

## НЕРІВНОВАЖНІ ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ

Нерівноважна електрохімічна система, тобто система, в якій електрохімічні перетворення відбуваються в заданому напрямі із скінченною швидкістю, характеризується такими ознаками.

1. Швидкість електрохімічної реакції в анодному й катодному напрямках *неоднакова*.
2. Маса електрода, а також склад розчину поблизу нього виявляються зміненими порівняно із станом рівноваги.
3. Потенціал електрода під струмом у загальному випадку не дорівнює рівноважному електродному потенціалові, і його неможливо обчислити термодинамічно.
4. Напруга під струмом відрізняється від оборотної ЕРС. Напруга гальванічних елементів при цьому менша, а напруга на електрохімічній ванні більша, ніж ЕРС.

Отже, для нерівноважної електрохімічної системи повинен бути певний зв'язок між силою струму і швидкістю хімічного перетворення, що в ній відбувається, а також між силою струму і напругою під струмом, або потенціалами електродів, які входять до системи.

### ХІМІЧНА ДІЯ ЕЛЕКТРИЧНОГО СТРУМУ. ЗАКОНИ ФАРАДЕЯ.

Фарадей відкрив залежність між кількістю електрики, що проходить через електрохімічну систему, і кількістю речовин, що прореагували внаслідок проходження цієї електрики. Фарадей відобразив цю залежність у перших кількісних законах електрохімії, названих пізніше **законами Фарадея**.

За **першим законом Фарадея** встановлюється пряма пропорційність між кількістю електрики, що пройшла через систему, і кількістю речовини, що прореагувала. Математично цей закон виражається рівнянням

$$\Delta m = k_e I t = k_e q, \quad (1)$$

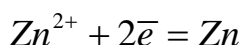
де  $\Delta m$  - кількість речовини, що прореагувала;  $k_e$  - деякий коефіцієнт пропорційності, який дорівнює кількості речовини, що прореагувала в результаті проходження одиниці кількості електрики, і який називається **електрохімічним еквівалентом**;  $q$  - кількість електрики, що дорівнює добутку сили струму на час.

Одиницею кількості електрики вважається кулон ( $1 \text{ Кл} = 1 \text{ А} \cdot \text{с}$ ). Якщо заряд електрона помножити на число Авогадро, то отримаємо кількість електрики, яка необхідна для виділення одного еквіваленту речовини. Ця кількість електрики називається **числом Фарадея** ( $1F = 9,649 \cdot 10^4 \text{ А} \cdot \text{с}$ ).

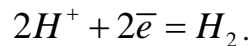
**Другий закон Фарадея** відображає зв'язок між кількістю речовини, що прореагувала, і її природою. За цим законом при сталій кількості електрики, що пройшла, маси речовин, які прореагували, відносяться між собою як їхні хімічні еквіваленти  $A$ :

$$\frac{\Delta m_1}{A_1} = \frac{\Delta m_2}{A_2} = \frac{\Delta m_3}{A_3} = \dots = \text{const}. \quad (2)$$

На практиці має місце наче б то відхилення від законів Фарадея. Наприклад, якщо пропускати струм через підкислений розчин сульфату цинку, то при проходженні  $1F$  електрики виділяється звичайно не 1 г-екв цинку, а приблизно 0,6г-екв. Це відбувається тому, що на катоді перебігають фактично дві реакції: осадження цинку



і утворення газоподібного водню



Якщо визначити кількість не тільки осадженого цинку, а й виділеного водню, то виявиться, що на цинк припадає 0,6 г-екв, а на водень 0,4г-екв, тобто сумарно 1 г-екв речовини. Щоб урахувати вплив паралельних і вторинних реакцій, введено поняття **виходу за струмом**  $B_C$ . Вихід за струмом визначає, яка частина тієї електрики, що пройшла, припадає на дану електродну реакцію

$$B_C = \frac{q_i}{\sum q_i}, \quad (3)$$

або а процентах

$$B_C = \frac{q_i}{\sum q_i} 100\%. \quad (4)$$

Часто вираз для виходу за струмом записують в іншій формі

$$B_C = \frac{q_{теор}}{q_{пр}} 100\%, \quad (5)$$

де  $q_{теор}$  і  $q_{пр}$  - кількість електрики, відповідно розрахована за законом Фарадея і використана фактично на електрохімічне перетворення даної кількості речовини.

