



**Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»**



Фізична хімія

Лекція 6

КІНЕТИКА ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Лектор - проф. Сахненко М.Д.

Харків 2023

зміст

1. Поляризація і перенапруга
2. Загальні положення
3. Дифузійна перенапруга
4. Хімічна перенапруга
5. Електрохімічна перенапруга

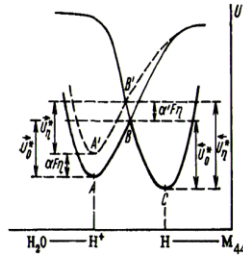
КІНЕТИКА ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ : ВСТУП

Розділ «Кінетика електрохімічних реакцій» є одним з базових розділів курсу фізичної хімії, являє собою підґрунтя таких навчальних дисциплін, як «Теоретична електрохімія», «Теоретичні основи хімії рідкісних розсіяних елементів» та ряду спеціальних дисциплін.

САХНЕНКО М.Д., АРТЕМЕНКО В.М.



КІНЕТИКА ЕЛЕКТРОДНИХ РЕАКЦІЙ



Кінетика електродних реакцій –
Найважливіший блок дисципліни,
Сукупність знань, а не перелік новацій,
Що з часом у небуття сплинуть.

Від Гальвані і Вольта – до Маркуса,
Від Планте – до покриттів з нанотрубками
Ми розглянемо проблеми з «реверсу й аверсу»,
Відзначимо внесок Фольмера й Фрумкіна...

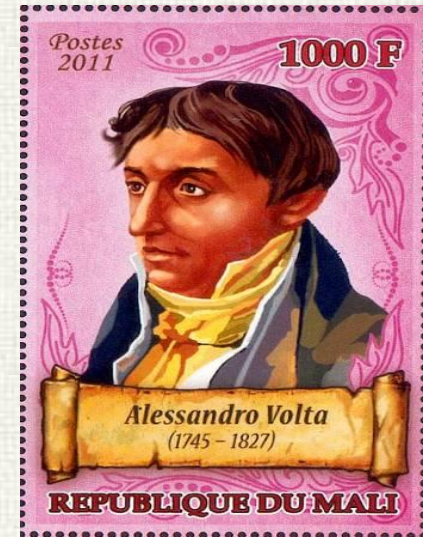
Розмаїття формул і краса залежностей,
Струнких теорій і гіпотез паріння –
Розкриє кінетика всю безмежність
Зусиль і здобутків, натхнення й творіння...

Початок історії

- Імовірно, найбільш значущою подією, яка наклала свій відбиток на подальший розвиток досліджень в галузі електрохімії, стала публікація італійським фізіологом і анатомом Луїджі Гальвані в 1791 році результатів досліджень з «тваринної електрики», що виникала при скороченні жаб'ячих м'язів в наслідок контакту з різномірними металами, та подальша дискусія з італійським фізиком Алессандро Вольта.



Луїджі Гальвані
1737 - 1798



Алессандро Вольта
1745 - 1827

ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ

- **1. Електродна поляризація і перенапряга електродної реакції**
- **Об'єктом досліджень** окремого розділу фізичної хімії, що носить назву «**Кінетика електрохімічних реакцій**», є закономірності процесів перетворень речовин або реакційно-активних частинок, що перебігають в електрохімічних системах під дією накладеного із зовні електричного струму або в результаті самодовільних процесів, цільовим продуктом яких є електрична енергія.
- Електрохімічні системи за відсутності електричного струму знаходяться в рівноважному стані, однією з кількісних характеристик якого є значення електродного потенціалу. Розрізняють рівноважний і квазірівноважний стани, яким відповідають і окремі значення потенціалу, а саме рівноважний та стаціонарний. Рівноважний стан означає, що швидкість прямої реакції (реакції відновлення) дорівнює швидкості зворотної реакції (реакції окиснення) і саме в цих умовах встановлюється **рівноважний потенціал E_p** , який розраховують за рівнянням Нернста

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}$$

- Стаціонарний стан має місце в в тому разі, коли за відсутності зовнішніх впливів на електроді перебігають декілька реакцій, але сумарна швидкість прямих також дорівнює швидкості зворотних, і потенціал, що встановився на електроді, називають **стаціонарним $E_j=0$** .
- Для того аби відбувалася катодна або анодна реакція, потенціал електрода необхідно зсунути від рівноважного значення відповідно у електронегативний або електропозитивний бік для подолання енергетичного бар'єру. Зсув потенціалу електрода під струмом (E_j) від рівноважного або стаціонарного значення називають **електродною поляризацією (ΔE)**
 - $\Delta E = E_j - E_{j=0}$.
- Крім терміну поляризація широко вживаним є поняття **перенапруги електродної реакції η** :
 - $\eta = E_j - E_p$,
- тобто зсуву потенціалу електрода під струмом від рівноважного значення, обумовлений гальмуванням окремої стадії сумарного електродного процесу.

