**Лекция 1. Кинетика электрохимических процессов.**

**Скорость электрохимической реакции.**

**Цель: дать студентам знания о кинетических особенностях электрохимических реакций.**

Электрохимическая реакция является разновидностью гетерогенной реакции, так как протекает на границе двух фаз металл – раствор электролита и подчиняется законам химической кинетики. Но особенностью электрохимической реакции является то, что она проводится в электролитической ячейке или в электрохимической системе. Сама электрохимическая система может быть двух видов: работающая по принципу электролизера (электролизная ванна) или как источник тока (гальванический элемент, топливный элемент). Независимо от типа электрохимической системы, на катоде идут процессы катодного восстановления, а на аноде – процессы анодного окисления. Оба процесса строго сбалансированы и соблюдается принцип электронейтральности. Но знаки катода и анода будут разными. В процессе **электролиза** электрод, присоединенный к **положительному полюсу** источника тока, называется **анодом**, а **к отрицательному полюсу – катодом***.*

В **гальваническом**элементе: **положительный**полюс – **катод**, а **отрицательный**полюс – **анод**.

Обычно скорость электрохимической реакции на электроде характеризуется силой пропускаемого через электрод тока, отнесенного к единичной поверхности электрода, т.е. плотностью тока:

  (1)

где i – плотность тока, А/см2 (или А/дм2, А/м2);

J – сила тока, в амперах;

S – поверхность раздела электрод-раствор, см2, дм2, м2.

На основе закона Фарадея можно показать, что скорость электрохимической реакции определяется силой тока, или, более правильно, плотностью тока. Для этого запишем, что

 Q=nFm (2)

где Q – количество пропущенного электричества;

m – масса вещества;

n – число электронов;

F=96485 Кл⋅моль-1 – постоянная Фарадея.

## Разделим обе части уравнения (2) на S и возьмем производную по времени (при S=const).

  (3)

По определению ;  - скорость гетерогенной реакции, то из соотношения (3) получим:

 i=nFw (4)

Из уравнения (4) следует, что плотность тока в электродных реакциях служит **мерой скорости**, протекающих на них процессов.

Уравнение (4) является общим уравнением электрохимической кинетики, но в каждом конкретном случае, в зависимости от природы лимитирующей стадии, оно имеет определенную разновидность.

Любой электрохимический процесс состоит из нескольких стадий:

а) диффузия частиц к поверхности электрода:

б) собственно сама электрохимическая реакция:

в) отвод продуктов реакции с поверхности электрода в объем раствора.

Кроме этих стадий могут быть и другие: сопутствующие или параллельные основной электрохимической реакции, либо последующие и т.д.

Каждая из них может быть лимитирующей и влиять на общую скорость электродного процесса. Если лимитирующей является стадия массопереноса: а) и в) стадии, то электрохимическая реакция протекает в диффузионном режиме, а если сама электрохимическая реакция – то ей соответствует кинетический режим.

Для кинетического анализа электрохимической реакции при диффузионном режиме используют уравнение Фика:

  (5)

где D – коэффициент диффузии;

 - изменение концентрации потенциалопределяющих частиц.

При кинетическом режиме протекания электрохимической реакции скорость зависит от соотношения констант скоростей. Рассмотрим простейший случай, когда площадь электрода постоянная, т.е. S=1. Пусть на электроде протекает только одна реакция:

 

Тогда скорость прямой реакции , а скорость обратной реакции .

С другой стороны, используя уравнение (4) можно записать:

 ; 

Общая скорость обратимой электродной реакции

  (6)

или

   (7)

  и  - константы скорости электрохимической реакции, которые зависят от энергии активации прямой и обратной реакций. В общем виде:

  (8)

  (9)

где α, β - числа переноса электрона в катодном и анодном направлениях соответственно;

ΔYк, ΔYа – изменение значения (поляризация) электродного потенциала соответственно катодного и анодного процессов.

 С учетом уравнений (8) и (9) можно переписать уравнение (7):

  (10)

 Уравнение (10) – общее уравнение процесса ионизации для катодного процесса, а для анодного процесса это уравнение имеет вид:

  (11)

 Для катодного процесса вклад со стороны анодного процесса можно пренебречь, а для анодного – вклад катодного процесса и поэтому из уравнений (10) и (11) можно записать:

  (12)

  (13)

 Величина , где i0 – ток обмена.

 При **равновесном потенциале** на электроде устанавливается динамическое равновесие и через электроды протекают два противоположных тока (катодный и анодный) одинаковой величины. Этот ток называют током обмена .

 Ток обмена это количество электричества, участвующего в электродной реакции в **единицу времени**при **равновесном потенциале**.

 С учетом тока обмена скорость электрохимической реакции при кинетическом режиме записывается в общем виде:

  (14)

  (15)