### КІНЕТИКА ЕЛЕКТРОДНИХ ПРОЦЕСІВ

Проходження електричного струму через електрохімічну систему пов'язане не тільки з відповідними хімічними перетвореннями, а й із зміною її електричних характеристик, насамперед ЕРС та електродних потенціалів, порівняно з їхніми вихідними значеннями при відсутності струму. Сумарна зміна електродних потенціалів під струмом називається ЕРС поляризації  $E_p$ . Оскільки ЕРС поляризації є результативною величиною, що складається із змін електродних потенціалів, то насамперед треба вивчити залежність електродних потенціалів від сили струму. Це завдання розв'язує *кінетика електродних процесів*. Різниця між потенціалом електрода під струмом і його рівноважним потенціалом називається **електродною поляризацією**

$$\Delta E = E_I - E_P. \quad (6)$$

Потенціал електрода  $E_I$  і електродна поляризація  $\Delta E$  є функціями сили струму  $i$ , коли його нема, дорівнюють відповідно рівноважному потенціалові і нулю. При рівноважному потенціалі одні і ті самі частинки з однаковою швидкістю переходять з електрода в розчин і з розчину на електрод (якщо мова йде про металевий електрод першого роду). Стійкість такої динамічної рівноваги визначається інтенсивністю обміну, тобто густиною струму в двох протилежних напрямках:

$$\vec{j} = \vec{j} = j_0, \quad (7)$$

де  $j_0$  - **струм обміну** за іонами цинку за рівноважних умов.

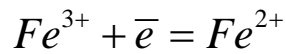
Вважають, що в основі залежностей  $E_l - I$  і  $\Delta E - I$  лежать кінетичні закономірності, характерні для даної електродної реакції. Тому вивчати особливості залежностей «потенціал – густина струму», які часто називаються **поляризаційними кривими**, необхідно для розуміння природи електродних реакцій. Будь-який електродний процес являє собою складну гетерогенну реакцію, що складається з ряду послідовних стадій. На деяких з них вона може перебігати двома або кількома паралельними шляхами. Електрохімічна кінетика з'ясовує механізм електрохімічного процесу, кількість і послідовність його стадій, природу кожної з них, їхні абсолютні і відносні швидкості, знаходить стадію, що визначає швидкість усього процесу, яку часто називають **сповільненою стадією**. Електрохімічна кінетика встановлює залежність швидкості хімічного процесу і швидкості його стадій від складу іонопровідного середовища, від температури, тиску, від каталітичних властивостей межі поділу, від часу з моменту її початку та від деяких інших факторів, що визначають кінетику як електрохімічних, так і хімічних процесів. Проте електрохімічна кінетика враховує і фактори, типові тільки для неї, насамперед, це потенціал електрода. Крім потенціалу, на хід електрохімічної реакції впливає заряд електрода. Отже, кінетика електрохімічних процесів є функцією більшого числа параметрів, ніж кінетика хімічних реакцій, тому електрохімічні реакції можна тонше і повніше регулювати.

