

## Электрохимия

- **Лекция: Необратимые электродные процессы. Часть 1.**

## Законы Фарадея

**1й закон:**  $\Delta m = kq$  (при  $I = \text{const}$ :  $\Delta m = kIt$ ) (1),

где  $k$  – ЭХ эквивалент  $\equiv$  масса в-ва, прореагировавшая при прохождении 1 Кл электричества.

**2й закон:**  $\Delta m_1 / \Delta m_2 = M_{э1} / M_{э2} = q / F$  (2),

где  $F$  – число Фарадея  $\equiv$  количество электричества, необходимое для превращения 1 моль-экв. Вещества (96500 К/моль).  $F = \bar{e} N_A$

Можно переписать ур-е 2го з-на Фарадея т.о.:

$\Delta m_1 / M_{э1} = \Delta m_2 / M_{э2} = \Delta m / M_{э} = q / F$ , откуда  $\Delta m = M_{э} / F * q$  (3)

Сопоставляя уравнение 1 и 3, видим, что  $k = M_{э} / F$

**Объединенный з-н Фарадея:**  $\Delta m = kq = kIt = M_{э} / F * It = M / (nF) * It$  (4)

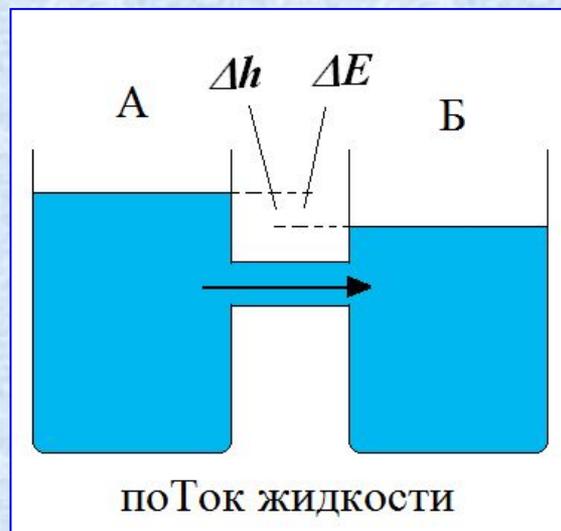
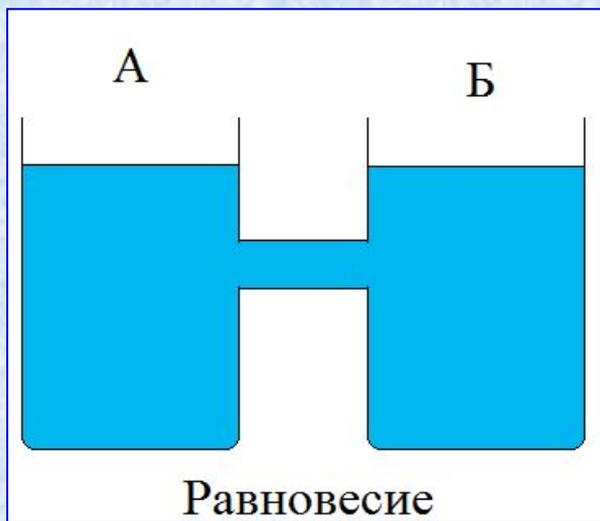
или  $N_{\text{моль-экв}} = q / F = It / F$  (4')

