
Электрохимия

(лекции, #15)

Доктор химических наук, профессор А.В. Чуриков

Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского
Институт химии

ЛИМИТИРУЮЩАЯ СТАДИЯ РАЗРЯДА-ИОНИЗАЦИИ

- Твердо установлено, что стадия разряда-ионизации любой электрохимической реакции протекает с определенной скоростью. В отличие от концентрационной поляризации, сдвиг потенциала при протекании тока, обусловленный медленностью стадии разряда-ионизации, называется электрохимической поляризацией или перенапряжением η (перенапряжением иногда называют любую поляризацию).
- Теория замедленного разряда, описывающая кинетические закономерности переноса заряженных частиц через границу раздела фаз, дает следующее уравнение поляризационной кривой (здесь $0 \leq \alpha \leq 1$ – коэффициент переноса, k_s – константа скорости, экспонента со знаком «+» описывает «прямую реакцию», экспонента со знаком «-» описывает «обратную реакцию»):

$$i \approx nFk_s^{(\text{изм})} c_O^{1-\alpha} c_R^\alpha \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right] \right\}$$

Анализ основного уравнения теории замедленного разряда

- Предэкспоненциальное произведение параметров, не зависящее от η , называется током обмена i_0 . По смыслу, это ток, которым электрод обменивается с раствором в состоянии равновесия (когда $\eta = 0$).

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) n F \eta}{RT} \right] \right\}.$$

При выполнении условия $\eta \gg RT/nF \approx 25$ мВ в уравнении можно пренебречь второй экспонентой, так что

$$i \approx i_0 \exp \left(\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right),$$

или

$$\eta \approx - \frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i.$$

Вводя обозначения $a = - \frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0$ и $b = \frac{2,3RT}{\alpha n F}$, уравнение

можно представить в виде:

$$\eta = a + b \lg i.$$

Уравнение было впервые получено в 1905 г. Ю. Тафелем и называется *формулой Тафеля*.

Анализ основного уравнения теории замедленного разряда

В области малых перенапряжений, где выполняется условие $|\eta| \ll RT / F \approx 25$ мВ, можно разложить в ряд экспоненты в уравнении и ограничиться двумя первыми членами разложения:

$$i = i_0 \left[1 + \frac{\alpha n F \eta}{RT} - 1 + \frac{(1 - \alpha) n F \eta}{RT} \right] = i_0 \frac{n F}{RT} \eta,$$

откуда

$$\eta \approx \frac{RT}{nF} \frac{i}{i_0} = \Theta i.$$

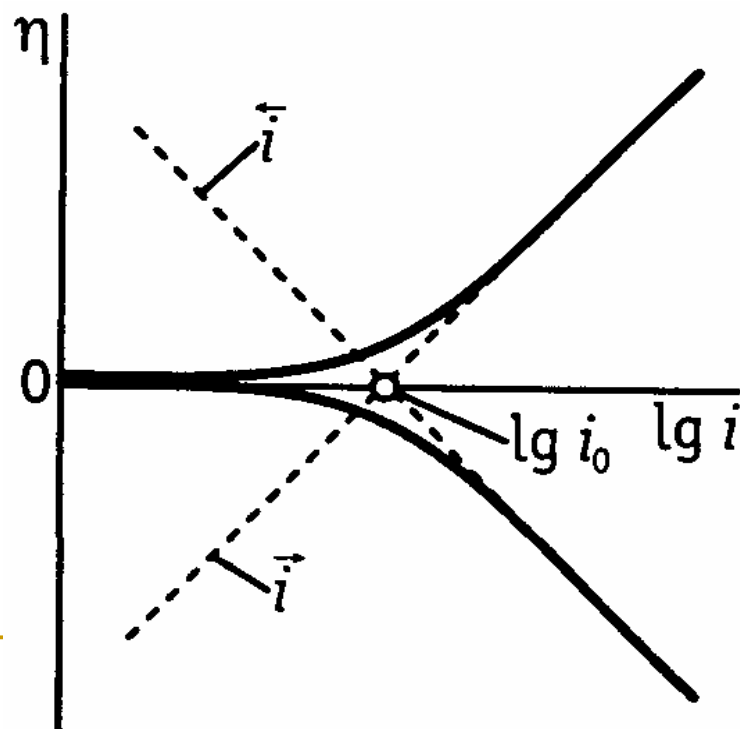
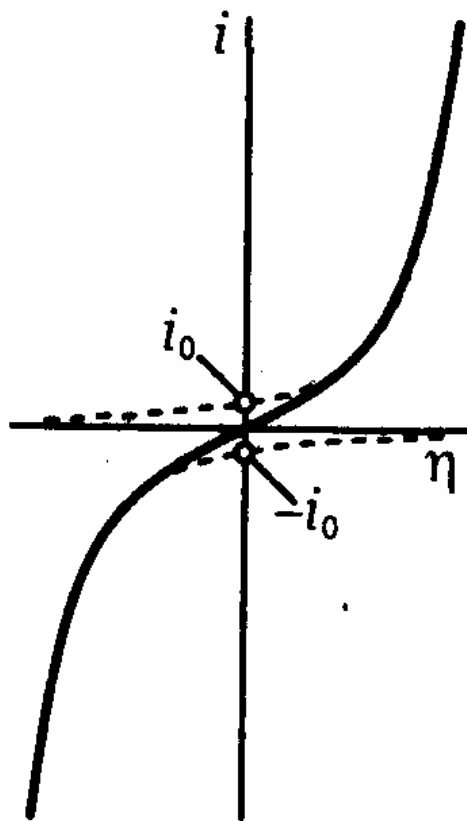
Величину $\Theta = RT / i_0 n F$ называют *сопротивлением стадии разряда — ионизации*.

