

Лекция 20

Электрохимическая термодинамика и кинетика

План лекции

1. Уравнение Нернста для Ox /Red систем.
2. Металлические и газовые электроды.
3. Кинетика электродных процессов.

Уравнение Нернста для Ox /Red систем

(Расчет потенциала для нестандартных состояний).

В общем случае для потенциалопределяющей реакции: $Ox + ne \rightleftharpoons Red$:

$$E_{Ox/Red}^p = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль·К;

n – число электронов, принимающих участие в реакции

F – число Фарадея, ≈ 96500 Кл/моль (96484 Кл);

T – температура, К.

При расчетах обычно принимают $a_i \approx c_i$.

Уравнение Нернста для металлических электродов:

Потенциалопределяющая реакция: $M_{(p-p)}^{n+} + ne \rightleftharpoons M_{(т)}$.

$$E_{M^{n+}/M}^p = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad ; \quad a_M = \text{const} = 1$$

Для $T = 298$ К и переходя к десятичному логарифму:

$$E_{M^{n+}/M}^p = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}}$$

Уравнение Нернста для водородного электрода

Потенциалопределяющая реакция: $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$

$$E_{H^+/H_2}^p = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{p_{H_2}}$$

Т.к. $E_{H^+/H_2}^0 = 0$, $pH = -\lg a_{H^+}$, для $T = 298$ К имеем:

$$E_{H^+/H_2}^p = -0,0295 \cdot \lg \bar{p}_{H_2} - 0,059 pH$$

$$\text{Если } \bar{p}_{H_2} = 1 \Rightarrow E_{H^+/H_2}^p = -0,059 pH$$

Уравнение Нернста для кислородного электрода .

Потенциалопределяющая реакция:



$$E_{O_2/OH^-}^p = 1,23 + 0,0147 \cdot \lg p_{O_2} - 0,059 \cdot pH$$

Т.к. $E_{O_2/OH^-}^o = 0,401$ В , $T = 298$ К, $pH = 14 - pOH = 14 + \lg a_{OH^-}$

$$E_{O_2/OH^-}^p = E_{O_2/OH^-}^o + \frac{RT}{4F} \ln \frac{\bar{p}_{O_2} \cdot a_{H_2O}^2}{a_{OH^-}^4}$$

Если $\bar{p}_{O_2} = 1 \Rightarrow$

$$E_{O_2/OH^-}^p = 1,23 - 0,059 \cdot pH$$

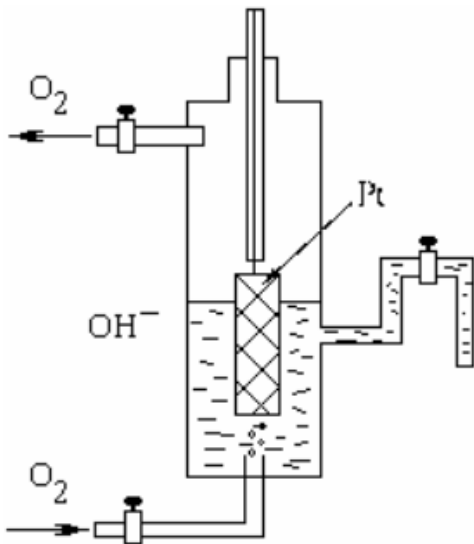
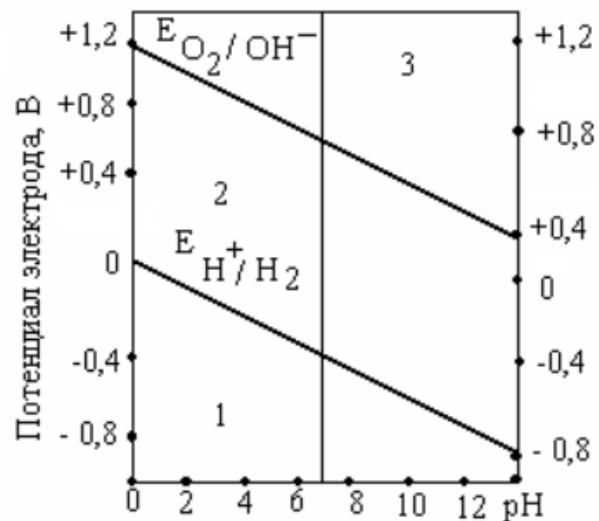


