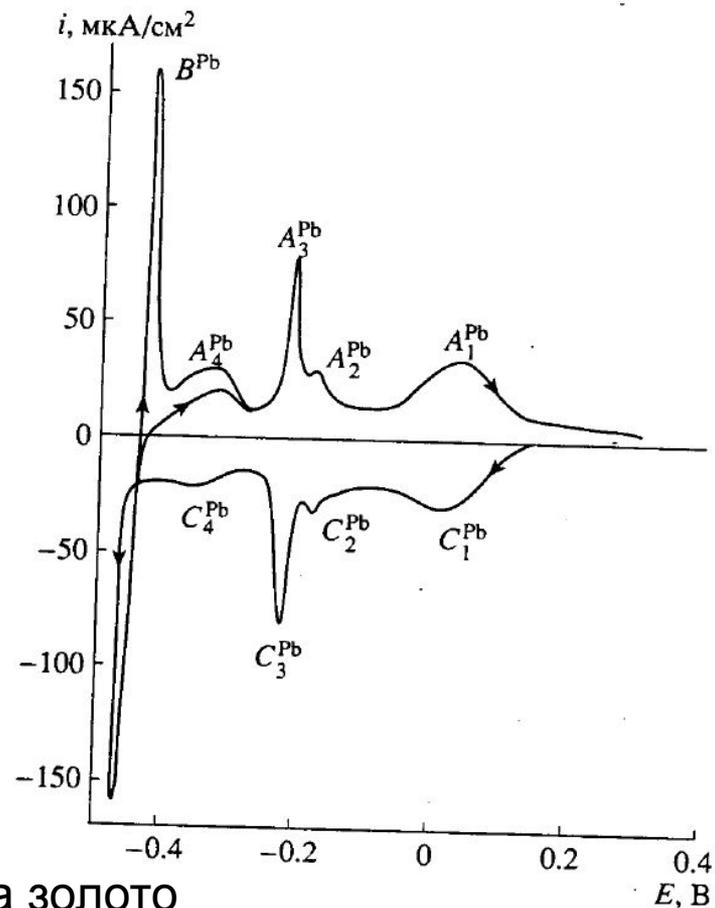
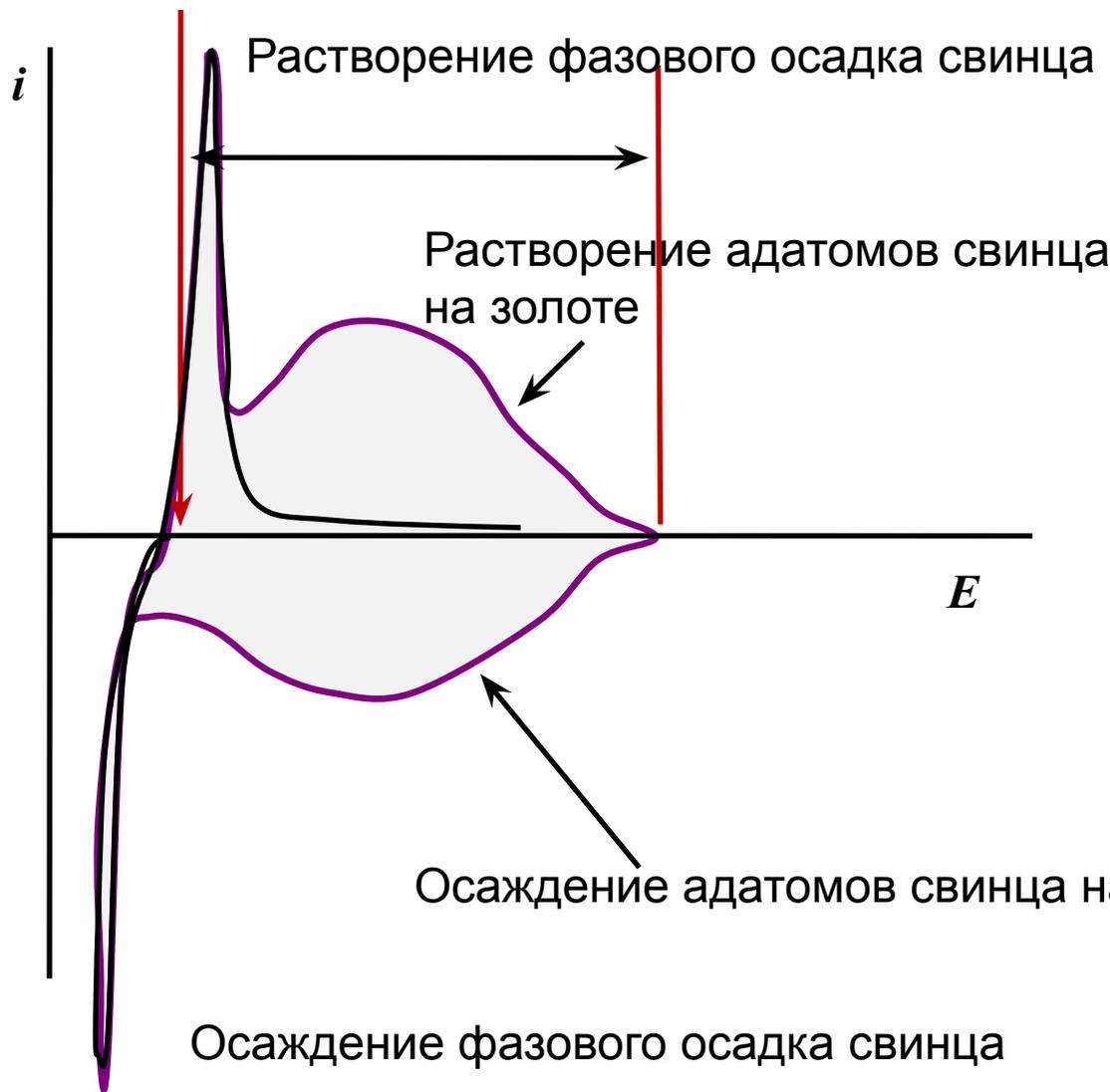


