Курс «Теории и проблемы физической химии»

Лекция № 13

Тема: Кинетика электродных процессов. Стадии электрохимической реакции. Диффузионный и кинетический режим электрохимической реакции.

Цель: Дать основы диффузионного и кинетического режима электрохимической реакции

### Скорость электрохимической реакции

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 гальваническомэлементе: положительныйполюс – катод, а отрицательныйполюс – анод.

**Скорость электрохимической реакции**

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.

Основное уравнение скорости электрохимической реакции записывается:

 i=nFw (2)

Из уравнения (2) следует, что плотность тока в электродных реакциях служит мерой скорости, протекающих на них процессов.

Уравнение (2) является общим уравнением электрохимической кинетики, но в каждом конкретном случае, в зависимости от природы лимитирующей стадии, оно имеет определенную разновидность

**Стадии электрохимической реакции**

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.

**Диффузионный режим электрохимической реакции**

Если лимитирующей является стадия массопереноса, то электрохимическая реакция протекает в диффузионном режиме.

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



где D – коэффициент диффузии;  - изменение концентрации потенциалопределяющих частиц.

**Кинетический режим электрохимической реакции**

При кинетическом режиме протекания электрохимической реакции скорость зависит от соотношения констант скоростей. Кинетику таких реакций можно рассмотреть для случая, 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 основное уравнение скорости электрохимической реакции можно записать:

 ; 

Общая скорость обратимой электродной реакции

  (1)

   (2)

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

  (3)

  (4)

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 (3)и (4) можно переписать уравнение (2):

  (5)

Уравнение (5) – уравнение разряда ионизации для катодного процесса, а для анодного процесса:

  (6)

Из уравнений (5) и (6) можно записать:





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 временипри равновесном потенциале.

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

;

.

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.