Таким образом, вблизи равновесного потенциала по аналогии с законом Ома наблюдается линейная зависимость между η и i .

- Чем больше ток обмена i_0 , тем меньше электрохимическое сопротивление электрода и наоборот.
- **Идеально поляризуемым** называется электрод, плотность тока обмена на котором равна нулю: $i_0 = 0$.
- **Неполяризуемым** называется электрод, которому отвечает бесконечно большой ток обмена: $i_0 = \infty$. Реальный ток обмена всегда имеет некоторую конечную величину.

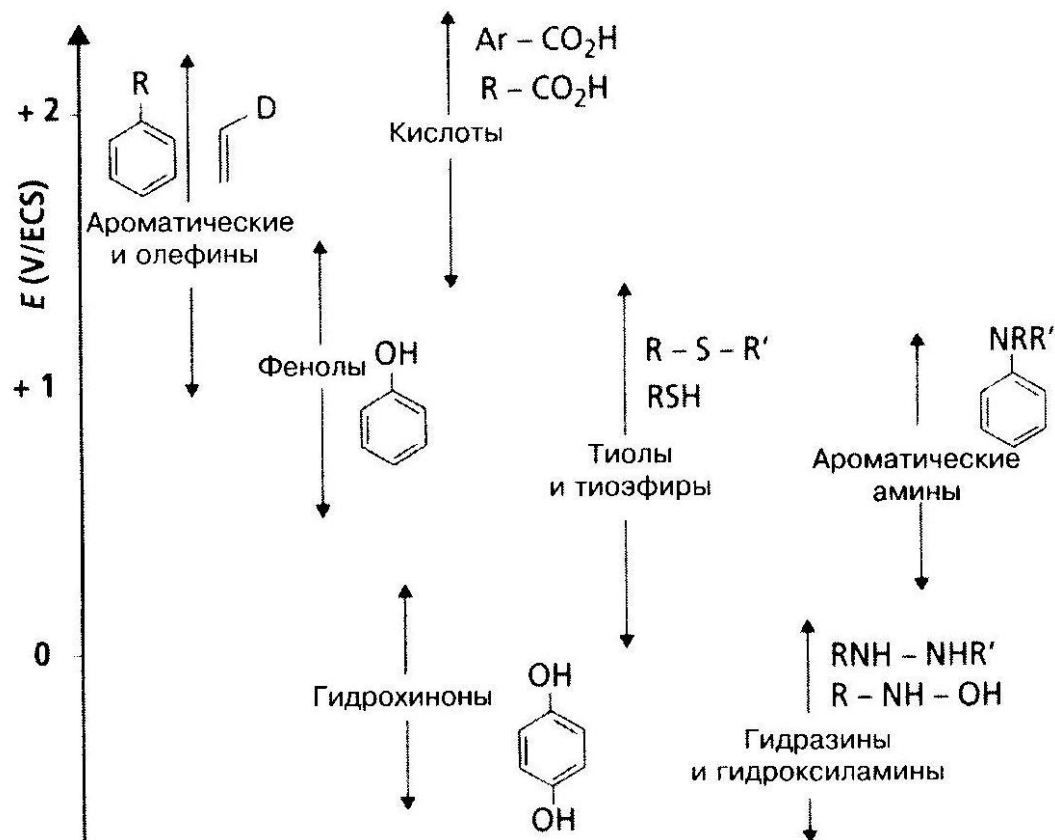
Поляризационная кривая стадии разряда - ионизации

