**Лекция 6. Теоретические основы электрохимической поляризации**

**Цель: познакомить с теорией электрохимической поляризации**

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 Фольмер – Эрдей-Груза. Она соответствует концентрированным растворам электролитов, когда отсутствует адсорбция. При ее создании была использована зависимость скорости химической реакции от энергия активации электрохимической реакции.

Пусть на катоде идет реакция:

Ox+ne↔Red или А + ne = В

По условию ей не предшествуют и не сопутствуют другие реакции. Тогда согласно кинетике сложных реакций общая скорость запишется как:

; так как ,

,

где: Е1 и Е2 – энергия активации прямой и обратной электрохимической реакции,

А1, А2 – соответственно предэкспоненциальные множители этих реакций.

Но в электрохимии скорость определяется плотностью тока в соответствии с уравнением:

,

и тогда общая скорость электрохимической реакци запишется как:

, (1)

Согласно представлениям Фольмера и Эрдей – Груза энергия активации электрохимической реакции состоит из двух составляющих: и - энергия активации, когда в системе нет электрического тока и и - энергия активации в присутствии электрического тока, т.е. Еа связана с электрическим полям, создаваемым электродным потенциалам.

Т.к. электрохимическая реакция идет на 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 можно записать:

 и  (2) .

Ускорению прямой реакции способствует некоторая часть общей энергии электрического поля , а замедлению обратной - , где - коэффициент переноса электрона, 0<α<1 и тогда (2) перепишем:

,

(2а)   
Поскольку величнина катодного потенциала имеет отрицательный знак, то (2а) перепишем как:

Подставим эти значения в уравнение (1):

. (3)

При постоянной температуре и давлении соотношения между и , а также и равны константе скорости К1 и К2 соответственно, то:

(4)

В состоянии равновесия: , т.е.

, то

. (5)

Подставим и в уравнение (4):

(6)

Так как разность потенциала над током и равновесным равно поляризации, то (6) перепишем:

, где - перенапряжение.

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

,a . (7)

Прологарифмируем оба уравнения:

(-) Δк = -  (8)

(+)Δа =+ (9)

в общем виде оба уравнения имеют следующий вид:

±Δ=а+b⋅lni (10)

где а – коэффициент, характеризующий поляризацию электрода при плотности тока, равной 1 А/см2, он зависит от природы электрода;

b – коэффициент, зависящий от механизма (стадии) электрохимической реакции и температуры.

Уравнение (10) называется уравнением Тафеля, которое показывает зависимость электрохимической поляризации от плотности тока.

Рассмотрим электрохимическую поляризацию на примере процесса выделения водорода, в этом случае поляризацию часто называют перенапряжением водорода и обозначают буквой η

η = а + b⋅lni (11)

Процесс выделения водорода на катоде в основном состоит из трех стадии:

а) Н+ + е → Н - стадия разряда

б) Н + Н → Н2  - стадия рекомбинации

в) Н+ + е + Н → Н2 стадия электрохимической десорбции.

Каждая из этих стадий может быть медленной и в зависимости от этого коэффициент b в уравнении Тафеля принимает разные значения.

Если лимитирующей является стадия разряда, то уравнение Тафеля будет иметь вид: η=а+0,118⋅lgiк=-Δк (12)

Если замедленная стадия рекомбинации, то η=а + 0,029⋅lgiк = - Δк (13)

Если лимитирующей стадией является электрохимическая десорбция, то

η=а + 0,059⋅lgiк = - Δк (14)

Графическое изображение уравнения Тафеля (рисунок 9).

-1

-2

-3

-4

-5

θ

tgθ = b

a

-ΔφK

lgi

**Рисунок 9. Общий вид зависимости перенапряжения от плотности тока**

На основании графической зависимости находят коэффициент по данным tgα = b (по его значению можно судить о механизме электродной реакции при данной температуре).

В реальных условиях возможно протекание нескольких последовательных стадий и такую кинетику называют **смешанной**