■ 2. Стадійність електродних процесів

Гетерогенна електродна реакція складається з таких послідовних стадій:

- - транспортування учасників реакції до межі розділу електрод – електроліт;
- - хімічної стадії, що передує (перебігає після) стадії розряду;
- - електрохімічної стадії, на якій відбувається приєднання чи віддача електронів;
- - відведення розчинних продуктів реакції від електрода вглиб розчину, видалення газоподібних речовин або побудова кристалічної ґратки металу.

■ 3. Види перенапруги

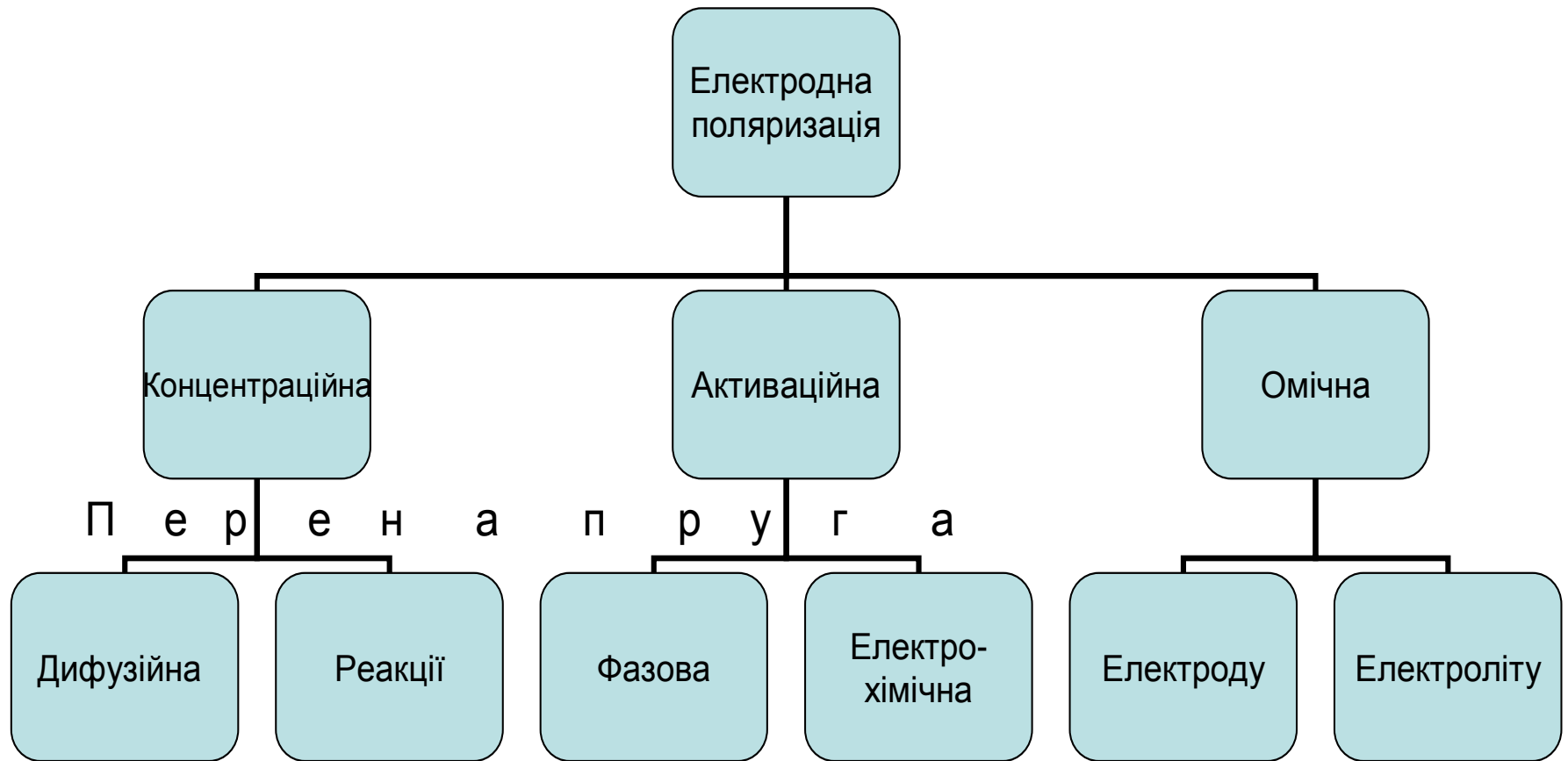
Залежно від природи сповільненої стадії виділяють такі види перенапруги:

- **дифузійну** η_d , що викликана сповільненістю дифузії на стадії транспортування учасників реакції до/від межі розділу електрод – електроліт;
- **хімічну (реакції)** η_p перенапругу, пов'язану з гальмуванням на стадії гомогенних або гетерогенних хімічних перетворень без переносу заряду;
- **електрохімічну (переносу заряду)** η_{ex} , зумовлену ускладненнями на стадії переходу електронів через міжфазову межу електрод – електроліт;
- **фазову (кристалізаційну)** η_ϕ , викликану сповільненістю стадії побудови (або руйнування) кристалічної ґратки.