Кривая i - η симметрична относительно начала координат. При отклонениях α от 0,5 нарушается симметричность i - η кривой. Поскольку в широком интервале потенциалов зависимость тока от перенапряжения носит экспоненциальный характер, поляризационную кривую часто изображают в полулогарифмических координатах, что позволяет сразу определить коэффициенты Тафеля и вычислить ток обмена i_0 и α .



Органическая электрохимия

- Участниками электрохимической реакции могут быть также органические вещества. В ходе реакции электронного переноса на органическую молекулу обычно образуются ион-радикалы.

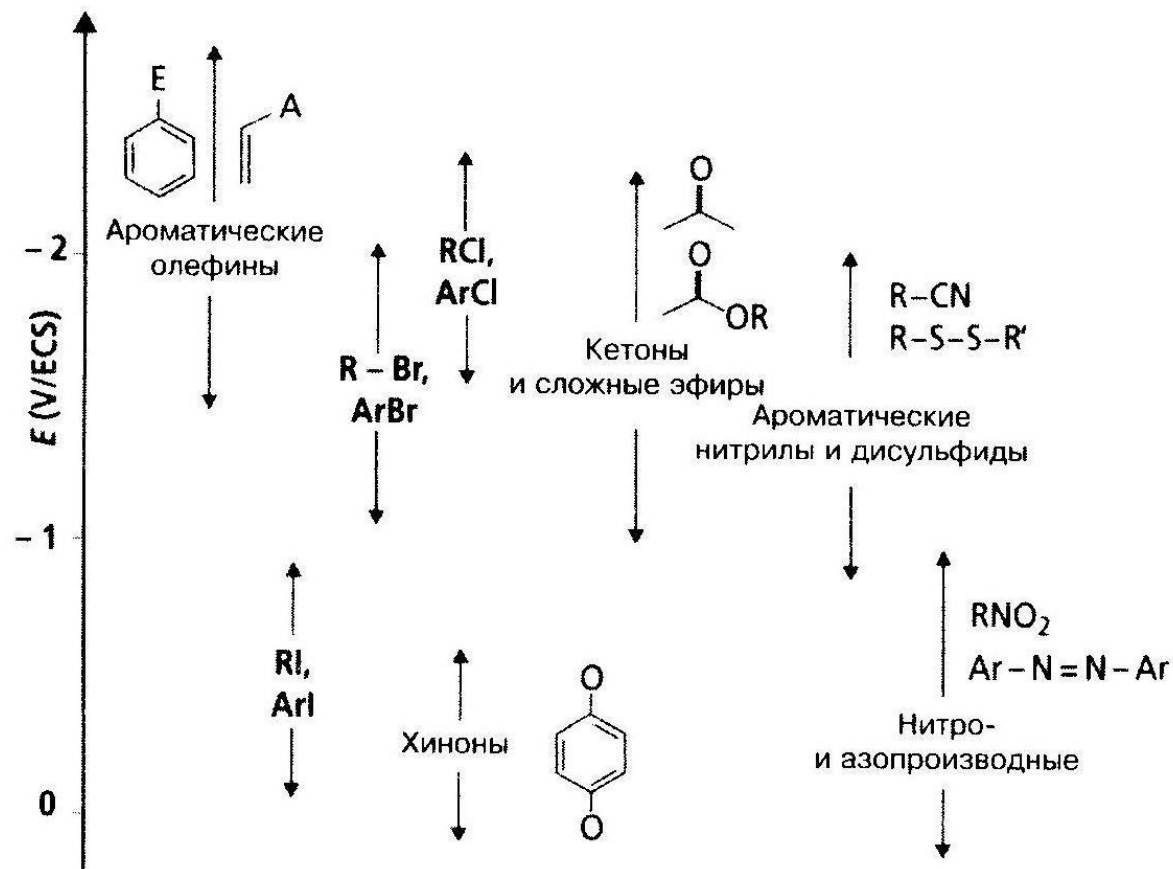


Диапазоны потенциалов окисления различных органических функциональных групп

Потенциалы приведены по насыщенному каломельному электроду

Органическая электрохимия

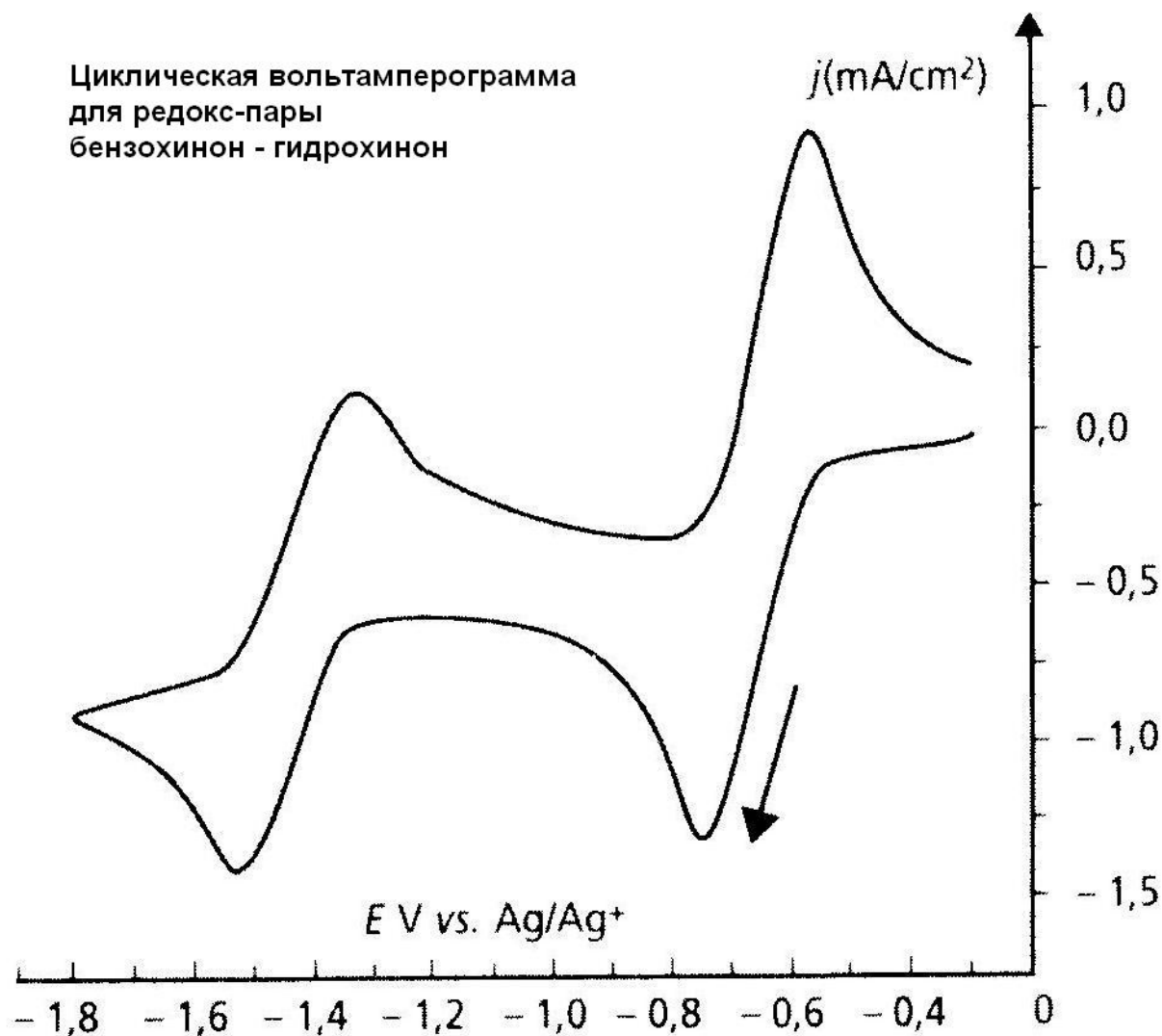
- В органической электрохимии имеется возможность избирательно восстанавливать или окислять функциональные группы выбором среды реакции и диапазона потенциалов.