Разряжающиеся катионы металла

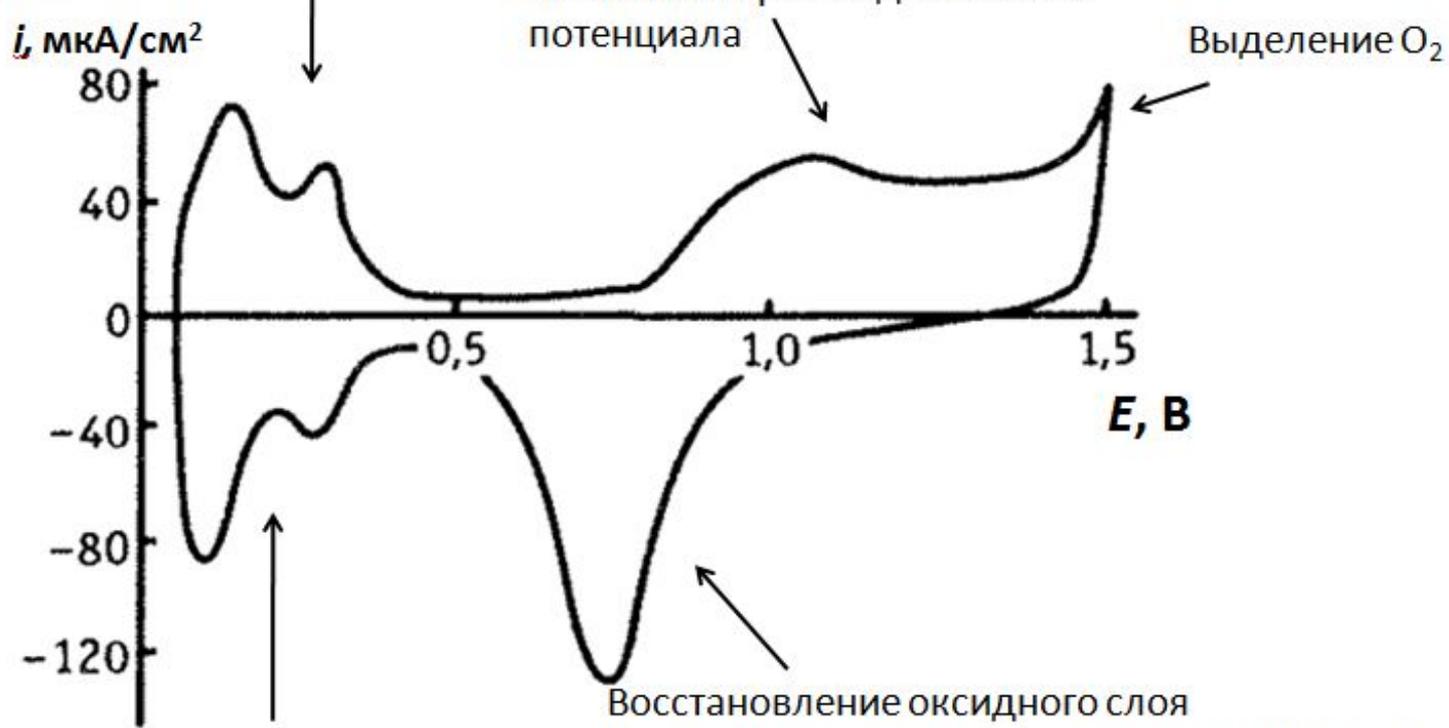
Атомы металла подложки

Пример: катодное восстановление катионов Pb^{2+} на Pb и Au

$$E^0(Pb^{2+}/Pb^0)$$



Окисление адатомов водорода на платине при анодном скане потенциала



Образование адатомов водорода на платине при анодном скане потенциала

Перенапряжение диффузии с учетом миграции

Допустим, что электролизу подвергают электролит, содержащий лишь один тип катионов и анионов, как, например, в случае электролиза соли металла, щелочи или кислоты.

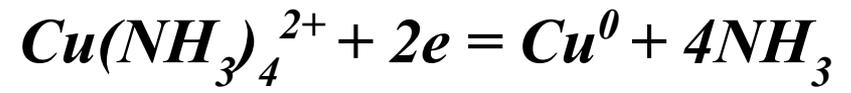
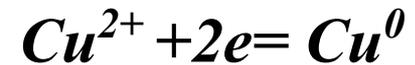
Предположим, что в электрохимической реакции принимает участие лишь один сорт ионов, а другой - не разряжается.

При прохождении электрического тока изменение концентрации у поверхности электрода будет связано с процессами диффузии и миграции.

В простейшем случае можно представить четыре варианта процессов.

