Курс «Теории и проблемы физической химии»

Лекция № 15

Тема: Теоретические основы электрохимической поляризации. Обоснование уравнения Тафеля.

Цель: Дать обоснование основам электрохимической поляризации и ее прикладные задачи.

**Электрохимическая поляризация**

Если поляризация вызвана замедленностью электрохимической реакции, то такую поляризацию называют электрохимической*.* В этом случае скорость процесса зависит от плотности тока (i).

;  (1)

В момент равновесия скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, т.е.  и тогда

 ;  (2)

Логарифмирование обоих уравнений дает:

(-) ΔYк = -  (3)

(+)ΔYа =+ (4)

в общем виде оба уравнения имеют следующий вид:

±ΔY=а + b⋅lni (5)

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

Графическое изображение уравнения Тафеля дано на рисунке:

-1

-2

-3

-4

-5

α

tgα = b

a

-ΔφK

lgi

#### Рисунок – Зависимость перенапряжения от плотности тока

tgα = b (по его значению можно судить о механизме электродной реакции)

**Температурно-кинетический метод Горбачева**

Выяснение природы поляризации – является важной задачей в электрохимии. Существует много различных методов, но наиболее широко применяемый – это температурно-кинетический метод Горбачева. Метод основан на изучении зависимости скорости электродных процессов от температуры. Для этого используют видоизмененное уравнение Аррениуса:

lnK = lnA -  → lniη = lnA - 

Здесь величину константы скорости (К) заменяют на плотность тока (iη); между lniη и 1/Т существует прямолинейная зависимость, из которой по тангенсу угла наклона tgα определяют энергию активации Еη .

По величине Еη можно сделать следующие выводы:

а) если Еη  не зависит от температуры и прямые параллельные, и Еη = 10-12 кДж/моль, то лимитирующей стадией является диффузия, а перенапряжение – концентрационное (или диффузионное);

б) если Еη  зависит от температуры и прямые не параллельные, и Еη = 40-80 кДж/моль, то лимитирующей стадией является электрохимическая реакция, а поляризация – электрохимическая или активационная.

Предлагаемая литература:

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

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

3. П.Эткинс, Дж.де Паула. Физическая химия.М:»Мир».2007. -494. 20 экз.