Диапазоны потенциалов восстановления различных органических функциональных групп

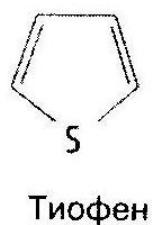
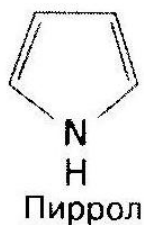
Примеры электрохимических реакций органических соединений

- На циклической вольтамперограмме пары хинон-гидрохинон хорошо видны две пары обратимых пиков: каждому катодному пику (восстановление) соответствует свой анодный пик (окисление). Пики разнесены на шкале потенциалов и свидетельствуют о ступенчатом механизме редокс-реакции: сначала переносится один электрон, затем второй электрон.



В качестве примера органического электросинтеза рассмотрим получение электропроводящих полимеров полипиррола и политиофена.

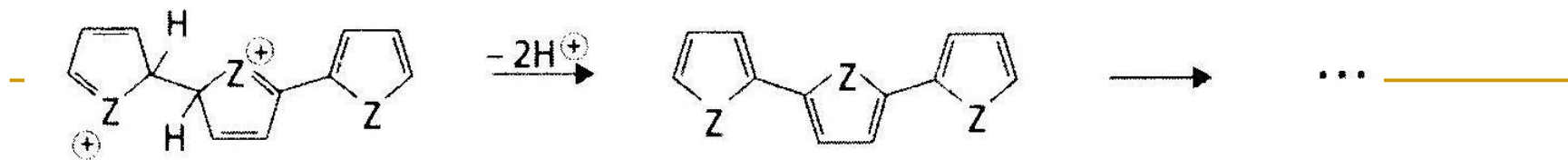
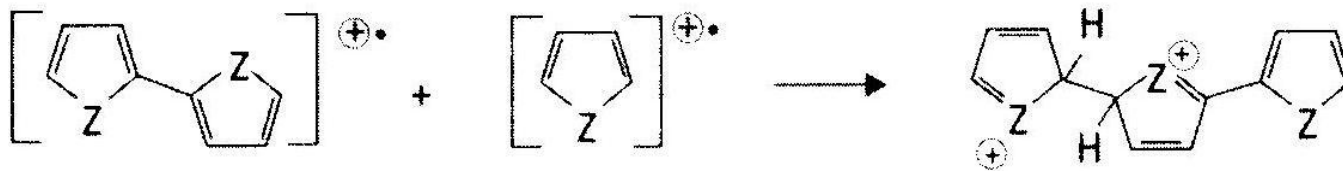
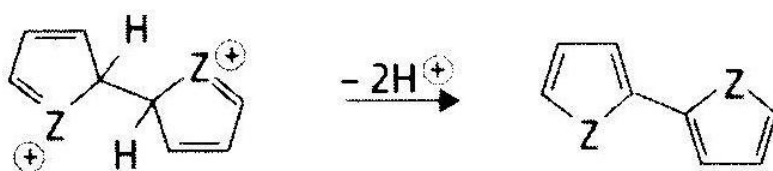
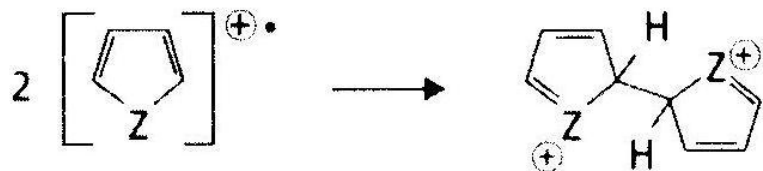
В начале 1980-х годов было обнаружено, что некоторые органические молекулы, такие как пиррол, тиофен или анилин, при электроокислении могут давать полимеры, особенностью которых были электроактивность между двумя редокс-состояниями и собственная электронная проводимость:





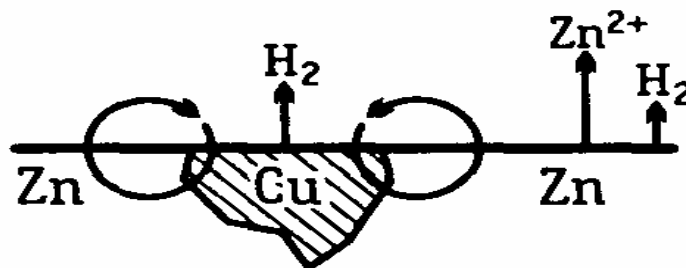
Механизм электрополимеризации
Z = N, S ...

et



Коррозия. Механизм электрохимической коррозии.

- **Коррозией** называют процесс самопроизвольного разрушения металлов при их контакте с окружающей средой. Коррозионные явления происходят при контакте металлов с растворами электролитов. Атмосферная коррозия также часто протекает в тонких пленках электролитов, которые возникают на поверхности металлов в результате адсорбции, конденсации или попадания воды и растворения в ней коррозионно-активных газов и солей (O_2 , CO_2 , NO_2 , $NaCl$ и др.). Поэтому коррозия часто оказывается электрохимическим процессом, состоящим из анодного окисления металла и катодного восстановления кислорода, ионов H^+ или другого окислителя.



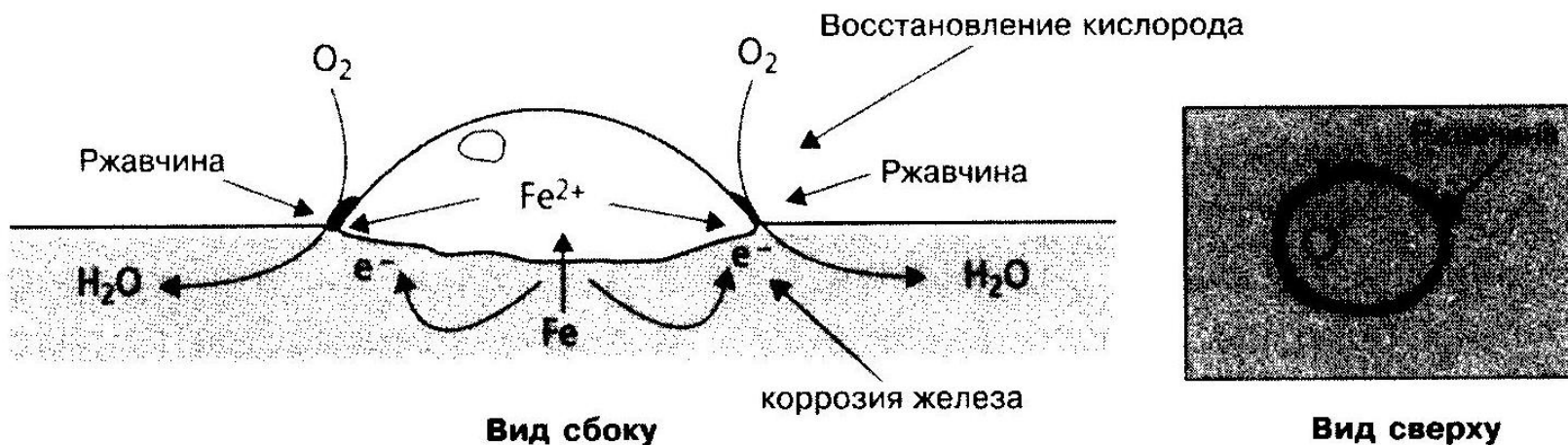
- Металлы часто содержат различного рода примеси, существенно ускоряющие коррозию. Основной металл и включение образуют микроскопический гальванический элемент – **локальный элемент**, и возникает локальный ток: внутри металла электроны переходят от Zn к Cu, в растворе обратное направление тока. Ускоряется растворение металла с более отрицательным стандартным электродным потенциалом (Zn в данном примере).

Различие между химической (равномерной) и электрохимической (неравномерной) коррозией

- Равномерная коррозия встречается скорее как исключение.