В загальному випадку зсув потенціалу електрода під струмом від рівноважного значення є результатом накладання всіх видів перенапруги

$$\eta = \eta_d + \eta_p + \eta_{ex} + \eta_\phi.$$

КЛАСИФІКАЦІЯ СКЛАДОВИХ ЕЛЕКТРОДНОЇ ПОЛЯРИЗАЦІЇ



■ ДИФУЗІЙНА ПЕРЕНАПРУГА

Дифузійною перенапругою (η_d) називають відхилення потенціалу електрода під струмом E_j від його рівноважного значення E_p , зумовлене сповільненістю стадії транспортування учасників електродної реакції

$$\eta_d = E_j - E_p.$$

Якщо для електродної реакції



записати рівноважний потенціал як

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}$$

То

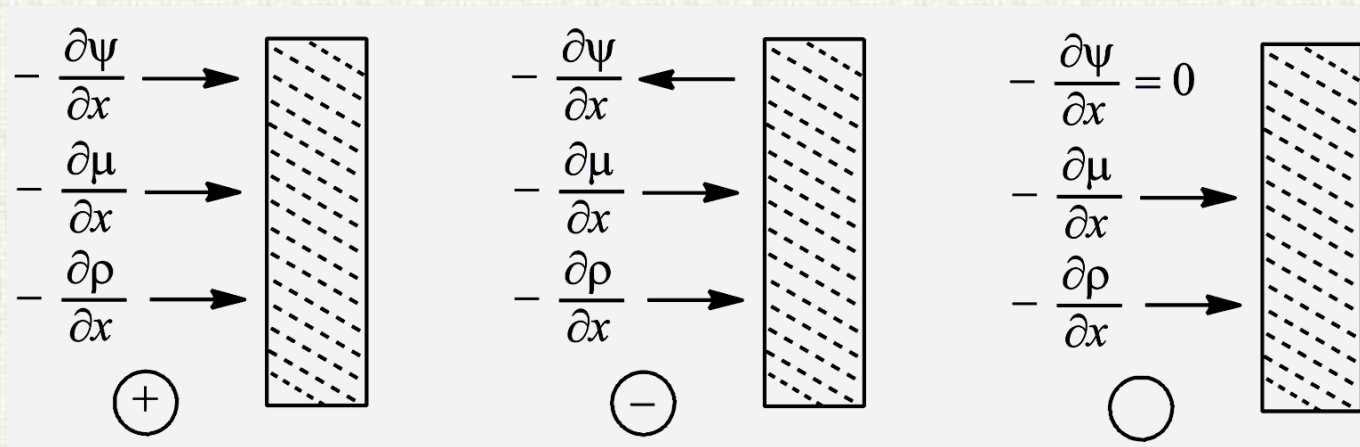
$$E_j = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}(j)}$$

$$\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}(j)}}{a_{M^{z+}}}$$

РУШІЙНІ СИЛИ

- **Міграція** – це переміщення заряджених частинок під дією градієнта електричного поля ($d\psi/dx$), що виникає в електроліті під час проходження електричного струму через електрохімічну систему. При надлишку стороннього електроліту (тобто електроліту, який не бере безпосередньої участі в електродній реакції) число переносу даного виду іонів може бути незначним і внеском міграції в загальний процес перенесення можна знехтувати.
- **Конвекція** – перенесення частинок разом з потоком рідини, що рухається. Вона буває або самодовільною внаслідок неоднакової густини розчину в окремих його частинах (природна конвекція), або штучною при перемішуванні або циркуляції розчину (примусова конвекція).
- **Дифузія** – це переміщення частинок під дією градієнта хімічного потенціалу ($d\mu/dx$), або наближено під дією градієнта концентрації (dc/dx), який виникає біля катода або анода в результаті перебігу електродної реакції.

