**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:

$ϑ\_{общ.}=\vec{ϑ}-\overleftarrow{ϑ}=K\_{1}C\_{A}-K\_{2}C\_{B}$ ; так как $K=A\_{0}e^{-{E\_{a}}/{RT}}$,

$ϑ\_{общ.}=A\_{1}∙C\_{Ox}∙e^{-{E\_{1}}/{RT}}-A\_{2}∙C\_{Red}∙e^{-{E\_{2}}/{RT}}$,

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:

 $i=nF∙ϑ$ ,

 и тогда общая скорость электрохимической реакци запишется как:

$ϑ\_{общ.}=nF∙A\_{1}∙C\_{Ox}∙e^{-{E\_{1}}/{RT}}-nF∙A\_{2}∙C\_{Red}∙e^{-{E\_{2}}/{RT}}$, (1)

Согласно представлениям Фольмера и Эрдей – Груза энергия активации электрохимической реакции состоит из двух составляющих: $E\_{1}^{I}$ и $E\_{2}^{I}$ - энергия активации, когда в системе нет электрического тока и $∆E\_{1}$ и $∆E\_{2}$ - 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 $∆E\_{1}$ , а энергия активации обратной реакции увеличивается на эту величину $∆E\_{2}$ и тогда можно записать:

  и  (2) .

Ускорению прямой реакции способствует некоторая часть$ α$ общей энергии электрического поля $αnF∆φ$ , а замедлению обратной - $\left(1-α\right)nF∆φ$, где$ α$ - коэффициент переноса электрона, 0<α<1 и тогда (2) перепишем:

$E\_{1}=E\_{1}^{I}-αnF∆φ$ ,

$E\_{2}=E\_{2}^{I}+(1-α)nF∆φ$ (2а)
Поскольку величнина катодного потенциала имеет отрицательный знак, то (2а) перепишем как:

$$E\_{1}=E\_{1}^{I}+αnF∆φ$$

$$E\_{2}=E\_{2}^{I}-(1-α)nF∆φ$$

Подставим эти значения в уравнение (1):

$\vec{i}-\overleftarrow{i}=nF∙A\_{1}∙C\_{Ox}∙e^{-{E\_{1}^{I}}/{RT}}∙e^{-{αnF∆φ}/{RT}}-nF∙A\_{2}∙C\_{Red}∙e^{-{E\_{2}^{I}}/{RT}}∙e^{{(1-α)nF∆φ}/{RT}}$. (3)

При постоянной температуре и давлении соотношения между $A\_{1}$ и $E\_{1}^{I}$, а также $A\_{2}$ и $E\_{2}^{I}$ равны константе скорости К1 и К2 соответственно, то:

$\vec{i}-\overleftarrow{i}=nF∙C\_{Ox}∙K\_{1}e^{-{αnF∆φ}/{RT}}-nF∙C\_{Red}∙K\_{2}e^{{(1-α)nF∆φ}/{RT}}=i$ (4)

В состоянии равновесия: , т.е.

$nF∙C\_{Ox}∙K\_{1}e^{-{αnF∆φ}/{RT}}=i\_{0}$ , то

$$ K\_{1}=\frac{i\_{0}}{nF∙C\_{Ox}}∙e^{{αnF∆φ\_{p}}/{RT}}$$

$K\_{2}=\frac{i\_{0}}{nF∙C\_{Red}}∙e^{{ -\left(1-α\right)nF∆φ\_{p}}/{RT}}$. (5)

Подставим $ K\_{1}$ и $K\_{2}$ в уравнение (4):

$\vec{i}\_{p}-\overleftarrow{i}\_{p}=i\_{0}e^{-{αnFφ}/{RT}}∙e^{{αnFφ\_{p}}/{RT}}-i\_{0}∙e^{{\left(1-α\right)nFφ}/{RT}}∙e^{{ -\left(1-α\right)nFφ\_{p}}/{RT}}=i\_{0}(e^{-{αnF∆φ}/{RT}}-e^{{(1-α)nF∆φ}/{RT}})$ (6)

Так как разность потенциала над током и равновесным $φ\_{p}-φ=∆φ=η$ равно поляризации, то (6) перепишем:

, где $η$ - перенапряжение.

Если через электрохимическую систему проходит значительный ток и система существенно отклонена от равновесного, то$ \vec{ϑ}\gg \overleftarrow{ϑ}$, поэтому $\overleftarrow{ϑ}$ можно пренебречь и тогда:

$\vec{i}\_{k}=i\_{0}e^{-{αnFη\_{k}}/{RT}}$ ,a $\vec{i}\_{a}=i\_{0}e^{{\left(1-α\right)nFη\_{a}}/{RT}}$. (7)

Прологарифмируем оба уравнения:

 (-) Δ$φ$к = -  (8)

 (+)Δ$φ$а =+ (9)

в общем виде оба уравнения имеют следующий вид:

 ±Δ$φ$=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=-Δ$φ$к (12)

Если замедленная стадия рекомбинации, то η=а + 0,029⋅lgiк = - Δ$φ$к (13)

Если лимитирующей стадией является электрохимическая десорбция, то

η=а + 0,059⋅lgiк = - Δ$φ$к (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**