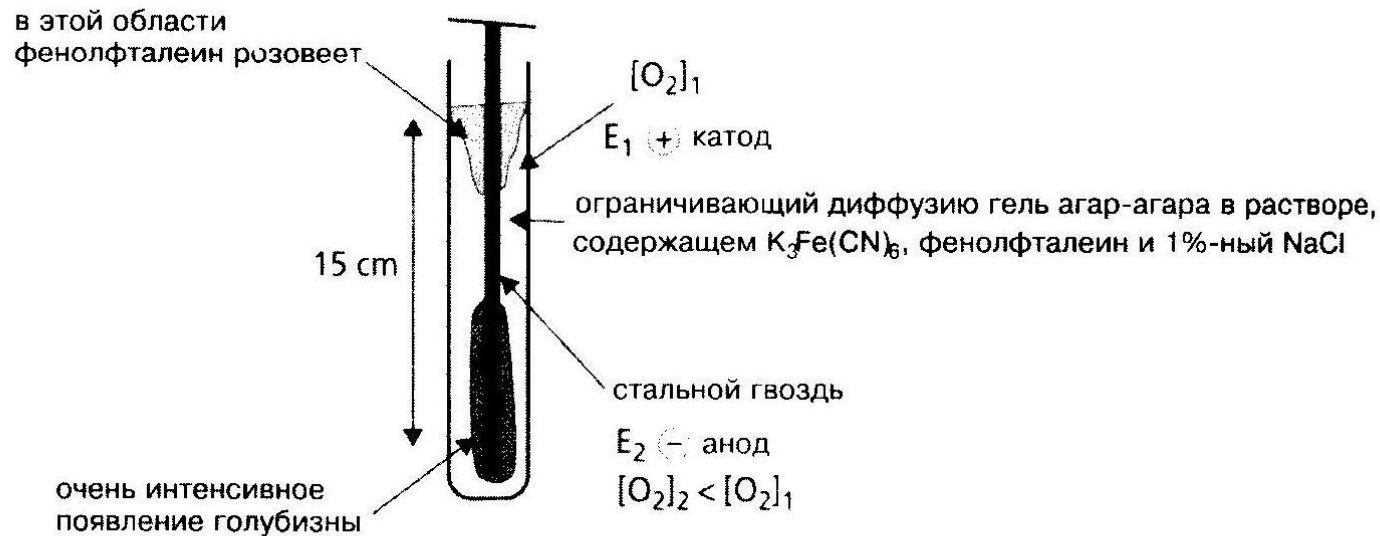


- **Эксперимент с каплей воды.** Коррозия (растворение Fe → Fe²⁺) происходит в обедненной кислородом центре капли. В обогащенной зоне электролита кислород восстанавливается до ионов OH⁻. Ионы Fe²⁺ диффундируют на периферию капли, окисляются кислородом и образуют ржавчину.



Рассмотрим гвоздь, погруженный в водный раствор (гель агар-агара + фенолфталеин + $K_3Fe(CN)_6$). В верхней части раствора концентрация растворенного кислорода выше, чем в нижней. В таком случае говорят, что имеет место дифференциальная аэрация. При постоянной температуре, равной $25\text{ }^\circ\text{C}$, градиент концентрации кислорода создает анод (внизу) и катод (вверху), так как:

$$E_1 > E_2 \quad \left(E_i = E_{O_2(g)/H_2O} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{(P_{O_2})^{1/2}}{P_{ref} [OH^-]^2} \right).$$



Элемент, образующийся в условиях дифференциальной аэрации или элемент Эванса

Методы защиты от коррозии

- Самый основной метод – создание непроводящего барьера между металлом и окружающей средой (нанесение изолирующих покрытий, окраска, ламинирование и др.).
- Повышение чистоты металла.
- Катодная поляризация металла (смещение его потенциала в отрицательную сторону). Катодную поляризацию можно создать от внешнего источника тока (катодная защита)
- Протекторная защита - соединение основного металла с более электроотрицательным металлом (жертвенным анодом, протектором). Для протекторной защиты часто используют цинк, магний или алюминий. Протектор постепенно растворяется, и его надо периодически заменять. Примером протекторной защиты служит также цинкование железных изделий.
- Использование ингибиторов - веществ, снижающих скорость анодного растворения металла, выделения водорода или скорости обоих процессов.
- Возможна и анодная защита металлов, переходящих в пассивное состояние (пассивация). Этому же служит покрытие благородными металлами.