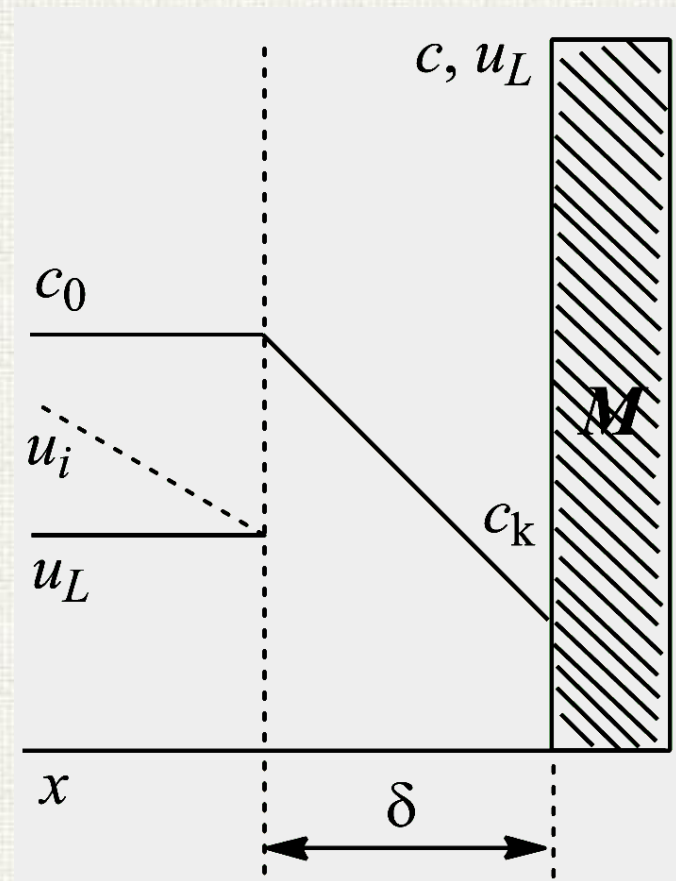
Схема транспортування частинок до поверхні катоду за відсутності в розчині стороннього електроліту



- *a* – катіони, *б* – аніони, *в* – незаряджені частинки

ДИФУЗІЙНА ПЕРЕНАПРУГА

- Вихідною гіпотезою теорії є припущення, що всі зміни складу електроліту під час перебігу катодного або анодного процесу зосереджуються у вузькому шарі розчину, який прилягає до електрода. Цей шар, що називають **дифузійним**, вважається нерухомим і його товщина позначається як " δ ".
- Катодний процес полягає у відновленні іонів M^{z+} , і їх концентрація біля катода зменшується від початкової c_0 (це відповідає складу в глибині розчину) до концентрації поблизу катода c_K , що призводить до появи градієнту концентрації $\frac{c_0 - c_K}{\delta}$



ДИФУЗІЙНА ПЕРЕНАПРУГА

- Утворення градієнтів концентрації викликає дифузію іонів $Mz+$ з глибини розчину до поверхні катода і від поверхні анода у глибину розчину. Дифузійний потік речовини описується рівнянням

$$J_d = -D \frac{dc}{dx}$$

Зв'язок між дифузійним потоком частинок речовини, що беруть участь в електродній реакції, і швидкістю цієї реакції в електричних одиницях пов'язані співвідношенням

$$j = zFJ_d,$$

З урахуванням $\frac{dc}{dx} = \frac{c_o - c_k}{\delta}$

рівняння для розрахунку густини дифузійного струму катодної реакції

$$j_K = zFD \frac{c_o - c_K}{\delta}$$

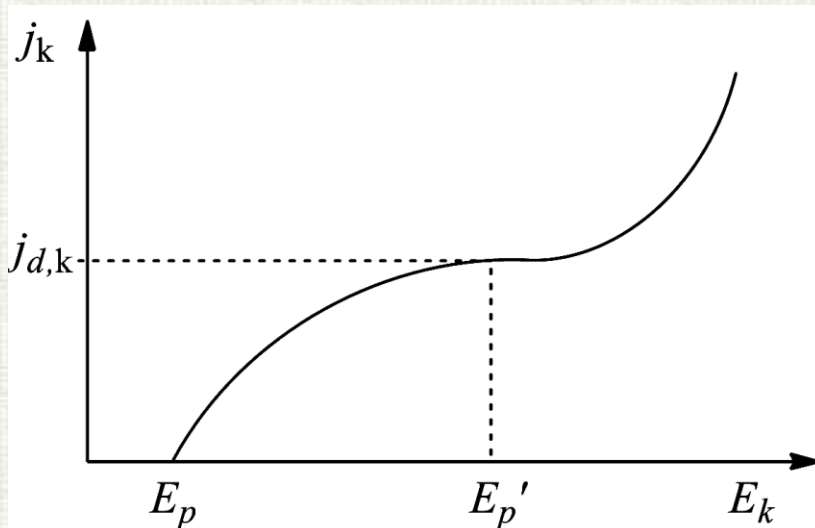
Гранична дифузійна густина струму

- Коли $c_K = 0$, швидкість катодного процесу набуває максимального значення. Подальше підвищення густина струму не можливе, тому густина струму при $c_K = 0$ має назву **граничної дифузійної густини струму катодної реакції $j_{d,K}$**

$$j_{d,K} = \frac{z F D c_0}{\delta}$$

із застосуванням якої можна визначити і дифузійну перенапругу катодної реакції

$$\eta_{d,K} = -\frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{c_K}{c_0}\right)$$