**Выход по току:**  $BT = q_i / \Sigma q_i * 100\%$  (5)

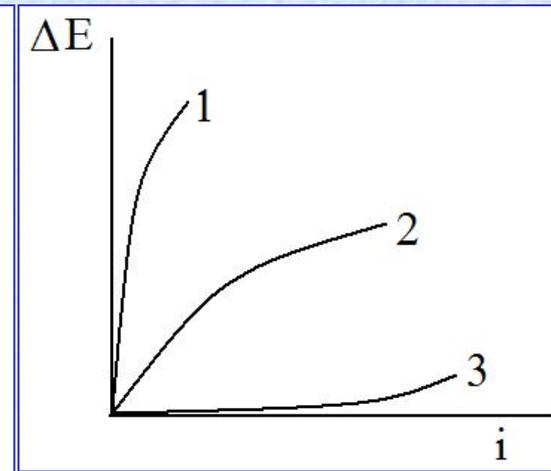
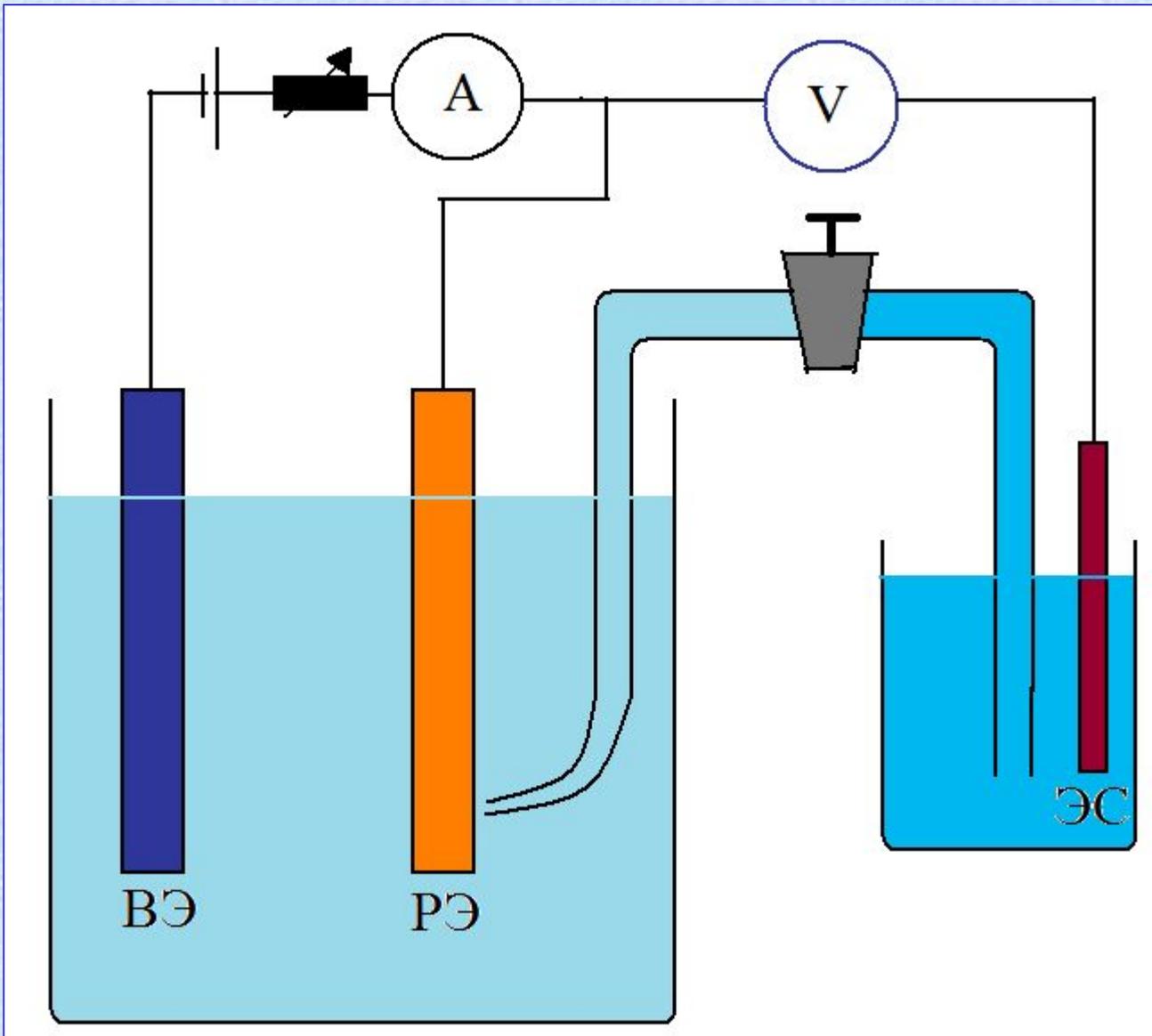
## Поиск взаимосвязи между скоростью ЭХ процесса и потенциалом электрода (точнее – отклонением потенциала от равновесного значения)

Поляризация электрода:  $\Delta E = E_i - E_p$  или  $E_i - E_{i=0}$   
 $\Delta E^k = E_i^k - E_p^k < 0$  и  $\Delta E^a = E_i^a - E_p^a > 0$

Поляризация электрода обусловлена конечной скоростью ЭХ процесса и является функцией плотности тока.