Виникнення електродної поляризації пов'язане безпосередньо з тією стадією, яка визначає швидкість усього процесу, тобто є найбільш сповільненою стадією. Природа й число стадій кожної електрохімічної реакції залежать від її особливостей. Наприклад, при електровідновленні іонів  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$  першою стадією процесу буде доставлення іонів  $Fe^{3+}$  до поверхні електрода. Під час контакту з електродом іон заліза  $Fe^{3+}$  дістає електрон. В результаті цього акту розрядження утворюється іон  $Fe^{2+}$  і одночасно перебудовується гідратна оболонка. Утворений іон повинен бути відведений від поверхні електрода, щоб звільнити місце для розрядження наступних іонів  $Fe^{3+}$ . Окислення іонів  $Fe^{2+}$  проходить через ті самі стадії, але в зворотному порядку. Під сумарною електродною реакцією розуміється весь процес перетворення вихідних речовин у кінцеві продукти під дією електричного струму. Під **поляризацією електрода** розуміють зміщення потенціалу під дією струму від його рівноважного або компромісного значення. Катодна поляризація завжди негативна, анодна – завжди позитивна. Сповільненість тієї чи іншої стадії є безпосередньою причиною поляризації електрода. Якщо відома природа сповільненої стадії, тобто зрозуміла причина, що зумовлює появу поляризації, то замість терміну поляризація краще вживати термін **електродна перенапруга**. У загальному випадку зміщення потенціалу електрода під струмом від рівноважного значення є результатом накладання всіх видів перенапруги. Проте можна знайти такі електродні процеси і створити такі умови, за яких переважне значення матиме якийсь один вид перенапруги.

Гальмування на стадіях транспортування й суто хімічного перетворення приводять до зміни концентрації учасників електродної реакції поблизу електрода. В результаті цього змінюється рівноважний потенціал електрода і з'являється **концентраційна поляризація**. З цього витікає, що концентраційна поляризація поділяється на дифузійну перенапругу і реакційну (хімічну) перенапругу. **Дифузійною перенапругою  $\eta_d$**  називається відхилення потенціалу електрода під струмом від його рівноважного значення, зумовлене сповільненістю стадії транспортування учасників електродної реакції. При накладанні струму склад розчину поблизу електрода почне змінюватись, і після досягнення стаціонарного стану активності учасників електродної реакції в шарі розчину, що прилягає до електрода, набудуть нових сталих значень  $a'$ . Новий стаціонарний потенціал при нових значеннях активності можна оцінити за рівнянням Нернста. Різниця нового потенціалу під струмом і вихідного рівноважного потенціалу при вихідних значеннях активності  $a$ , і дасть величину дифузійної перенапруги

$$\eta_D = \frac{RT}{nF} \sum v_i \ln \frac{a'_i}{a_i}. \quad (8)$$

Наприклад, для реакції



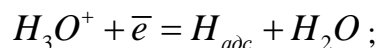
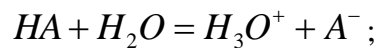
вираз для дифузійної перенапруги буде мати вигляд

$$\eta_D = \frac{RT}{F} \sum \ln \frac{a'_{Fe^{3+}} a_{Fe^{2+}}}{a'_{Fe^{2+}} a_{Fe^{3+}}}. \quad (9)$$

Доставляння вихідних речовин до поверхні електрода та їх вилучення із зони електродної реакції, коли немає проміжного хімічного перетворення, здійснюється трьома шляхами: міграцією, молекулярною дифузією й конвекцією. **Міграція** – це пересування іонів під дією градієнта електричного поля, що виникає в електроліті під час проходження струму. **Молекулярна дифузія** – це переміщення частинок під дією градієнта хімічного потенціалу.

**Конвективна дифузія** – перенос частинок розчиненої речовини разом з потоком рухомої рідини.

Якщо всі стадії електродного процесу відбуваються з меншим гальмуванням, ніж суто хімічна стадія, то всі зміни потенціалу електрода під струмом можна пов'язати з **реакційною перенапругою**. Наведемо один з прикладів електродних процесів, що складаються із суто хімічних стадій. Він відповідає виділенню водню з розчину слабкої кислоти НА:



Виділення водню з молекули НА потребує значної енергії активації, значно більшої, ніж розрядження гідроксонієвого іона. Акту розрядження передуює стадія дисоціації кислоти. Ця стадія в розчині (гомогенний процес)

відбувається в безпосередній близькості від поверхні електрода. За актом переносу заряду йде ще одна хімічна стадія – рекомбінація адатомів водню в молекулу, яка відбувається на поверхні електрода й каталізується ним більшою чи меншою мірою. Ця реакція є гетерогенним процесом.