Перенапряжение диффузии с учетом миграции

1) Разряд на катоде катионов (металла):



$$i = i_{мигр} + i_{диф}$$

$$i_{диф} = i - i_{мигр}$$

$$-zFD \frac{c_0 - c_s}{\delta} = i - i_{мигр} = i - t_+ i = i(1 - t_+)$$

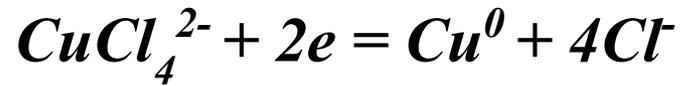
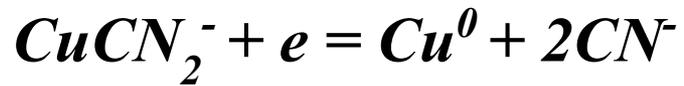
1) Разряд на катоде катионов металла

$$i_{\text{диф}} = -zFD \frac{c_0 - c_s}{\delta} \quad i = -zFD \frac{c_0 - c_s}{(1 - t_+) \delta}$$



При наличии миграции ионов значение плотности тока будет выше, чем в растворе с избытком индифферентного электролита

2) Разряд на катоде анионов (металла)



$$i = i_{\text{диф}} - i_{\text{мигр}}$$

$$i_{\text{диф}} = i + i_{\text{мигр}}$$

$$-zFD \frac{c_0 - c_s}{\delta} = i + i_{\text{мигр}} = i + t_- i = i(1 + t_-)$$

2) Разряд на катоде анионов (металла)

$$i_{\text{диф}} = -zFD \frac{c_0 - c_s}{\delta}$$

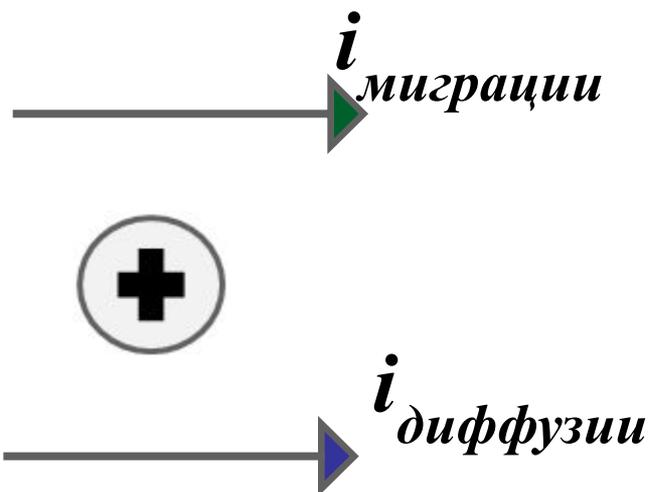
$$i = -zFD \frac{c_0 - c_s}{(1 + t_-)\delta}$$