- 1 -  $i_{\phi} \rightarrow 0$   $i = i_3$   
идеально  
поляризуемый эл-д;
- 2 -  $i_{\phi} \neq 0$   $i_3 \neq 0$ ;
- 3 -  $i_3 \rightarrow 0$   $i = i_{\phi}$   
идеально  
неполяризуемый эл-д;

## Уравнения диффузионной кинетики

Поток диффузии:  $j_d = -D \frac{\partial C}{\partial x}$  (1), где  $D$  – коэф. диффузии.  
Ур-е (1) – 1й закон Фика.

Если все подводимое в-во вступает в ЭХ реакцию, то по 3-му Фарадея:  $i = -nF(j_d)_{x=0}$  (2). Подставив в (2) выражение для  $j_d$  из (1), получим:

$$i = -nFD \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (3) \text{ - 1е основное ур-е диффузионной кинетики.}$$

В усл-ях замедленного массопереноса *Причина поляризации* – изменение концентрации реагирующего в-ва у поверхности электрода, а не нарушение электродного равновесия. Поэтому уравнение Нернста для расчета электродного потенциала применимо (но в него подставляем не объемную  $C^0$  концентрацию реагирующего вещества, а поверхностную –  $C^S$ ):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C^S \quad (4) \quad (\text{для электрода 1го рода})$$

или

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}^S}{C_{Red}^S} \quad (4') \quad [ O_x + n\bar{e} \leftrightarrow Red ]$$

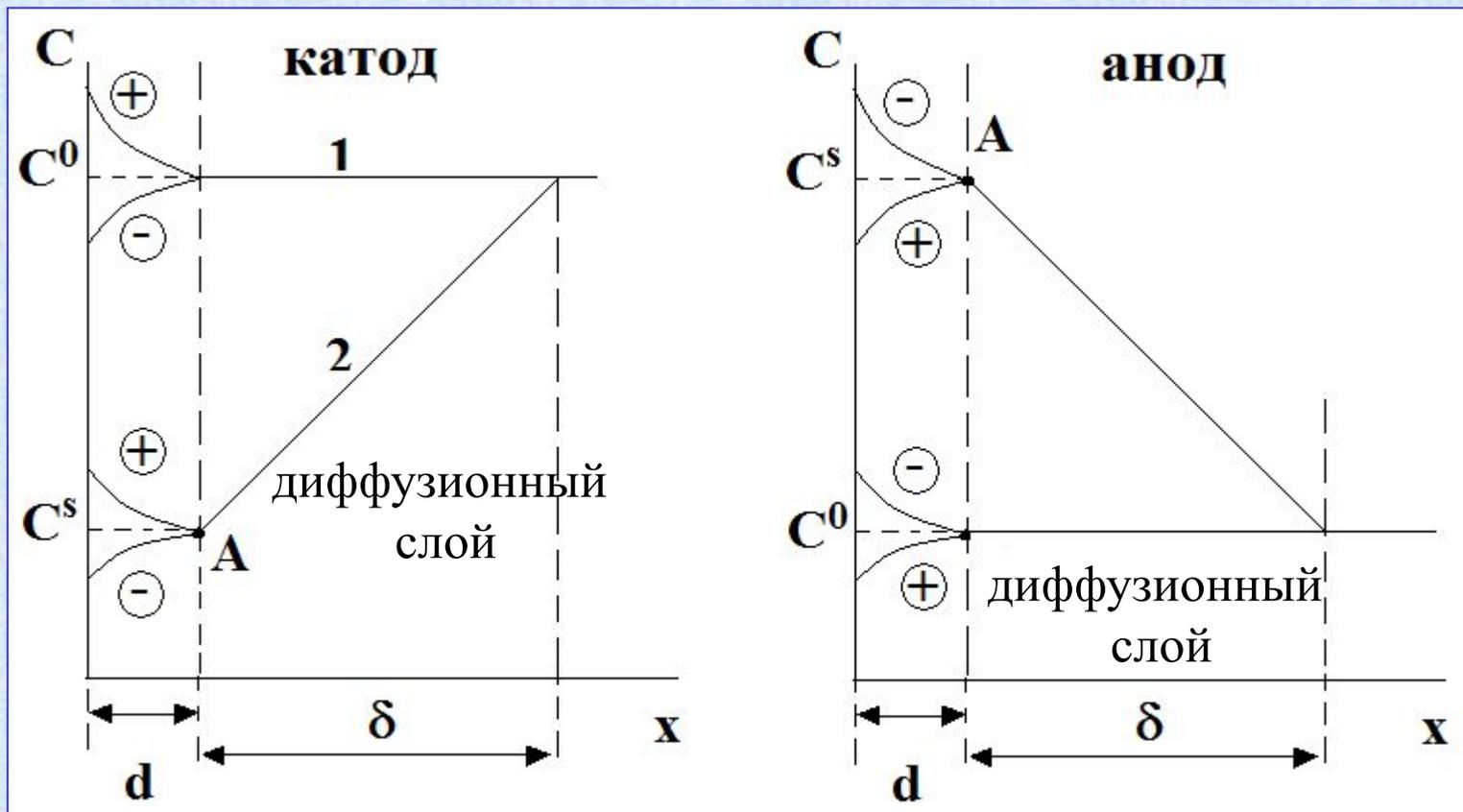
- второе основное ур-е диффузионной кинетики.