Схема кислородного электрода



Зависимость потенциала водородного и кислородного электродов от pH (диаграмма Пурбэ)

Кинетика электродных процессов

Поляризация ΔE - отклонение потенциала электрода под током от его равновесного значения

$$\Delta E = E^i - E^p$$

$$\Delta E_A = E_A^i - E_A^p \quad \text{- анодная поляризация}$$

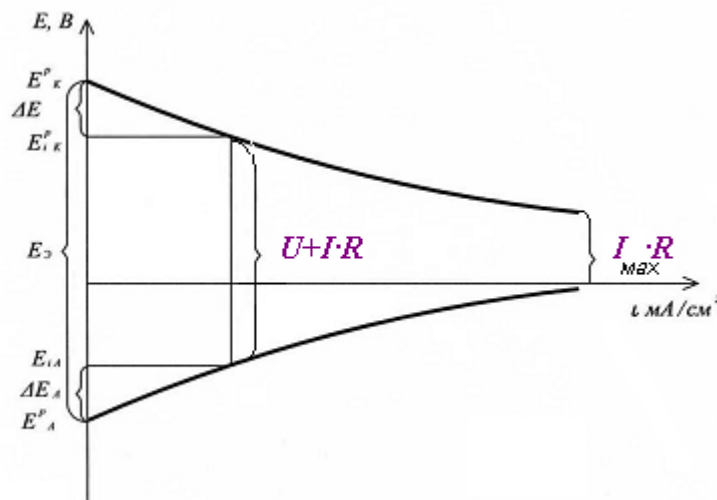
$$\Delta E_K = E_K^i - E_K^p \quad \text{- катодная поляризация}$$

Из закона Фарадея \Rightarrow ток (I) пропорционален количеству вещества, прореагировавшему на электродах в единицу времени:

$$\frac{m}{M \cdot t} = \frac{I}{nF}$$

Плотность тока $i = I/S$ пропорциональна количеству вещества, прореагировавшему на электродах в единицу времени на единице поверхности, т.е. **скорости электрохимической реакции**.

Строят график зависимости $E = f(i)$ – **поляризационные кривые**



При прохождении электрического тока:

E анода \Rightarrow более положительным, $\Rightarrow \Delta E_A > 0$

E катода \Rightarrow более отрицательным $\Rightarrow \Delta E_K < 0$

Для получения **большого** тока (то есть большей скорости) \Rightarrow большее отклонение от равновесного значения \Rightarrow большее значение поляризации

Чем $\uparrow \Delta E \Rightarrow \uparrow I \Rightarrow \uparrow$ скорость.

Напряжение на электродах в работающем ГЭ:

$$U = E_0 - I(r_1 + r_2) - |\Delta E_K| - \Delta E_A$$

U – напряжение ГЭ; E_0 – ЭДС ГЭ;
 $I(r_1 + r_2)$ - омическое падение напряжения;
 r_1 - сопротивление в проводниках с электронной проводимостью (проводники первого рода) - мало;
 r_2 - сопротивление в электролите (проводник второго рода).

С ростом I и ΔE напряжение U - уменьшается.

Цель \Rightarrow увеличение U при сохранении $I \Rightarrow$ для этого необходимо:

- 1) увеличивать ЭДС;
- 2) снижать поляризацию;
- 3) снижать омические потери, для чего:

увеличить i , уменьшить r_1 и r_2 – за счет увеличения S (площади поверхности электродов), расстояния между электродами l , использовать добавки увеличивающие электропроводность и снижающие удельное сопротивление электролита ρ :

$$i = I/S; \quad r = \rho l/S$$

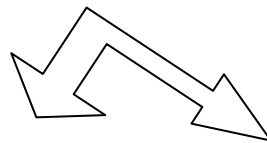
Природа поляризации

Обязательные стадии гетерогенной электрохимической реакции:

- стадии массопереноса (подвод реагентов к поверхности электрода, отвод продуктов реакции от электрода);
- стадия переноса электронов через границу раздела.

Скорость всей реакции лимитируется (определяется) самой медленной стадией (лимитирующей).