Відхилення потенціалу електрода під струмом від рівноважного значення, яке зумовлене утрудненнями, пов'язаними із зародженням і розвитком нової фази в умовах електролізу, називається **фазовою перенапругою**. Електрохімічні процеси дуже часто приводять до утворення нових фаз, при цьому утворення нової фази, на відміну від звичайних фазових перетворень, не обов'язково повинно супроводжуватись зниженням енергетичного рівня, тобто процес може відбуватися і в напрямі збільшення енергії системи, яка постачається у формі електричної енергії. Напрямо переходу в цьому випадку визначається не стільки температурою і тиском, скільки величиною й знаком електродного потенціалу. Якщо сповільненою стадією електрохімічного процесу є утворення нової фази, а всі інші стадії відбуваються з великою швидкістю й можуть розглядатися як оборотні, то фазова перенапруга  $\eta_\phi$  знаходиться як

$$\eta_{\phi} = E_j - E . \quad (10)$$

При катодному виділенні металів, як правило, утворюються полікристалічні осади, тобто осади, що складаються з великої кількості зв'язаних між собою дрібних кристалів (або зерен) з гранями різних символів, що ускладнює картину процесу. Одне з таких ускладнень пов'язане з тим, що грані різних символів зростають з неоднаковою швидкістю, і характер осаду змінюється в процесі електролізу. Тому для характеристики катодних осадів поряд з кристалографічною структурою використовуються й такі поняття як *структура росту, текстура і характер осаду*.

Під структурою роста розуміють мікро- й макроформи осаду, яких він набирає в процесі розвитку. Найзвичайніші форми росту – пірамідальна, шарувата, а також рост у формі спіралі, вусів і дендритів. Під текстурою розуміється переважна орієнтація граней певних індексів зерен полікристалічного осаду відносно якої-небудь осі (найчастіше – перпендикуляр до поверхні катода). Поняття характер осаду об'єднує ряд таких ознак як монокристалічність або полікристалічність, розміри окремих кристалів або лінійні розміри зерен, і використовується для якісного опису осаду. **Фазова поляризація** загальному випадку складається з трьох видів фазової перенапруги: перенапруги, пов'язаної із сповільненістю утворення тривимірних зародків, перенапруги, спричиненої сповільненим утворенням двовимірних зародків, перенапруги, зумовленої сповільненістю поверхневої дифузії.

До будь-якого електродного процесу обов'язково входить одна чи кілька стадій, на яких частинки або приєднують до себе електрони (акт відновлення), або втрачають їх (акт окислення). Якщо електрохімічний акт обмежує швидкість усього електродного процесу, то спостережуване зміщення потенціалу під струмом називається **перенапругою переносу заряду**. Придбання або втрата частинкою заряду завжди супроводжується перебудовою її структури і зміною її природи. Чим глибше ці зміни, тим більше повинна бути енергія активації і тим нижче швидкість власне електрохімічної стадії, тобто тим імовірніше, що саме вона визначає швидкість усього електродного процесу й зумовлює появу перенапруги, яка надалі називатиметься **електрохімічною перенапругою**. При суто електрохімічній перенапрузі, коли саме нею зумовлене все зміщення потенціалу від оборотного значення під час проходження струму, усі інші стадії вважаються оборотними або практично оборотними

$$\Delta E = E_j - E = \eta_E . \quad (11)$$

Швидкість електрохімічної реакції

$$Ox + n_i F = Red \quad (12)$$

в одиницях густини струму в прямому і зворотному напрямках можна описати загальними кінетичними рівняннями