Для электрода первого рода поляризация

$$\begin{aligned} \Delta E = E_i - E_p &= \left( E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C^S \right) - \left( E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C^0 \right) = \\ &= \frac{RT}{nF} \ln \frac{C^S}{C^0} \quad (5) \quad (\text{концентрационная поляризация}) \end{aligned}$$

Рассмотрим, как зависит  $C^S$  от расстояния от поверхности электрода.

## Зависимость $C^s(x)$ :



1 – в отсутствие тока концентрация не зависит от  $x$  и равна  $C^0$ ;  
2 – при пропускании тока концентрация катионов у катода (на границе с диффузным слоем) падает (точка А). Возникает градиент концентрации.

Толщина  $\delta \sim 10^{-4} - 10^{-2}$  см, толщина ДЭС  $\sim 10^{-7} - 10^{-6}$  см.

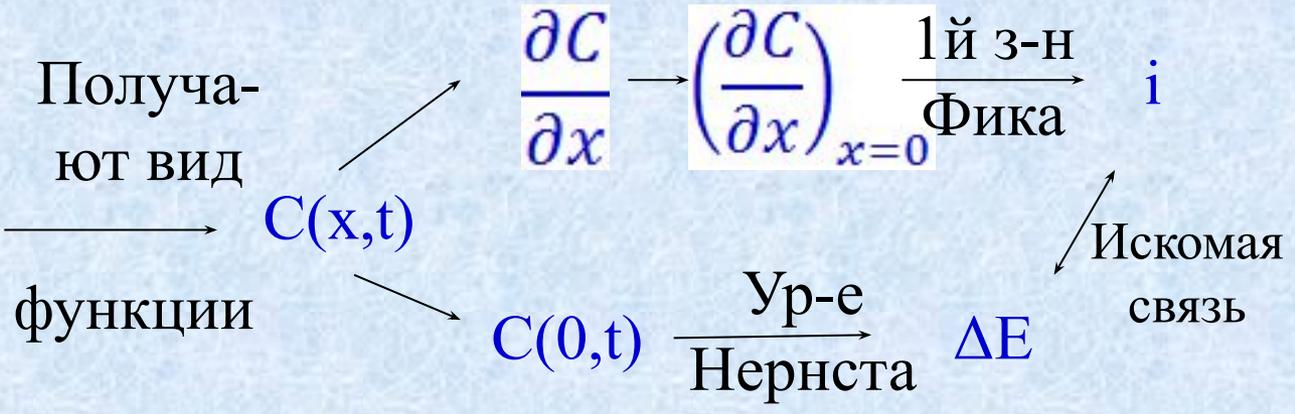
Чтобы найти зависимость  $C^s(x)$ , необходимо решить уравнение 2го з-на Фика:

( $\equiv$  3е основное уравнение диффузионной кинетики)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (6)$$

### Ход решения (путь расчета поляризационной характеристики $\Delta E = f(i)$ )

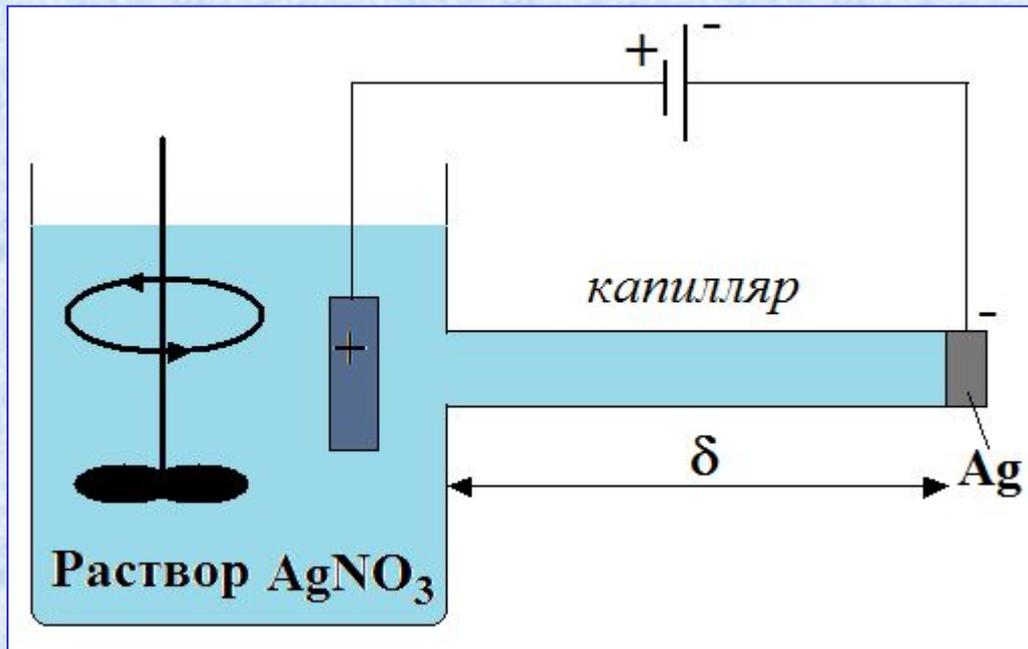
Задав начальные и конечные условия, решают ур-е 2го з-на Фика.



Решим задачу для простого случая, когда процесс электроосаждения  $M$  лимитируется диффузией ионов  $M^{z+}$  к поверхности электрода.

# Теория Нернста-Бруннера для твердого электрода

4 основных положения (допущения) теории – см. лекцию



Ячейка для реализации условий стационарной диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0$$

Согласно 2му 3-му

Фика 
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0$$

Значит 
$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \quad (1) \quad \text{и} \quad \frac{\partial C}{\partial x} = const = \frac{C^0 - C^s}{\delta} \quad (2)$$

Поскольку 
$$i = -nF(j_D)_{x=0} = -nFD \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}$$
, то подставив сюда (2) вместо  $\frac{\partial C}{\partial x}$ , получим.

$$i = nFD \frac{C^0 - C^S}{\delta} \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что  $i_{\text{кат}}$  может расти до некоторого предельного значения (при  $C^S \rightarrow 0$ ).