Катодна поляризаційна залежність

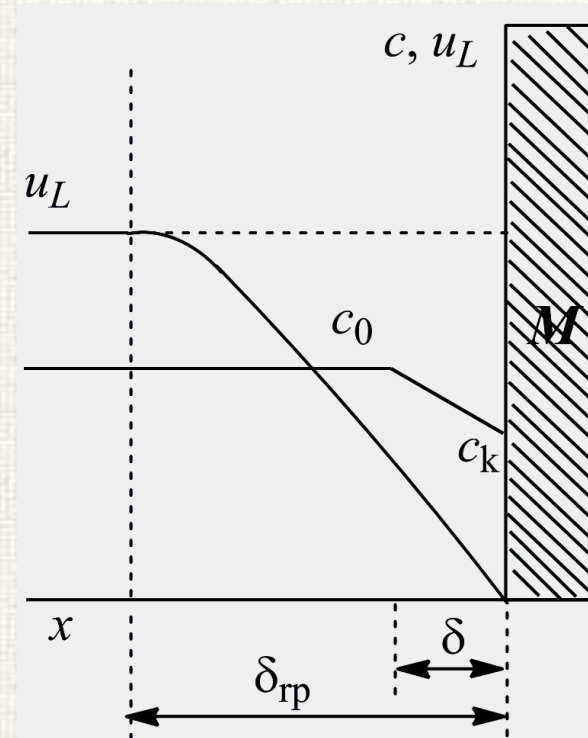
Урахування внеску інших складових транспортування електродноактивних частинок

- Одержати рівняння для обчислення граничної густини струму в умовах, коли транспортування електродноактивних частинок відбувається за рахунок дифузії та міграції можна за результатами аналізу складових швидкості електродної реакції. Так, загальна густина катодного струму складається з дифузійної j_d та міграційної j_m складових

$$j_K = j_d + j_m$$

і рівняння для розрахунку j_K має вигляд

$$j_K = \frac{zFD(c_0 - c_K)}{(1 - n_K)\delta}$$



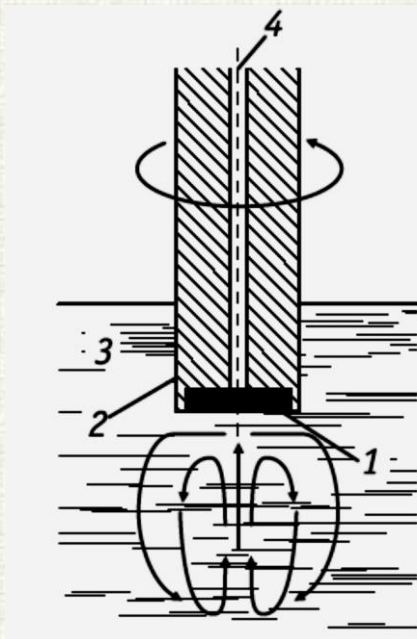
- Схема розподілу концентрації речовини c_i та швидкості руху рідини u_i біля поверхні катода з урахуванням конвективної дифузії (δ_{gr} - шар Прандтля)

Теорія конвективної дифузії

Окреме місце посідає **обертний дисковий електрод**.

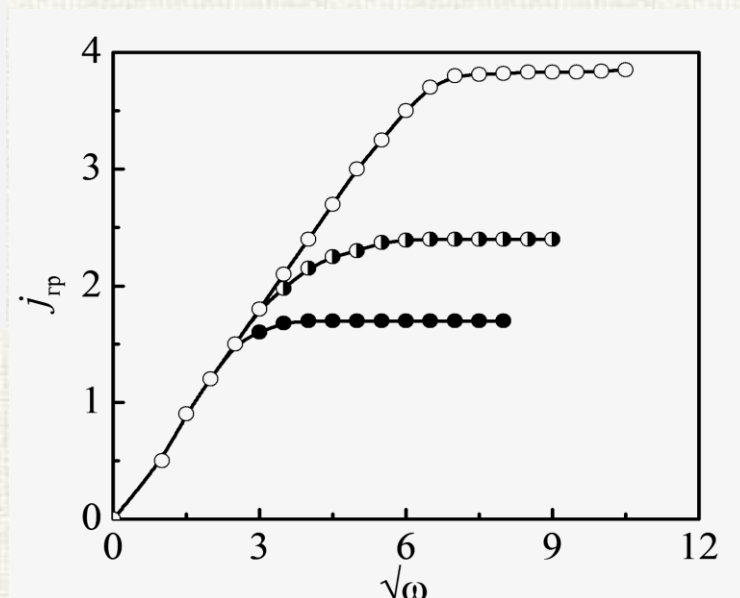
Теорія обертного дискового електрода була обґрунтована видатним радянським фізико-хіміком В.Г. Левичем в його фундаментальній праці «Физико-химическая гидродинамика», яка вийшла друком у 1952 році.