0,05 М Na[Cu(CN)₂]

**0,05 М Na[Cu(CN)₂]
+ 1 М Na₂SO₄**

При наличии миграции анионов значение плотности тока будет меньше, чем в растворе с избытком индифферентного электролита

3) На аноде происходит растворение металла с переходом в раствор катионов



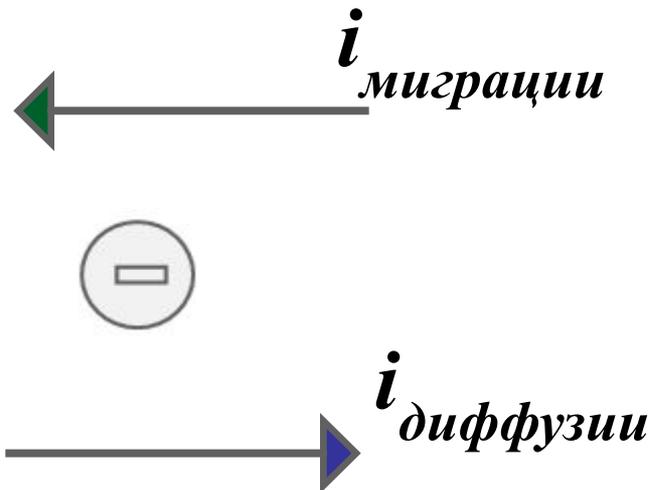
При растворении металла концентрация катионов у поверхности анода увеличивается и ток диффузии направлен от поверхности

Такое же направление имеет ток миграции

Случай аналогичен 1)

$$i = i_{\text{мигр}} + i_{\text{диф}}$$

4) На аноде происходит растворение металла с переходом в раствор анионов



Ток миграции противоположен току диффузии

Случай аналогичен 2)

$$i = i_{\text{диф}} - i_{\text{мигр}}$$

Короткозамкнутые электрохимические СИСТЕМЫ

Обычные электрохимические системы, например
типа — $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4||\text{CuSO}_4|\text{Cu}$

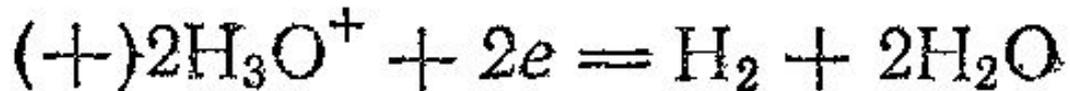
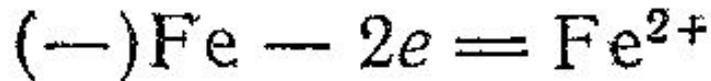
могут находиться либо в разомкнутом, либо в
замкнутом состоянии.

Имеется большой класс электрохимических систем,
которые можно реализовать только в
короткозамкнутом (или близком к нему)
состоянии.

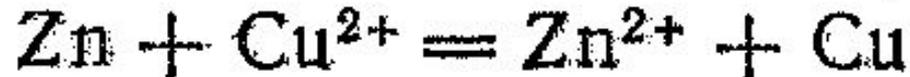
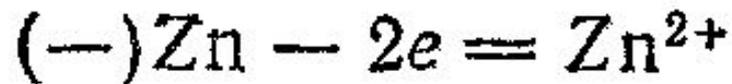
Слово «короткозамкнутый» означает не только
отсутствие сопротивления во внешней цепи, но и
малое расстояние между электродами системы,
столь малое, что внешней цепи вообще не
существует.

Короткозамкнутые электрохимические системы

Железная пластинка в растворе серной кислоты



Цинковая пластинка в растворе сульфата меди



Короткозамкнутые электрохимические системы

в которых анодным процессом является окисление металла и новая металлическая фаза не образуется, называются **коррозионными**.

Системы, образующие новую металлическую фазу называются **цементационными (или системами контактного вытеснения металлов)**.