$$\vec{j} = nFk_1 c_{Ox} ; \quad (13)$$

$$\vec{j} = nFk_2 c_{Red} . \quad (14)$$

На відміну від звичайних хімічних реакцій, константи швидкості  $k_1$  і  $k_2$  у прямому і зворотному напрямках є функціями потенціалу електрода. У стані рівноваги, тобто при оборотному потенціалі системи

$$\vec{j} = \vec{j} = nFk_1^0 c_{Ox} = nFk_2^0 c_{Red} = j_0, \quad (15)$$

де  $j_0$  - струм обміну;  $k_1^0$  і  $k_2^0$  - часткові значення констант швидкості у стані рівноваги. При зміщенні потенціалу електрода в той чи інший бік від його рівноважного значення до величини  $E_j$  реакція (12) відбуватиметься переважно в якомусь одному напрямі з швидкістю, що визначається рівнянням

$$j = \vec{j} - \bar{j} = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha nF\eta_E}{RT}\right) - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF\eta_E}{RT}\right] \right\}. \quad (16)$$

У цьому рівнянні  $\alpha$  - коефіцієнт розподілу, який характеризує частку енергії подвійного електричного шару, що діє на пряму реакцію, і має назву **коефіцієнт переносу**. З рівняння випливають такі важливі окремі випадки.

1. Потенціал електрода дорівнює його рівноважному значенню. Тоді  $\vec{j} = \bar{j}$ , і струм у будь-якому напрямі відсутній. З рівняння (16) можна отримати

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}}. \quad (17)$$

2. Система лише трохи відхиляється від стану рівноваги, перенапряга невелика й відповідає нерівності  $nF\eta < RT$ . У цьому випадку кожен експонент рівняння (16) можна розкласти в ряд і обмежитися лише першими двома членами. Тоді

$$j = -j_0 \frac{nF}{RT} \eta, \quad (18)$$

або

$$\eta = -\frac{RT}{nF} \frac{j}{j_0}. \quad (19)$$

Рівняння (18) і (19) указують на те, що в області малих перенапруг спостерігається лінійна залежність між перенапрягою і струмом. Величина  $\frac{RT}{nF} \frac{1}{j_0}$  є кінетичним аналогом опору у

формулі Ома й називається **поляризаційним опором при електрохімічній перенарузі**, тобто поляризаційним опором стадії переносу заряду через подвійний електричний шар:

$$R_e = \frac{RT}{nF} \frac{1}{j_0}. \quad (20)$$

3. Система істотно відхиляється від рівноваги, і через неї проходить значний струм. Якщо

$\vec{j} \gg \bar{j}$ , тобто відбувається анодний процес, і можна знехтувати другим доданком

$$j_a = j_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta_E}{RT}\right), \quad (21)$$

або

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln j_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln j_a. \quad (22)$$

Після введення позначень

$$-2,3 \frac{RT}{\alpha n F} \lg j_0 = a_a; \quad 2,3 \frac{RT}{\alpha n F} = b_a \quad (23)$$

Рівняння (22) переходить у формулу Тафеля для анодного процесу:

$$\eta = a_a + b_a \lg j_a. \quad (24)$$

Відповідно, якщо  $\bar{j} \ll \bar{j}$

$$\eta = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln j_0 - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln j_k. \quad (25)$$

Якщо ввести позначення

$$2,3 \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \lg j_0; \quad -2,3 \frac{RT}{(1-\alpha)nF} = b_k, \quad (26)$$

то рівняння (25) можна переписати:

$$\eta = a_k + b_k \lg j_k. \quad (27)$$

Це рівняння є формулою Тафеля для катодного процесу.

Рівняння Тафеля широко використовуються в електрохімії для вивчення особливостей перебігу електродних процесів як у фундаментальних, так і суто технологічних дослідженнях.