Предельный диффузионный ток:  $i_d = nFDC^0/\delta$  (4) .

При делении уравнения (3) на уравнение (4) (левую часть - на левую, правую - на правую) получим:

$$\frac{i}{i_d} = \frac{C^0 - C^S}{C^0} = 1 - \frac{C^S}{C^0}, \text{ откуда } \frac{C^S}{C^0} = 1 - \frac{i}{i_d} \quad (5).$$

Подставим правую часть уравнения (5) в уравнение Нернста вместо левой:

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C^S}{C^0} = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_d} \right) \quad (6)$$

Уравнение ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ КРИВОЙ В УСЛОВИЯХ ЗАМЕДЛЕННОЙ СТАЦИОНАРНОЙ ДИФФУЗИИ (6) можно преобразовать, возведя число  $e$  в степень, равную каждой части:

$$\exp(\Delta E) = \exp\left(\frac{RT}{nF}\right) \left(1 - \frac{i}{i_d}\right) \text{ или } \exp\left(\frac{nF}{RT} \Delta E\right) = \left(1 - \frac{i}{i_d}\right).$$

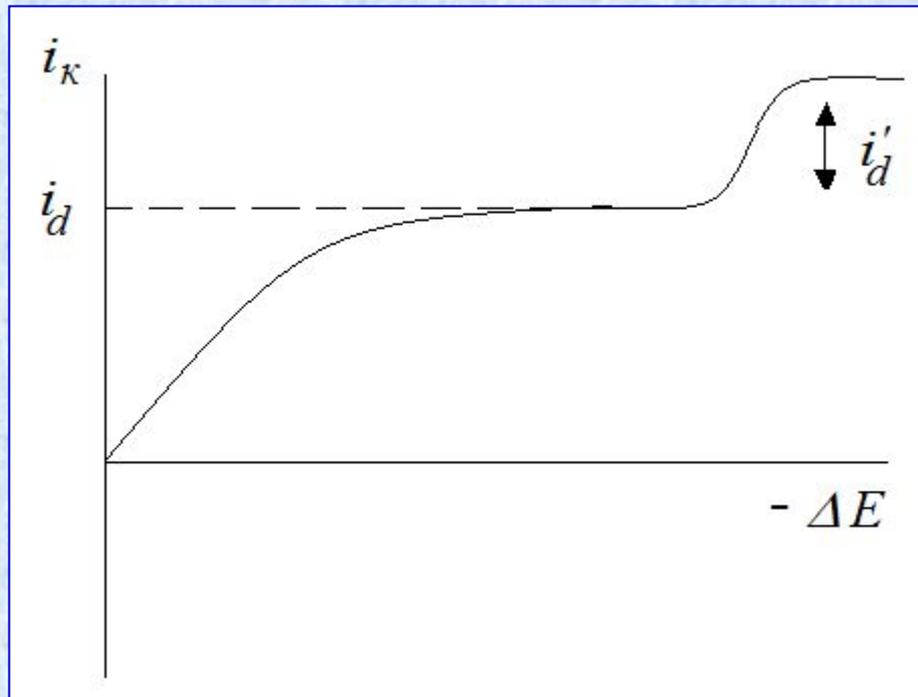
Выразив  $i$  как функцию  $\Delta E$ , получим:

$$i = i_d \left[1 - \exp\left(\frac{nF}{RT} \Delta E\right)\right] \quad (7)$$

Согласно (7) при  $\Delta E=0$   $i=0$ ; при большой отрицательной поляризации ( $\Delta E$ )  $i \rightarrow i_d$ ; при малой поляризации ( $|\Delta E| \ll RT/nF$ ) можно применить разложение экспоненты в ряд ( $\exp(+x) \approx 1 + x + x^2/2! + \dots$ ), ограничившись 2мя первыми членами ряда:

$$i = i_d \left[1 - 1 - \frac{nF}{RT} \Delta E\right] \quad \text{или} \quad i \approx -\frac{i_d nF}{RT} \Delta E \quad (8).$$

Вид поляризационной кривой  $i=f(\Delta E)$  соответствует уравнению (7):



При  $i=i_d$  согласно ур-ю (7)  $\Delta E = \ln 0 = -\infty$ . Однако на самом деле при увеличении  $|\Delta E|$  достигается потенциал, при котором начинается другая электрохимическая реакция.