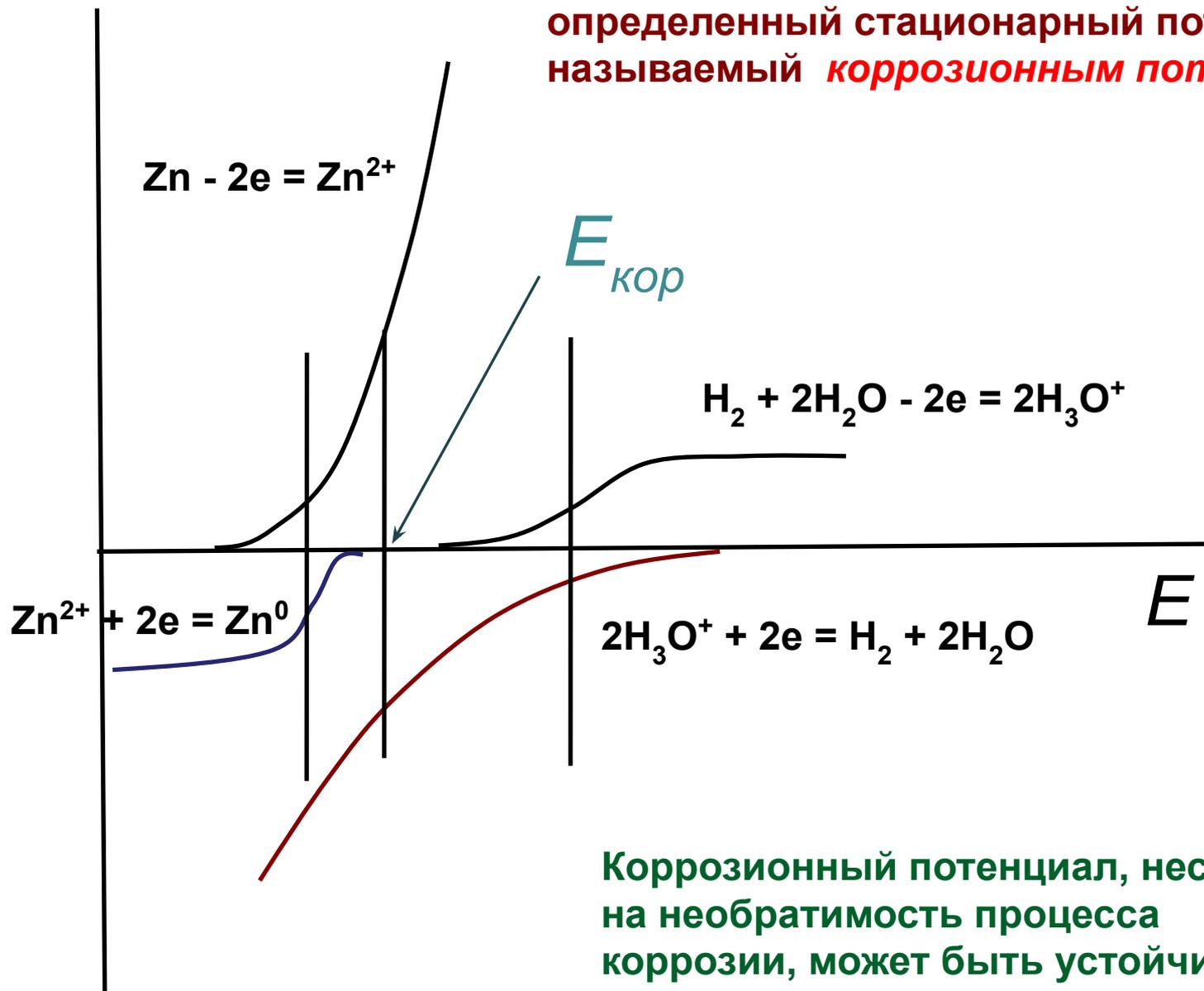
Электрохимическая коррозия

В коррозионной электрохимической системе идет процесс самопроизвольного разрушения металла (коррозия) при воздействии на него агрессивной среды (проводника второго рода).

Электрохимическая коррозия — сложный гетерогенный процесс, связанный с протеканием по крайней мере двух окислительно-восстановительных сопряженных реакций на поверхности корродирующего металла.

Плотность тока

В результате протекания сопряженных реакций корродирующий металл приобретает определенный стационарный потенциал, называемый **коррозионным потенциалом**.



Коррозионный потенциал, несмотря на необратимость процесса коррозии, может быть устойчив в течение длительного времени.

Для начала коррозии необходимо, чтобы короткозамкнутая система не находилась в термодинамическом равновесии. Даже при наличии строго эквипотенциальной поверхности металла на ней будут статистически возникать локальные катоды и аноды.