ПОЛЯРИЗАЦИЯ



Концентрационная:

возникает вследствие *замедленной стадии массопереноса* (потенциал электрода определяется поверхностной концентрацией)

Электрохимическая:

обусловлена *замедленностью собственно электрохимической реакции*

Концентрационная поляризация $\Delta E_{\text{конц}}$:

(разряд ионов металлов, восстановление молекулярного кислорода, анодное окисление металлов, окисление ионов галогенов)

$$\Delta E_{\text{конц}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_s}{a_v} \approx \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_s}{c_v}$$

a_s, a_v – активности ионов у поверхности электрода (S) и в объеме раствора (V)
 Если концентрация подводимого к поверхности реагента c_s (и активности a_s) падают до нуля (то есть все частицы быстро разряжаются), наблюдается **предельный диффузионный ток**:

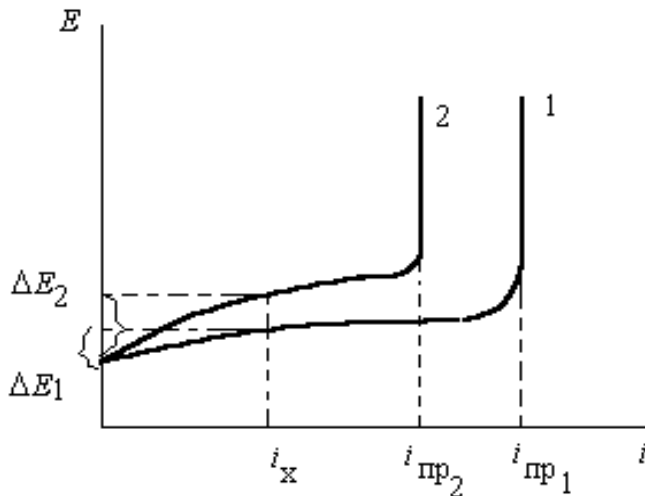
$$\Delta E_{\text{конц}} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{\text{пред}}}\right) \quad i_{\text{пред}} = nFc_v D / \delta$$

D – коэффициент диффузии реагента

δ – толщина диффузного слоя (в котором концентрация реагента меняется от c_v до c_s)

Уменьшение $\Delta E_{\text{конц}}$:

- 1) $\uparrow D$ (увеличение T); 2) $\uparrow c_v$; 3) $\delta \downarrow$ (перемешивание)



Электрохимическая поляризация $\Delta E_{\text{эл/х}}$ (перенапряжение)
 (катодное восстановление H^+ , H_2O , молекулярного кислорода)

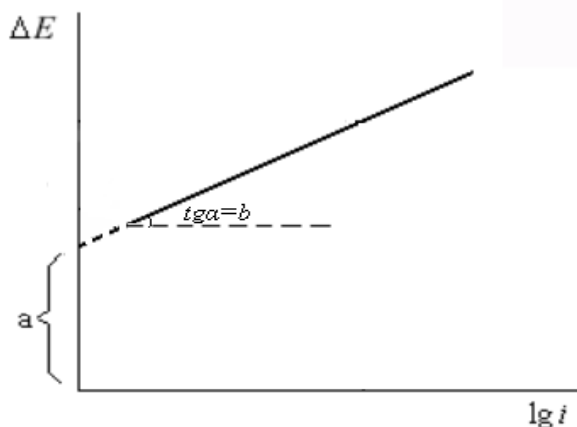
Уравнение Тафеля

$$\Delta E_{\text{эл/х}} = a + v \lg i$$

a, v – зависят от природы реакции, природы электродов, температуры

Константы в уравнении Тафеля (В) для реакции *катодного выделения водорода* на металлах при 298 К

Металл	Константы в растворах				Металл	Константы в растворах			
	кислотных		Щелочных			Кислотных		Щелочных	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
Pt	0,10	0,03	0,31	0,10	Ag	0,95	0,10	0,73	0,12
Pd	0,24	0,03	0,53	0,13	Sn	1,20	0,13	1,28	0,23
Co	0,62	0,14	0,60	0,14	Zn	1,24	0,12	1,20	0,12
Ni	0,63	0,10	0,65	0,10	Cd	1,40	0,18	1,05	0,16
Fe	0,70	0,12	0,76	0,11	Hg	1,41	0,11	1,54	0,11
Cu	0,86	0,12	0,96	0,12	Pb	1,56	0,11	1,36	0,25



Зависимость электрохимической поляризации электродов от $\lg i$

$\Delta E_{\text{эл/х}}$ уменьшается, если:

- 1) $\uparrow c_{\text{реагентов}}$
- 2) \uparrow температуру
- 3) использовать электроды-катализаторы
- 4) $\uparrow S_{\text{электродов}}$