**Уточнение для случая, когда катодный ток складывается из тока диффузии и тока миграции:**

$$i_k = i_{\text{диф}} + i_{\text{мигр}}, \text{ где } i_{\text{мигр}} = t_+ \cdot i. \text{ Тогда } i = it_+ + nFD \frac{C^0 - C^S}{\delta}$$

откуда:  $i = nFD \frac{C^0 - C^S}{(1 - t_+) \delta}$  (9) и, соответственно,

$$i_d = nFD \frac{C^0}{(1 - t_+) \delta} \quad (10).$$

Вид остальных формул и самой  $i=f(\Delta E)$  зависимости от этого не меняется.

**Поляризация при анодном процессе (растворимый анод,  $C^S > C^0$ ):**

$$i_d = nFD \frac{C^S - C^0}{(1 - t_+) \delta} \quad (11) \text{ (на аноде не должно быть предельного тока?)}$$

- ❖ В случае образования на аноде хорошо растворимой и хорошо диссоциирующей соли предельного тока нет.
- ❖ При образовании трудно растворимой соли может быть достигнуто  $PR_{\text{соли}} \rightarrow$  на аноде выпадет осадок, сопротивление возрастет, ток упадет (солевая пассивация) и на  $\Delta E - i$  кривой возникнет максимум.

## Анализ зависимости предельного тока от внешних факторов

1. Увеличение концентрации разряжающихся ионов приводит к **росту  $i_{np}$** .

$$i_d = nFD \frac{C^0}{(1 - t_+) \delta}$$

2. С ростом  $t$  °C увеличивается  $D$  и уменьшается  $\delta \rightarrow$  рост градиента концентрации.  **$i_{np}$  растет!**

3. Размешивание электролита тождественно росту  $D$  и уменьшению  $\delta$  (рост градиента концентрации).  **$i_{np}$  растет!**

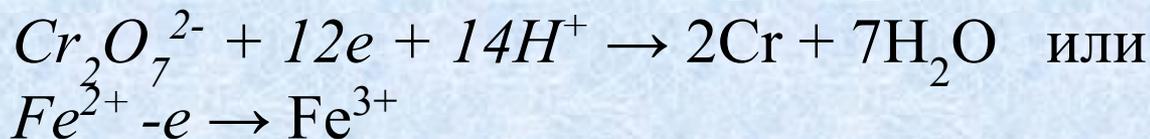
4. При добавлении индифферентного электролита его влияние зависит от природы разряжающейся частицы:

А) на катоде разряжаются катионы, на аноде окисляются анионы. → потоки диффузии и миграции направлены в одну сторону – к электроду:  $i = i_{\text{диф}} + i_{\text{мигр}}$

$$i_d = nFD \frac{C^0}{(1 - t_+) \delta}$$

При введении индифферентного электролита  $t_+$  уменьшается (все большую долю тока переносят катионы индифферентного электролита) → знаменатель увеличивается → **ток падает!**

Б) на катоде восстанавливаются анионы или на аноде окисляются катионы, например:



→ потоки диффузии и миграции направлены в разные стороны: диффузия подводит  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  к катоду, а миграция – отводит.

$$i = i_{\text{диф}} - i_{\text{мигр}} = i_{\text{диф}} - it_-$$

$$i_{\text{пр}} = \frac{i_{\text{диф}}}{1 + t_-} = nFD \frac{C^0}{(1 + t_-)\delta}$$

При избытке индифферентного электролита  $t_- \rightarrow 0$  и  
Поскольку  $\delta < \delta(1+t_-)$   $i_{\text{пр}}$  растет!

$$i_{\text{пр}} \approx nFD \frac{C^0}{\delta}$$

Недостатки и ограничения теории Нернста – Бруннера (см. лекции, литературу).