$$\delta = 1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}$$



Гранична густина струму на дисковому електроді :

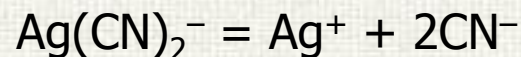
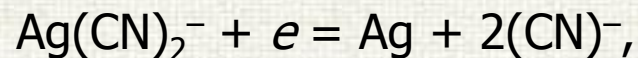
$$j_{\text{гр}} = 0,62 z F D^{2/3} \nu^{1/6} \omega^{1/2} \text{ сі.}$$



Залежність граничного струму від $\sqrt{\omega}$ при зміні дифузійного контролю на кінетичний

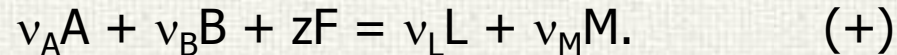
РЕАКЦІЙНА (ХІМІЧНА) ПЕРЕНАПРУГА

- Поява граничної густини струму також може бути викликана сповільненим перебігом хімічної стадії електродного процесу. Гальмування на цій стадії приводить до зсуву потенціалу катодного процесу в напрямку більш негативних, а анодного – більш позитивних значень електродного потенціалу, тобто до виникнення **хімічної або реакційної η_p** перенапруги. Якщо інші стадії електродного процесу відбуваються з меншими гальмуваннями, ніж хімічна стадія, то всю зміну потенціалу електрода під струмом (η_p) можна пов'язати з перенапругою реакції : $\eta_p = E_j - E_p$.
- Швидкість визначальною хімічна стадія може бути незалежно від того, яке місце відносно стадії перенесення заряду вона посідає – передусім чи відбувається після нього. Одним з прикладів може бути відновлення металів з комплексних електролітів - хімічна стадія полягає в частковій або повній дисоціації комплексного іону з утворенням частинок з меншим координаційним числом або простих іонів металу

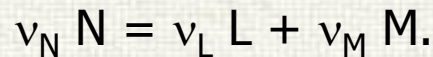
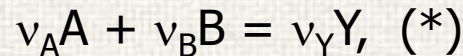


ХІМІЧНА ПЕРЕНАПРУГА

- Розглянемо гальмування хімічної реакції у випадку, коли на електроді перебігає реакція:



- Припустимо, що реакція відбувається стадійно з утворенням проміжних частинок речовини Y , яка надалі бере участь в електрохімічній стадії з подальшим хімічним перетворенням у продукти реакції :



- Припустимо, що в електродній реакції сповільненою є попередня хімічна стадія (*), тому перенапругу можна визначити як :

$$\eta_p = E_j - E_p = -\frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_Y^{v_Y}(j)}{a_Y^{v_Y}} \right)$$

ХІМІЧНА ПЕРЕНАПРУГА

- В умовах перебігу реакції (+) $j \neq 0$, тому рівновага порушується, потік речовини Y , спрямований до поверхні електрода, становитиме

- $$J_Y = [k_1 c_A - k_2 c_Y(j)] V_p$$

- де V_p – реакційний об'єм у поверхні електрода, в якому саме і перебігає попередня хімічна стадія (*). Реакційно активна речовина Y за межами V_p відсутня, тому її концентраційний профіль обмежений приелектродним шаром електроліту товщиною δ_p , який за аналогією з дифузійним, носить назву **реакційного шару**. Оскільки $V_p = \delta_p S$, де S – площа поверхні електрода, а співвідношення між струмом реакції I та потоком речовини складає $I = z F J$, при переході до електричних одиниць виміру швидкості реакції (*) маємо рівняння

$$I = zF [k_1 c_A - k_2 c_Y(j)] \delta_p S ,$$

$$\text{з урахуванням } \delta_p = \sqrt{k_2 D}$$

ХІМІЧНА ПЕРЕНАПРУГА

- Таким чином, катодна густина струму за умови сповільненої хімічної реакції матиме вигляд :

- $$j_k = z F D^{1/2} k_2^{-1/2} [k_1 c_A - k_2 c_Y(j)]$$

За умови $c_Y^{v_Y}(j)=0$ досягається **гранична густина струму хімічної реакції**

З отриманого рівняння видно, що гранична густина струму хімічної реакції залежить від таких чинників: концентрації іонів, що розряджаються, і температури. Температура розчину впливає на значення констант швидкості

прямої та зворотної хімічних реакцій та коефіцієнт дифузії. На відміну від уповільненої стадії дифузії на граничну густина струму хімічної реакції перемішування розчину не впливає, і за цим критерієм можна розрізнити граничну дифузійну густина струму і граничну густина струму хімічної реакції,

