**Лекция 15 Теоретические и прикладные основы электрохимической поляризации, модель Тафеля.**

**Цель:** познакомить с основами электрохимичсекой поляризации

**Теоретические основы электрохимического перенапряж**ения

Если лимитирующей стадией является сама химическая реакция – такое перенапряжение электрохимическое. Теории электрохимической поляризации были созданы в 30-40 годах. Авторы М.Фольмер, Т.Эрдей- Груз, Л.Н.Фрумкин. Познакомимся с теорией Фольмере – Эрдей-Груза. Она соответствует концентрированным растворам электролитов, когда отсутствует адсорбция. При ее создании была использована зависимость скорости химической реакции от энергия активации.

Пусть на катоде идет реакция:

Ox+ne↔Red

Ей не предшествует и сопутствует другие реакции. Тогда согласно кинетики сложных реакций:

;

;

,

где: Е1 и Е2 – энергия активации,

А1, А2 – предэкспоненциальная множитель.

Но в электрохимии скорость это плотность тока и

, то

 (а)

Согласно представлениям Фольмера и Эрдей – Груза энергия активации состоит из двух составляющих:  и - энергия активации, когда S=0, т.е. потенциал не имеет заряд.

 и - энергия активации, когда потенциал заряжен до величины S, т.е. Еа связана с электрическим полям, создаваемым электродным потенциалам.

Т.к. электрохимическая реакция идет не катоде, то естественно скорость прямой реакции увеличивается, а скорость обратной реакции уменьшается, т.е. энергия активации прямой уменьшается на величину  , а энергия активации обратной реакции увеличивается на эту величину  и тогда:  и  (І) .

Ускорению прямой реакции способствует некоторая часть  общей энергии электрического поля , а замедлению обратной - .  - коэффициент переноса, 0<α<1 и тогда (І) перепишем:

 (ІІ)   
Поскольку величнина катодного потенциала имеет отрицательный знак, то (ІІ) перепишем:



Подставим эти значения в уравнение (а):

.

При постоянной Т, Р,  и , а также  и  и равны , то:

 (б)

В состоянии равновесия: , т.е.

, то

.

Подставим  и  в уравнение (б):

 (в)

Так как разность потенциала над током и равновесным равно перенапряжению, то (в) перепишем:

, где  - перенапряжение.

Если через электрохимическую систему проходит значительный ток и система существенно отклонена от равновесного, то , поэтому  можно пренебречь и тогда:

, а .

Преобразуем это уравнение: , тогда  будет:

пусть: 

то,  - уравнение Тафеля, которое было эмпирически получено Тафелем и доказано математически нами. Анализ этого уравнения проходили в общем курсе. Это уравнение носит общий характер, но в каждом конкретном случае оно учитывает все реальные характеристики электрохимических систем.

Литература

1. Оспанова А.К., Шабикова Г.Х., Сыздыкова Л.И. Теории и проблемы физической химии. Алматы. Изд-во КазНУ им. Аль-Фараби. 2021. С.191

2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2003.-527. 193 экз.

3.Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М.: Химия, Колос С, 2006. – 672 с..25 экз.

4. П.Эткинс, Дж.де Паула. Физическая