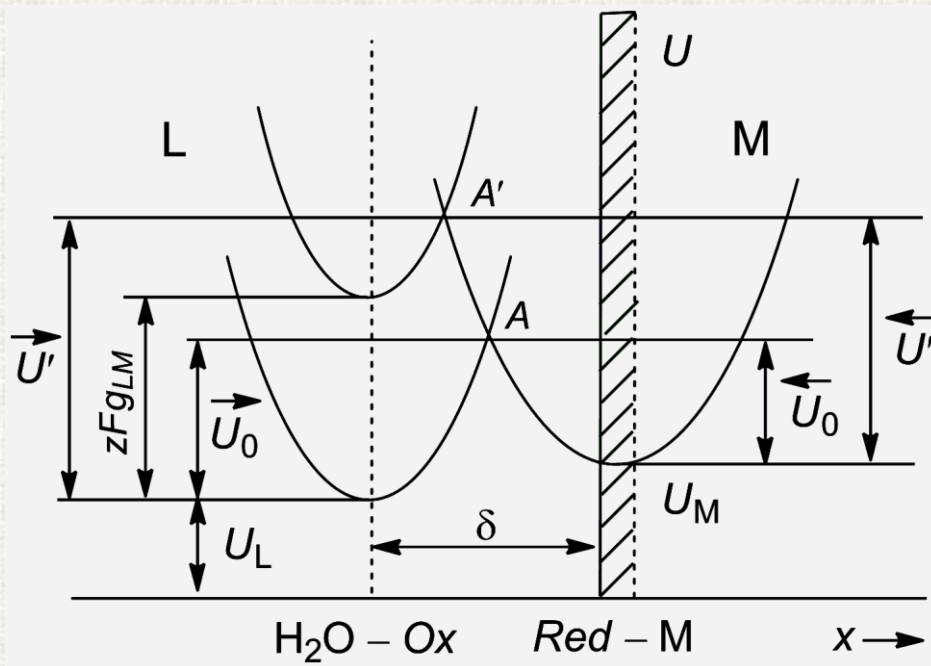
які мають місце відповідно при уповільненні стадій транспортування та стадії суто хімічних перетворень.

Підсумкове рівняння для визначення перенапруги хімічної реакції має вигляд

$$\eta_p = -\frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_p} \right)$$

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПЕРЕНАПРУГА

- Якщо стадія переносу заряду обмежує швидкість усього електродного процесу, то спостережуваний зсув потенціалу під струмом називають **електрохімічною перенапругою**. Припустимо, що актові розряду відповідає рівняння загального вигляду $Ox + zF = Red$, то потенціальна діаграма для стадії переносу заряду цієї реакції відбиває енергетичний стан реакційно-активної частинки в розчині і кінцевий стан після завершення стадії перенесення заряду та вплив електродного потенціалу на геометрію електронних термів



Потенціальна діаграма
реакції $Ox + zF = Red$

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПЕРЕНАПРУГА

- 1. Швидкість прямої і зворотної реакцій можна надати рівняннями типу $\vec{V} = k c_{Ox}$
- 2. Оскільки в реакції бере участь лише частина реактантів, енергія яких не нижча за енергію активації реакції, то цей момент можна врахувати із застосуванням співвідношення між об'ємною концентрацією та кількістю реакційно-здатних частинок, яке підпорядковується статистиці Больцмана, тобто шляхом доповнення рівнянь експоненціальними множниками:

$$\vec{V} = \vec{k} c_{Ox} \exp\{-\vec{U}_0 / RT\};$$

або при переході до електричних одиниць :

$$\vec{J} = zF \vec{k} c_{Ox} \exp\{-\vec{U}_0 / RT\}.$$

- 3. Для електрохімічних реакцій необхідно врахувати той факт, що енергія електричного поля розподіляється між двома реакціями, а коефіцієнт розподілу α , значення якого знаходиться в межах між 0 та 1, характеризує частку енергії подвійного електричного шару, що діє на пряму реакцію і носить назву **коефіцієнта переносу**

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПЕРЕНАПРУГА

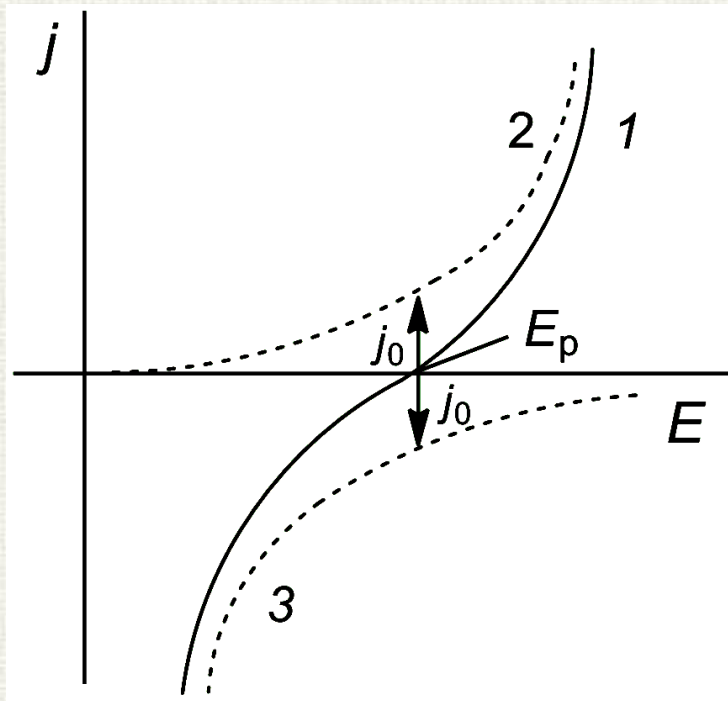
- Припустивши, що на пряму реакцію припадає частка енергії α , а на зворотну $(1 - \alpha)$, можна написати рівняння для швидкостей прямої і зворотної реакцій при наявності стрибка потенціалу $g_{L/M}$:
- $\vec{j} = zF k_{ox} \exp \{ - \vec{U}_0 / RT \} \exp \{ - \alpha zF g_{L/M} / RT \}$;
- $g_{L/M}$ експериментально не визначається, але його можна пов'язати зі значенням потенціалу електрода E_j і об'єднавши константи матимемо :
$$\vec{j} = zF k_1 c_{Ox} \exp \{ - \alpha zF E_j / RT \}$$

В умовах рівноваги швидкості прямої і зворотної реакцій однакові, і можна отримати важливий кінетичний параметр – j_0 , який одержав назву **густина струму обміну**, з застосуванням якого отримаємо рівняння для визначення густини струму електродної реакції :

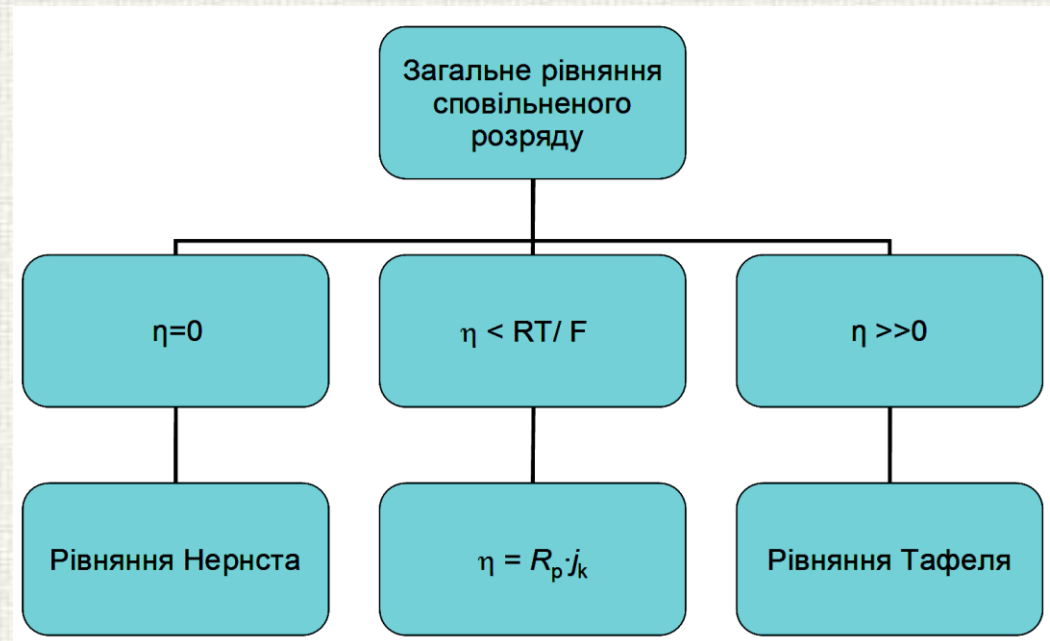
$$j = j_0 \{ \exp(- \alpha zF \eta / RT) - \exp[(1 - \alpha) zF \eta / RT] \},$$

рівняння носить назву **загального рівняння електрохімічної кінетики** або **рівняння сповільненого розряду**

Аналіз рівняння сповільненого розряду



Сумарна (1) та парціальні (2, 3) поляризаційні залежності для реакції розряду – іонізації зі сповільненою стадією перенесення заряду



Розв'язки рівняння Ердей-Груза і Фольмера для окремих ділянок поляризаційної залежності